



Analüüsitunnistus

ANALYSIS CERTIFICATE

Tunnistuse nr ja kuupäev: <i>Analysis Certificate No and Date:</i>	L1-012-16; 29.12.2016
Tellimuse nr ja kuupäev: <i>Order No and Date:</i>	1-055-16; 29.12.2016
Tellijä: <i>Customer:</i>	Eesti Kunstimuseum, A. Weizenbergi 34/Valge 1, 10127, Tallinn, Harjumaa, Eesti
Objekt: <i>Sample:</i>	Niguliste kiriku peaportaalist võetud värviproovid.
Töö sisu: <i>Content of the Work:</i>	Värviproovide keemilise koostise kindlakstegemine.
Kasutatud mõõtevahendid ja materjalid: <i>Instruments and materials used:</i>	ATR-FT-IR spektrid registreeriti Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrial kasutades ATR-lisaseadet. SEM-EDS analüüsid teostati kasutades Zeiss Evo15MA elektronmikroskoopi ja Oxfordi X-MAX EDS seadet.
Katsete lühikirjeldus: <i>Experiments:</i>	IR spekter registreeriti ATR kristallile asetatud proovist. SEM-EDS spekter registreeriti kilealusele asetatud proovist. Põhjalikumalt on katsetustest kirjutatud punktis 2.
Põhjäreldused: <i>Main conclusions:</i>	Kokkuvõtlikult on põhjäreldused toodud punktis 4.
Proov toodud: <i>Sampling Date:</i>	10.11.2016
Analüüside teostamise ajavahemik: <i>Date of Analysis:</i>	29.11.2016 – 29.12.2016
Akrediteeritus: <i>Accreditation:</i>	Kasutatud analüüsimeetodika ei kuulu akrediteerimisalasse.

Allkirjad:
Signatures:

K. Herodes
Katsekoja juhataja
Head of Testing Centre

S. Vahur
Koostaja
Compiled by

Dokument koosneb analüüsitunnistusest ja –tulemuste kokkuvõttest 34 lehel ning on välja antud ühes (1) allkirjastatud eksemplaris.

The document consists of an Analysis Certificate with a Summary of Results on 34 pages in one (1) signed copy

Kontakt: Signe Vahur, TÜ katsekoja keemialabor, Ravila 14a, 50411 Tartu, signe.vahur@ut.ee
Tartu Ülikool, Keemia Instituut, Ravila 14a, 50411 Tartu, 737 6030
University of Tartu, Institute of Chemistry, Ravila 14a, 50411 Tartu, Estonia, +372 737 6030

1 Analüüsitavad proovid

Analüüsitavateks proovideks on Niguliste kiriku peaportaalilt võetud **9 proovi** (proovid võeti tellija poolt ja saadeti Chemicumi postiga). Lisa 1 joonisel on märgitud proovide asukohad. Visuaalsel vaatlusel tuvastati proovidel mitu värvikihti. Keemiliste uuringute jaoks analüüsitavaid kihte eraldati käsitsi skalpelliga ning seega esitatud kihtide järjestus ei pruugi olla täpne (mõni kiht võis jääda kahe silma vahele või kihte polnud võimalik üksteisest eraldada).

Proovide nummerdus on järgmine: ÜK-2, ÜK-3, ÜK-9, PS-10, PS-16, PS-17, PS-20, VS-19, VS-20.

2 Kasutatavad analüüsimeetodid

2.1 Stereomikroskoop

Analüüsitavaid proovitükke uuriti ja pildistati Leica M165 FC optilise stereomikroskoobiga.

2.2 ATR-FT-IR spektroskoopiline analüüs

ATR-FTIR spekromeeter

ATR-FT-IR spektrid registreeriti kasutades teemantkristalliga Smart Orbit ATR-mikroanalüsaatorit, mis on paigaldatud Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrile. FT-IR spektromeetril on DLaTGS detektor, Vectra Aluminum interferomeeter ja optiliseks materjaliks CsI. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

IR spektrite registreerimine

ATR-FT-IR spektri registreerimiseks võeti mikroskoobi all skalpelli otsaga analüüsitavat proovi, asetati see ATR teemantkristallile ja suruti pressiotsikuga tugevasti vastu kristalli pinda ning seejärel registreeriti IR spekter. IR spektrid registreeriti mitmest tükikesest ja analüüsitunnistusse valiti parema kvaliteediga IR spekter.

Kasutati järgmisi spektromeetri parameetrid: mõõtepiirkond $225-4000\text{ cm}^{-1}$, lahutusvõime 4 cm^{-1} , keskmistatavate spektrite arv: 256, apodisatsioon: Happ-Genzel. Spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC programmis.

2.3 SEM-EDS

Analüüsid teostati Zeiss EVO MA15 elektronmikroskoobiga (SEM), mis on ühendatud Oxford X-MAX energiadiispersiivse spektromeetriga (EDS). Pildistamiseks kasutati tagasihajunud elektroni detektorit (BSD). Proove analüüsiti madalvaakumis, mistõttu puudus vajadus neid eelnevalt juhtiva materjaliga katta. Mõõtmiseks pandi värviproov kilealusele. Mõõtmispinge oli 20 keV ning spektreid töödeldi programmiga Aztec.

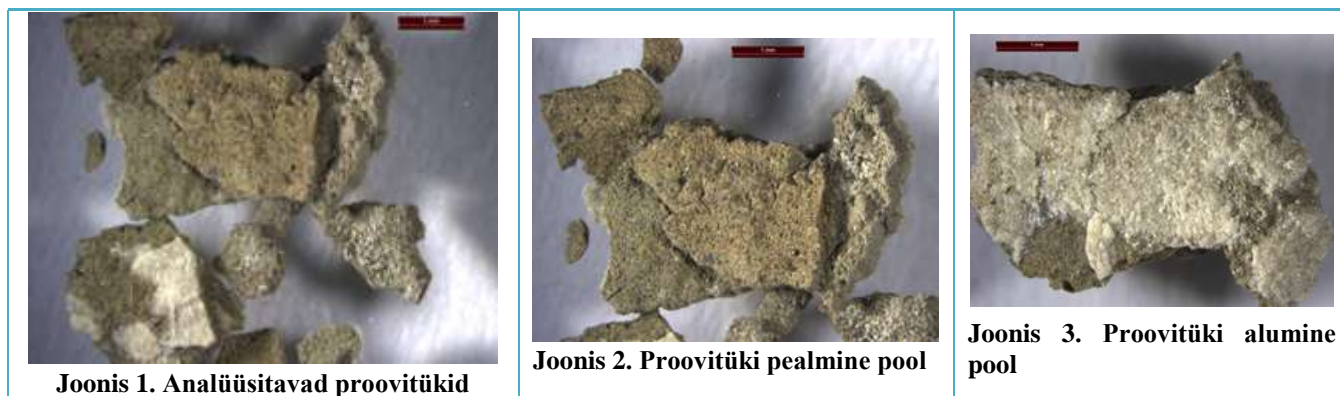
3 Analüüsitulemused

Analüüsitavaid proove uuriti optilise stereomikroskoobi, ATR-FT-IR spektromeetri ja SEM-EDS seadmega. Järgnevalt kirjeldatakse kokkuvõtvalt kõikide proovide analüüsitulemusi.

3.1 ÜK-2.

Uurimisküsimus proovi kilekotil: Pruunid värvikihid?

Joonistel 1-3 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.



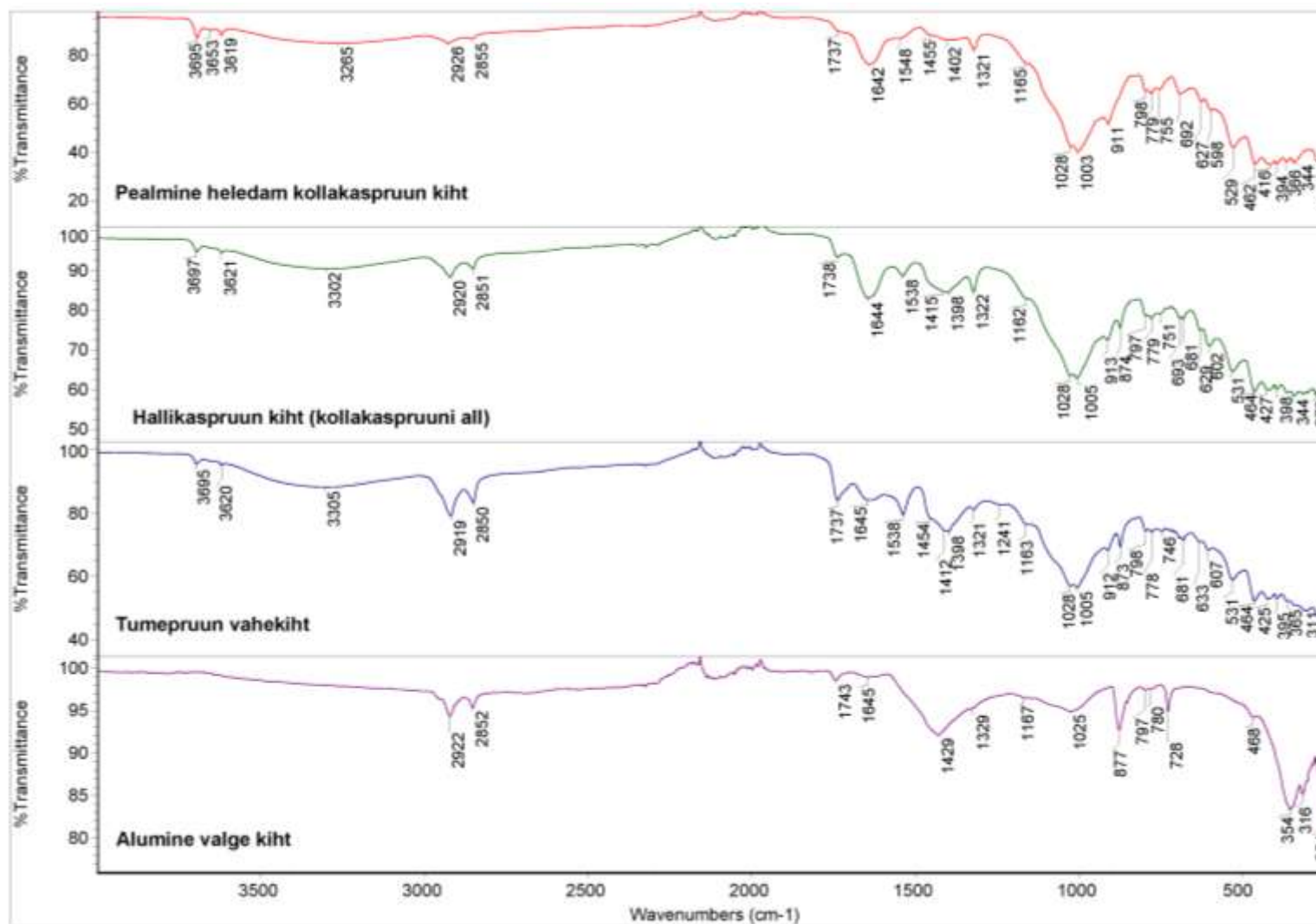
Joonis 1. Analüüsitavad proovitükid

Joonis 2. Proovitüki pealmine pool

Joonis 3. Proovitüki alumine pool

Sellel proovil teostati uuringud ainult ATR-FT-IR spektromeetriga. Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid ning tabeli all nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	
PEALMINE HELEDAM KOLLAKASPRUUN KIHT (Joonisel 4 esimene spekter)	
Pigmentid/ Täiteained	Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3695, 3653, 3619, 1028, 1003, 911, 798, 779, 755, 692, 529, 462, 416, 394, 366, 344 Baariumsulfaat (BaSO_4): 627, 598 (võib olla)
Sideained	Valguline aine: 2926, 2855, 1642, 1548, 1455 Estri-tüüpi aine: 2926, 2855, 1737, 1321 (võib olla)
HALLIKASPRUUN KIHT (Joonisel 4 teine spekter)	
Pigmentid/ Täiteained	Pruun ooker või umbra: 3697, 3621, 1028, 1005, 913, 797, 779, 751, 531, 464, 427, 398, 344 Baariumsulfaat (BaSO_4): 629, 602 (võib olla) Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1415, 874 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): 1398, 681
Sideained	Valguline aine: 2920, 2851, 1644, 1538 Estri-tüüpi aine: 3302, 2920, 2851, 1738, 1322 (võib olla)
TUMEPRUUN VAHEKIHT (Joonisel 4 kolmas spekter)	
Pigmentid/ Täiteained	Pruun ooker või umbra: 3695, 3620, 1028, 1005, 912, 798, 778, 746, 531, 464, 425, 395, 365 Baariumsulfaat (BaSO_4): 633, 607 (võib olla) Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1412, 873 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): 1398, 681
Sideained	Valguline aine: 2919, 2850, 1645, 1538, 1454 Estri-tüüpi aine (nt õli): 3305, 2919, 2850, 1737, 1321, 1241
ALUMINE VALGE KIHT (Joonisel 4 viimane spekter)	
Pigmentid/ Täiteained	Silikaatne aine: 1025, 797, 780, 354 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1429, 877, 316
Sideaine	Estri-tüüpi aine: 2922, 2852, 1743, 728



Joonis 4. Proovi erinevate kihtide ATR-FT-IR spektrid

3.2 ÜK-3.

Uurimisküsimused proovi kilekotil: Pigment või sammal? Kas on tsementi?

Joonistel 5 ja 6 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.



Joonis 5. Analüüsitavad proovitükid

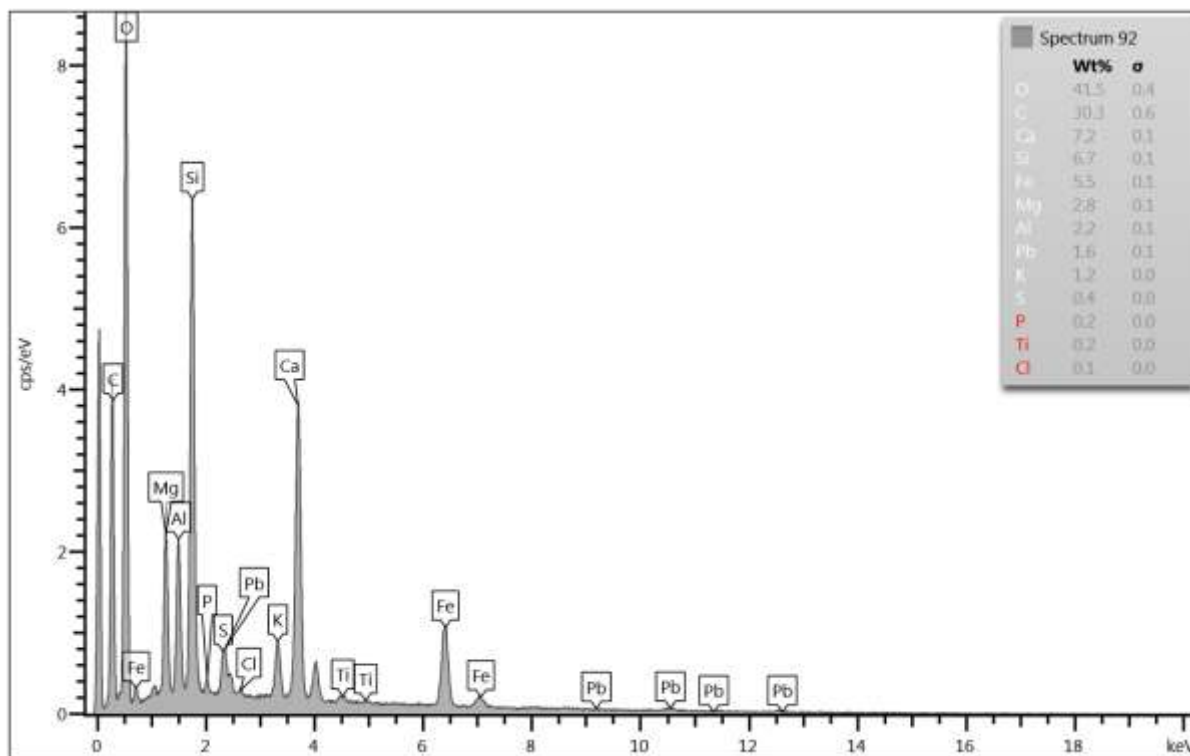


Joonis 6. Suure proovitüki alumine pool

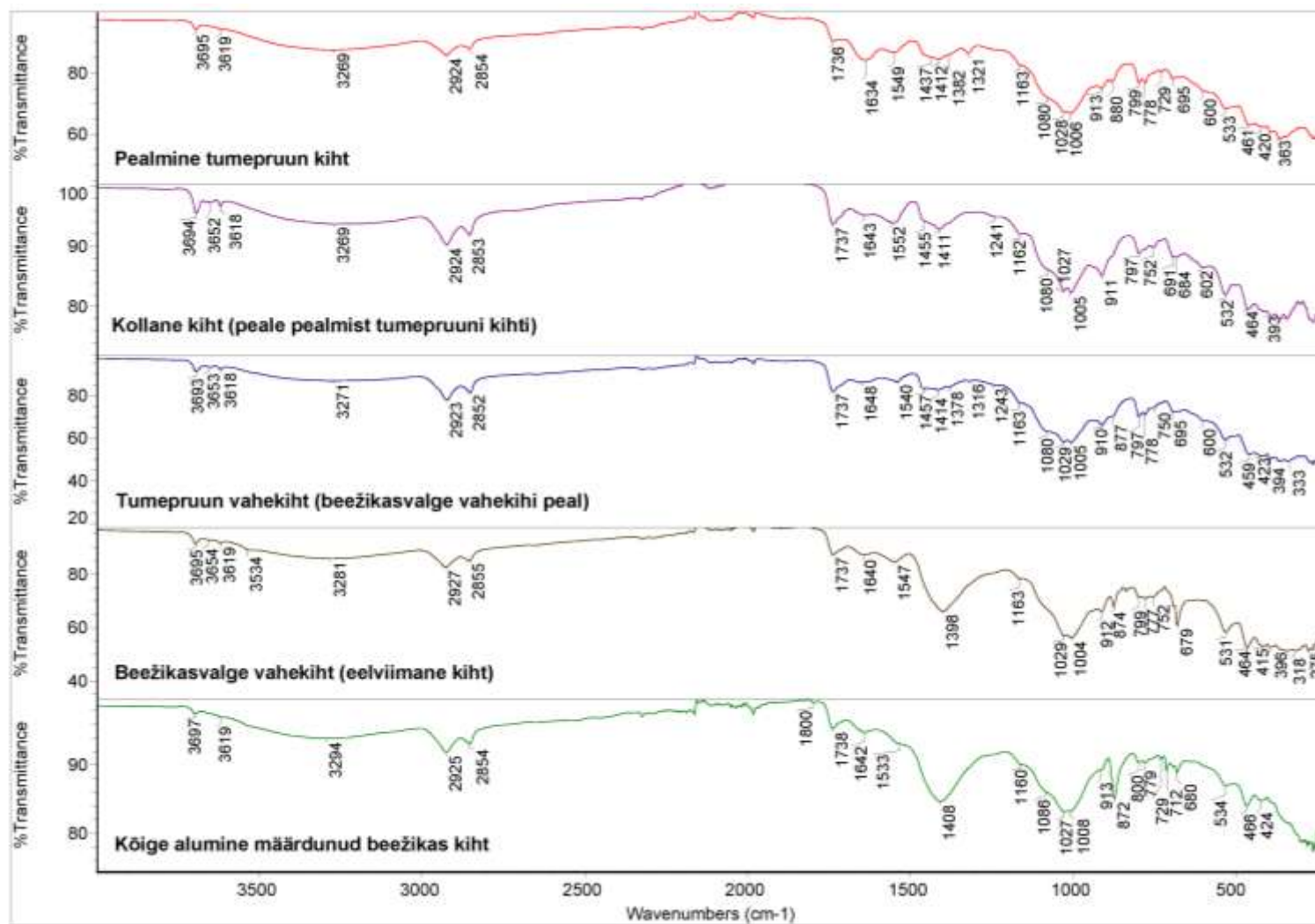
Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
PEALMINE TUMEPRUUN KIHIT	
<i>Joonisel 8 esimene spekter</i>	<i>EDS spektris (joonis 7) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i>
Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 3695, 3619, 1028, 1006, 913, 799, 778, 695, 533, 461, 420, 363 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1412, 880	<i>Pruun ooker:</i> Fe, O, Al, Si, Mg, K <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O (Teised elemendid kuuluvad erinevatele lisanditele)
Sideained: Valguline aine: 2924, 2854, 1634, 1549, 1437 Estri-tüüpi aine (nt õli): 3269, 2924, 2854, 1736, 1321, 729	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringute põhjal võib järeldada, et tumepruun kiht sisaldab tõenäoliselt pruuni ookerit ja lisanditena pliivalget ja kaltsiumkarbonaati. Sideainetena tuvastati nii valgulist, kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli).	
KOLLANE KIHIT (peale pealmist tumepruuni kihti)	
<i>Joonisel 8 teine spekter</i>	<i>EDS spektris (joonis 9) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i>
Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3694, 3652, 3618, 1027, 1005, 911, 797, 752, 691, 532, 464, 416, 393 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1411, 684 (võib olla)	<i>Kollane ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O (Teised elemendid kuuluvad erinevatele lisanditele)
Sideaine: Valguline aine: 2924, 2853, 1643, 1552, 1455 Estri-tüüpi aine (nt õli): 3269, 2924, 2853, 1737, 1241	

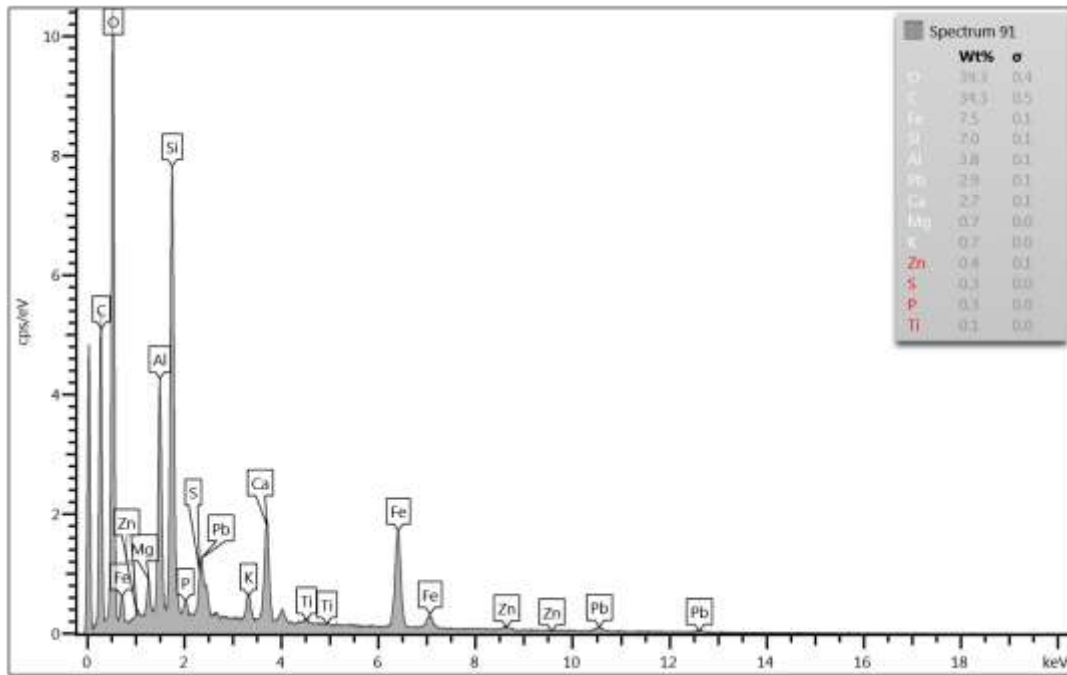
TUMEPRUUN VAHEKIHT (beežikasvalge vahekihi peal) (Joonisel 8 kolmas IR spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 3693, 3653, 3618, 1029, 1005, 910, 797, 778, 750, 532, 459, 423, 394 Kaltsiumkarbonaat (CaCO ₃): 1414, 877 Sideaine: Valguline aine: 2923, 2852, 1648, 1540, 1457 Estri-tüüpi aine (nt õli): 3271, 2923, 2852, 1737, 1457, 1378, 1243	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
BEEŽIKASVALGE KIHT (eelviimane kiht) (Joonisel 8 neljas IR spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Kaoliin: 3695, 3654, 3619, 1029, 1004, 912, 799, 777, 752, 531, 464, 415, 396 Pliivalge (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂): 3534, vahemikus 1430-1390, 679 Kaltsiumkarbonaat (CaCO ₃): neeldumine vahemikus 1430-1390, 874 Sideaine: Valguline aine: 2927, 2855, 1640, 1547 Estri-tüüpi aine: 3281, 2927, 2855, 1737	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
ALUMINE BEEŽIKAS KIHT (määratud) (Joonisel 8viimane spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Kaoliin: 3697, 3619, 1027, 1008, 913, 800, 779, 534, 466, 424 Pliivalge (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂): vahemikus 1430-1390, 680 Kaltsiumkarbonaat (CaCO ₃): 1800, neeldumine vahemikus 1430-1390, 872, 712 Sideaine: Valguline aine: 2925, 2854, 1642, 1533 Estri-tüüpi aine: 3294, 2925, 2854, 1738, 729	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.



Joonis 7. Pealmise tumepruuni EDS spekter



Joonis 8. Proovi erinevate kihtide ATR-FT-IR spektrid



Joonis 9. Kollase kihi (tumepruuni all) EDS spekter

3.3 ÜK-9.

Uurimisküsimused proovi kilekotil: Ooker? Mitu kihti?

Joonistel 10-13 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.



Joonis 10. Analüüsivad proovitükid.



Joonis 11. Tükk tagant



Joonis 12. Tüki ristlõige



Joonis 13. Tüki ristlõige

Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaximumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
PEALMINE PRUUNIKAS KIHIT	
<i>Joonisel 16 esimene IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 3695, 3618, 1028, 1006, 913, 800, 779, 535- 425 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): vahemikus 1430-1390, 683 (võib olla) Baariumsulfaat (BaSO_4): 627, 598 (võib olla) Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 874</p> <p>Sideained: Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2920, 2850, 1646, 1538 Estri-tüüpi aine: vahemikus 3500-3000, 2920, 2850, 1735, 1157</p>	<p>EDS spektris (joonis 14) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Pruun ooker: Fe, O, Al, Si, Mg, P, K, Cl Tsinkvalge: Zn, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O</p>
<p>JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringud toetavad üksteist. Pruunikas pealne kiht sisaldab tõenäoliselt pruuni ookerit ja lisanditena pliivalget, baariumsulfaati, kaltsiumkarbonaati ja ka tsinkvalget. Sideainetena tuvastati nii valgulist ainet, kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli).</p>	
HELEKOLLANE KIHIT	
<i>Joonisel 16 teine IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3693, 3618, 1031, 1006, 911, 796, 779, 750, 531, 465, 394 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): 1407, 681 Baariumsulfaat (BaSO_4): 626, 602 (võib olla)</p> <p>Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): vahemikus 3500-3000, 2919, 2851, 1738, 1162 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2919, 2851, 1547 (võib olla)</p>	<p>EDS spektris (joonis 15) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Kollane ooker: Fe, O, Al, Si, Mg, K, Cl Tsinkvalge: Zn, O Baariumsulfaat: Ba, S, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O</p>
<p>JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringutest selgus, et helekollane materjal sisaldab värvitooni andva pigmentina kollast ookerit ja täiteainete/ lisanditena veel pliivalget, baariumsulfaati ja üllatuslikult tsinkvalget. Sideainetena tuvastati nii valgulist kui ka estri-tüüpi aineid.</p>	
TUMEKOLLANE KIHIT (<i>Joonisel 16 kolmas IR spekter</i>)	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3694, 1031, 1005, 913, 797, 747, 534, 467 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1411, 683 (võib olla)</p> <p>Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2920, 2855, 1744, 1456, 1161</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
TUMEHALL (mustjas) VAHEKIHT (<i>Joonisel 16 neljase IR spekter</i>)	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3696, 1029, 1007, 913, 798, 778, 535, 465, 395 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): vahemikus 1430-1390, 681 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 874 Baariumsulfaat (BaSO_4): 631, 605 (võib olla)</p> <p>Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): vahemikus 3500-3000, 2922, 2853, 1737, 1453, 1238, 1161, 723 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2922, 2853, 1635, 1538</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
SINEPIVÄRVI ROHEKASKOLLAKAS VAHEKIHT (<i>Joonisel 16 viies IR spekter</i>)	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3696, 3619, 1029, 1005, 913, 795, 777, 530, 465, 418, 394 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): 3533, vahemikus 1430-1390, 679 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 873</p> <p>Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): vahemikus 3500-3000, 2921, 2850, 1737, 1164 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2921, 2850, ~1653, 1539 (võib olla)</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.

ALUMINE TUMEPRUUNIKAS KIHIT (valge materjal juures) (Joonisel 16 kuues IR spekter)**Pigmendid/ Täiteained:**

Pruun ooker või umbra: 3699, 1031, 1006, 911, 797, 780, 534, 467, 421

Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): ~3536, 3400, 1105, 673, 600Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 874, 714**Sideaine:**

Valguline aine: 2918, 2849, ~1621, 1540 (võib olla)

Estri-tüüpi aine (vaha?): 2918, 2849, 1740, 1711, 1157

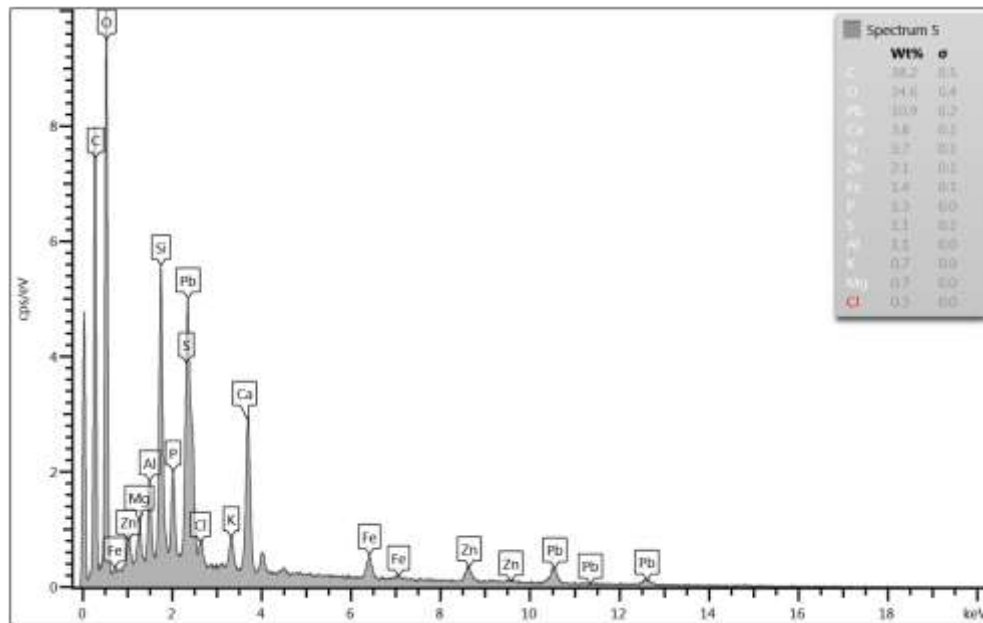
Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.

VALGE MATERJAL (Joonisel 16 viimane spekter)**Pigmendid/ Täiteained:**Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 3539, 3401, 3241, 1683, 1620, 1111, 671, 600

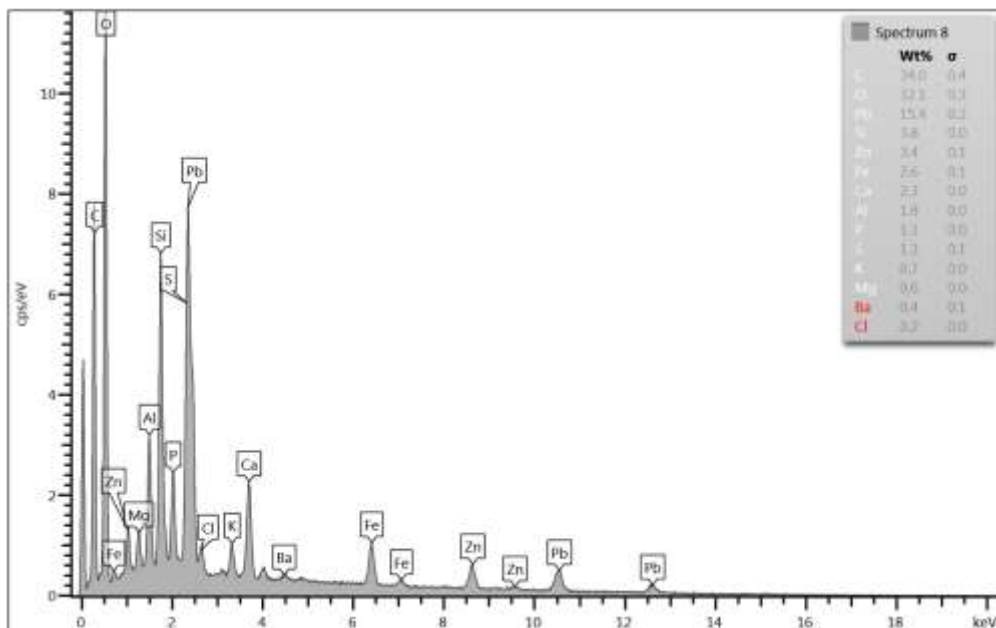
Kaltsiumkarbonaat: 1426, 874

Sideaine: IR spektris puuduvad neeldumised

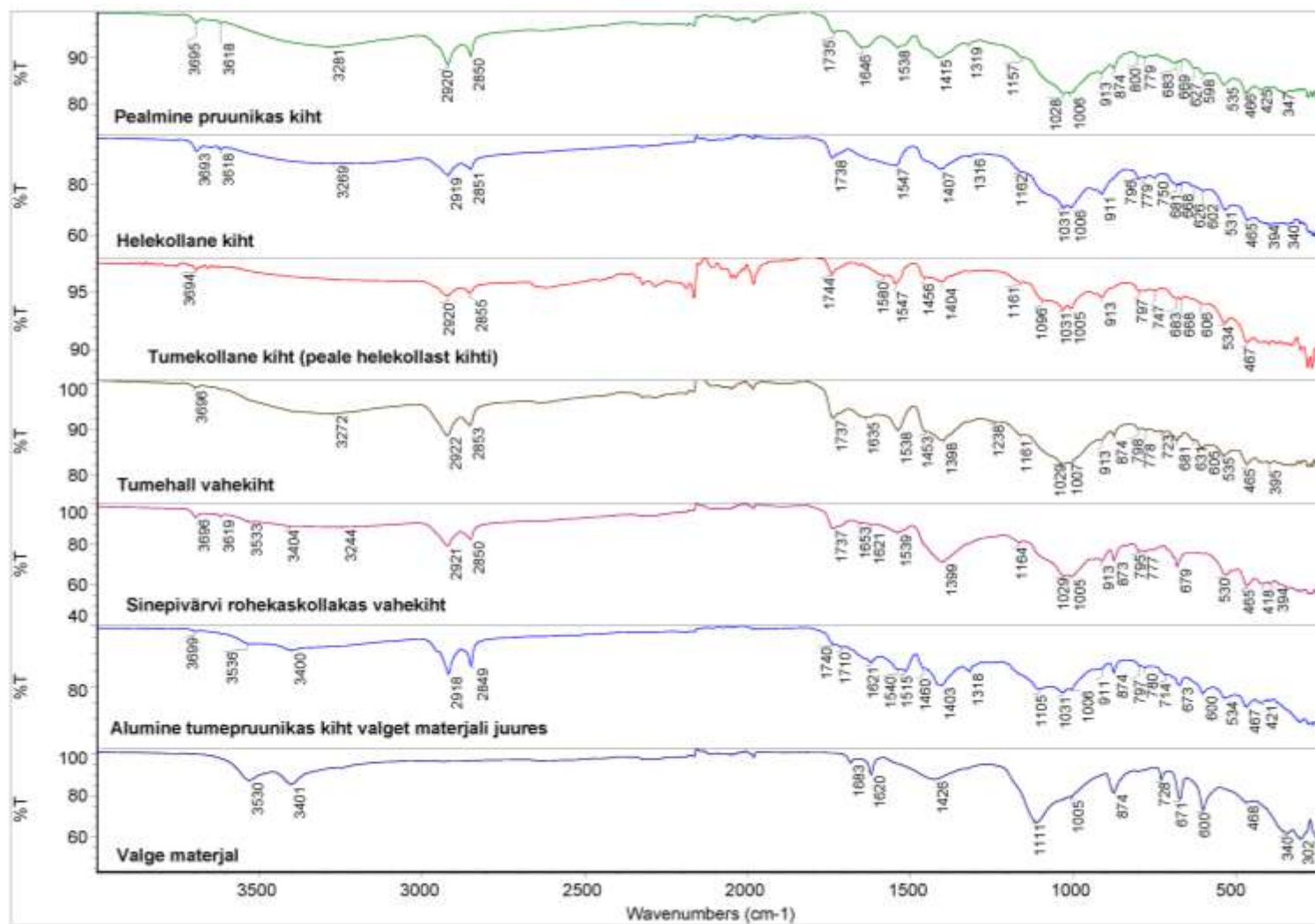
Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.



Joonis 14. SEM-EDS spekter pealmiselt pruunikalt kihilt



Joonis 15. Helekollaselt kihilt (pealmise pruunika all) SEM-EDS spekter



Joonis 16. Proovi erinevate kihtide ATR-FT-IR spektrid

3.4 PS-10. Lõvi pealt.

Uurimisküsimus proovi kilekotil: Kollakas ooker?

Joonisel 17 on toodud Leica optilise mikroskoobiga pildistatud analüüsitava proovi foto.



Joonis 17. Analüüsivad proovitükid

Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
ROHELINE TÜKIKE (Joonisel 20 esimene IR spekter)	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Roheline muldpigment: 3696, 1008, 778, 694, 516-311 (võib olla) Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1426, 875, 713 Sideaine: 3308, 2922, 2855, 1616, 1318 (nende neeldumiste järgi on keeruline täpset sideainet tuvastada)</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
HELEKOLLANE TÜKIKE	
Joonisel 20 teine IR spekter	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3695, 3619, 1029, 1007, 916, 798, 538, 466 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 2514, 1796, ~1395, 872, 712, 304 Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 674, 597 (võib olla) Sideaine: 2925, 2855, 1743, 1648, 1328 (nende neeldumiste järgi on keeruline täpset sideainet tuvastada)</p>	<p>EDS spektris (joonis 18) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Kollane ooker: Fe, O, Al, Si Tsinkvalge: Zn, O Pliivalge: Pb, C, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Kips: Ca, S, O (Teised elemendid kuuluvad lisanditele)</p>
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR tulemused langevad üsna hästi kokku. Samas EDS spektris oli võimalik tuvastada tsinki ja pliid, mis vastavalt võivad kuuluda tsinkvalgele ja pliivalgele.	
TUMEKOLLANE TÜKIKE (valget materjali võib olla juures)	
Joonisel 20 kolmas IR spekter	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3693, 3652, 3620, 1028, 1004, 911, 796, 778, 753, 694, 533-336 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1412, 875 Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 670, 592 (võib olla) Sideained: Estri-tüüpi aine: vahemikus 3500-3000, 2928, 2857, 1739, 1459, 1243 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2928, 2857, 1644, 1548</p>	<p>EDS spektris (joonis 19) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Kollane ooker: Fe, O, Al, Si Tsinkvalge: Zn, O Pliivalge: Pb, C, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Kips: Ca, S, O (Teised elemendid kuuluvad lisanditele)</p>

JÄRELDUSED: ATR-FT-IR tulemused langevad osaliselt kokku. EDS spektri põhjal on võimalik lisaks veel tuvastada tsinkvalget ja pliiivalget. Samuti tumekollase tükikese analüüsitulemused sarnanevad helekollase omaga.

BEEŽIKASVALGE MATERJAL (Joonisel 20 viimane spekter)

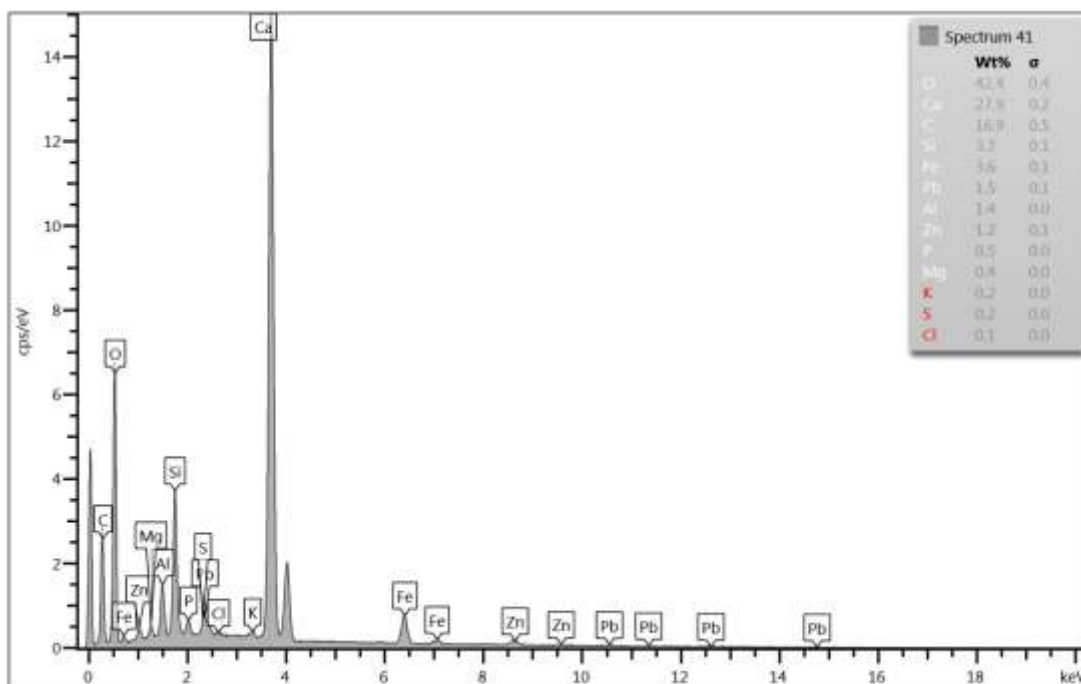
Pigmendid/ Täiteained:

Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1794, vahemikus 1430-1390, 872, 713

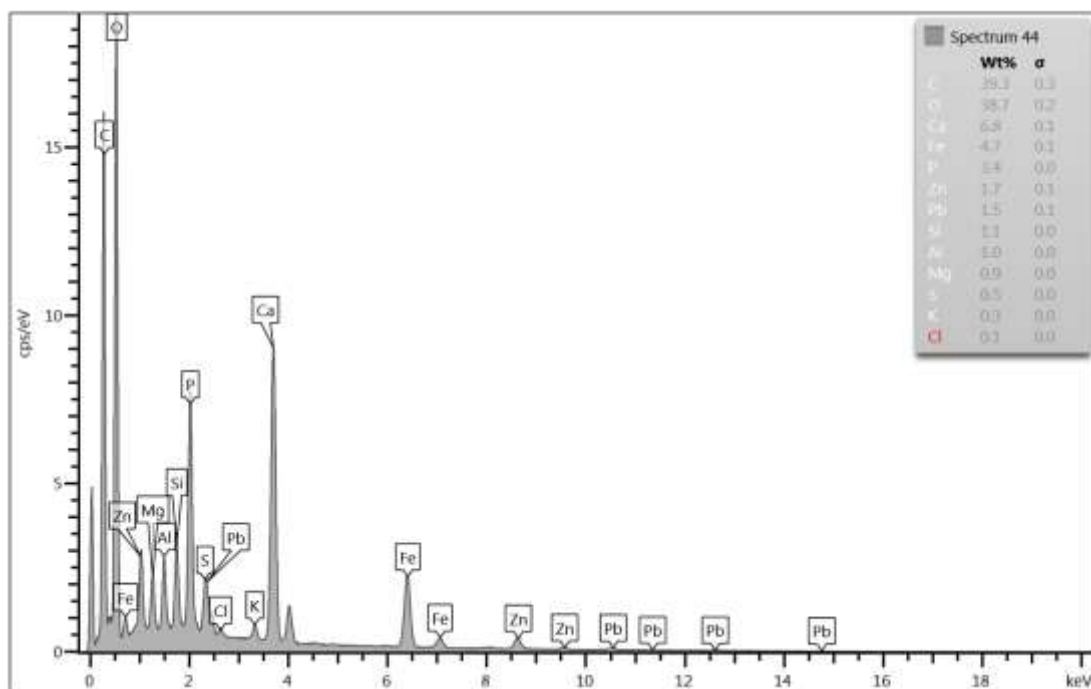
Silikaatsed ained: 1005, 912, 765, 699, 589, 550, 459, 468

Sideaine: 3232, 2930, 2855, 1740, 1654 (nende neeldumiste järgi on keeruline täpset sideainet tuvastada)

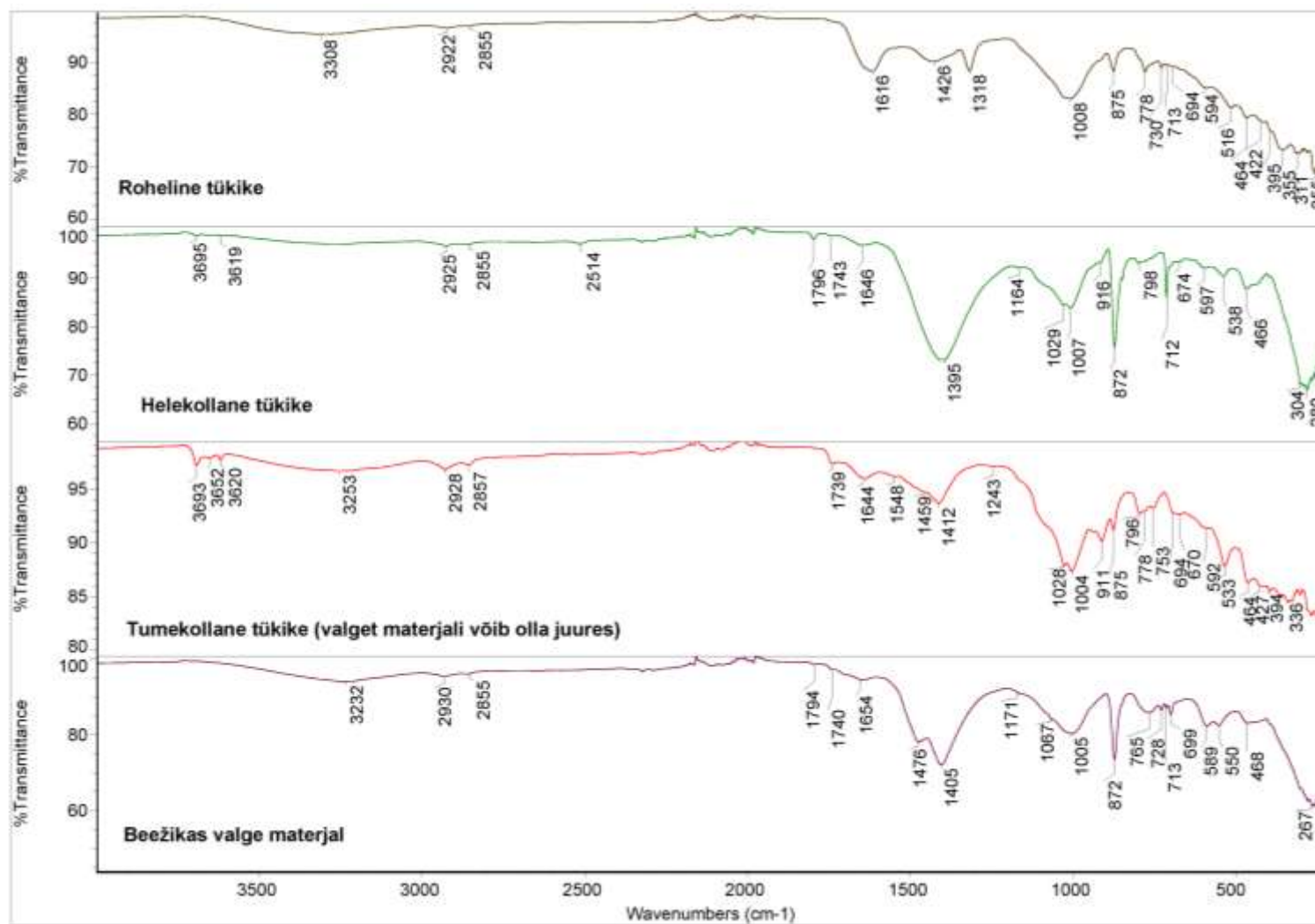
Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.



Joonis 18. Helekollase tükikese SEM-EDS spekter



Joonis 19. Tumekollase tükikese SEM-EDS spekter

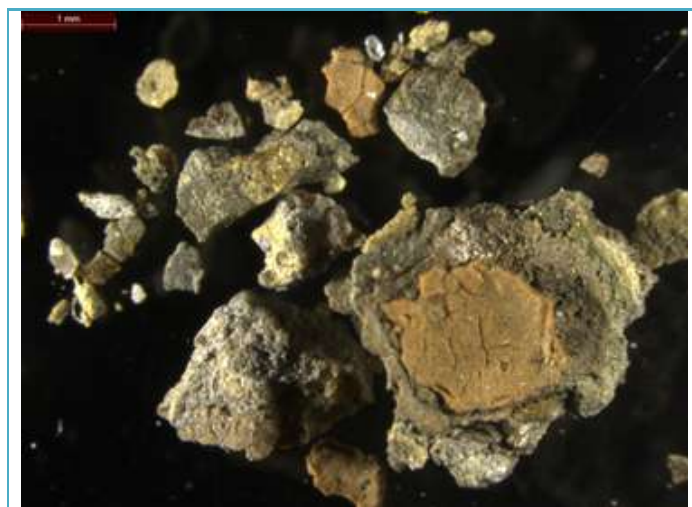


Joonis 20. Erinevat värvi tükikeste ATR-FT-IR spektrid

3.5 PS-16.

Uurimisküsimus proovi kilekotil: Kollakas/pruun/ must pigment?

Joonisel 21 on toodud Leica optilise mikroskoobiga pildistatud analüüsitava proovi foto.

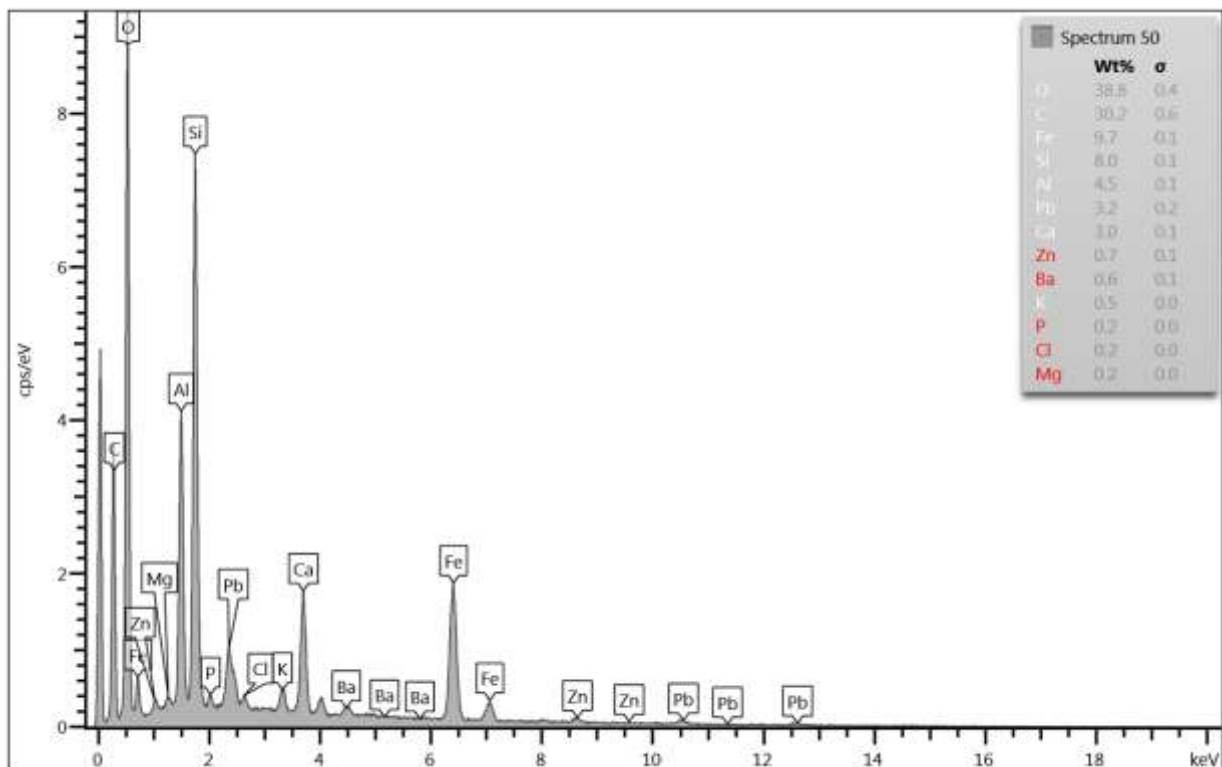


Joonis 21. Analüüsitavad proovitükid

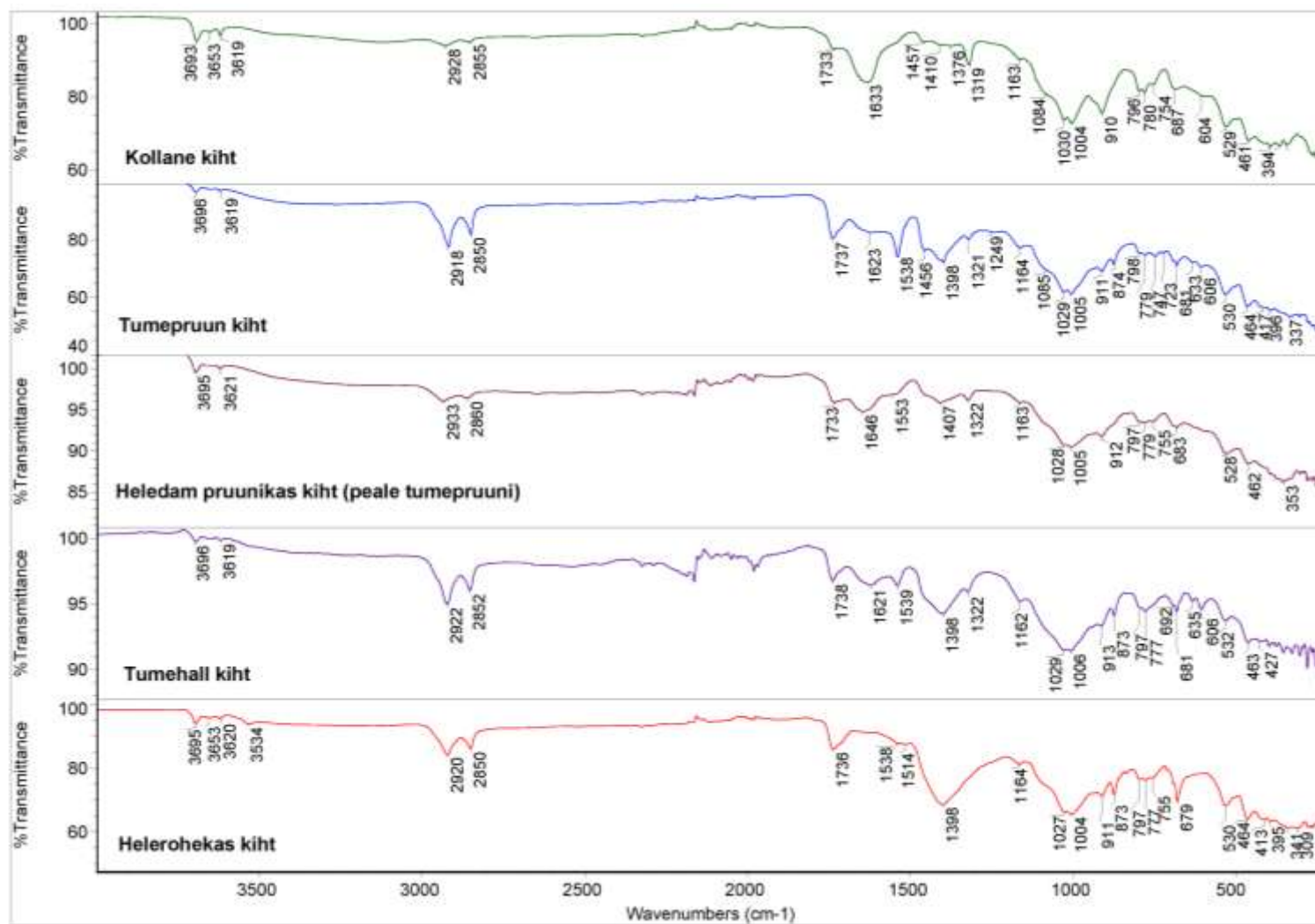
Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
KOLLANE KIHT	
<i>Joonisel 23 esimene spekter</i>	<i>EDS spektris (joonis 22) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> <i>Kollane ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O <i>Baariumsulfaat:</i> Ba, S, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O
Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3693, 3653, 3619, 1030, 1004, 910, 796, 780, 754, 529-394 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1410, 681 (võib olla) Sideained: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2928, 2855, 1733, 1457, 1376, 1319 Valguline aine: 1633 vihjab valgule (võib olla)	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringud näitavad, et kollaseks pigmendiks on kollane ooker ja juures on erinevad lisandid. EDS spektri põhjal tuvastati veel baariumsulfaadi ja tsinkvalge jäljed.	
TUMEPRUUN KIHT	
<i>Joonisel 23 esimene spekter</i>	<i>EDS spektris (joonis 24) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> <i>Pruun ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O <i>Baariumsulfaat:</i> Ba, S, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O
Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 3696, 3619, 1029, 1005, 911, 798, 779, 747, 530-337 Baariumsulfaat (BaSO_4): ~1085, 633, 606 (võib olla) Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 874 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): vahemikus 1430-1390, 681 Sideaine: Valguline aine: 2918, 2850, 1623, 1538, 1454 Estri-tüüpi aine (nt õli): 2918, 2850, 1737, 1456, 1321, 1249, 1164, 723	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringute tulemused näitavad, et tõenäoliselt proov sisaldab pruuni ookrit ja lisanditena pliivalget, baariumsulfaati, kaltsiumkarbonaati ja ka tsinkvalget. Sideainetena tuvastati nii valgulist ainet, kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli).	

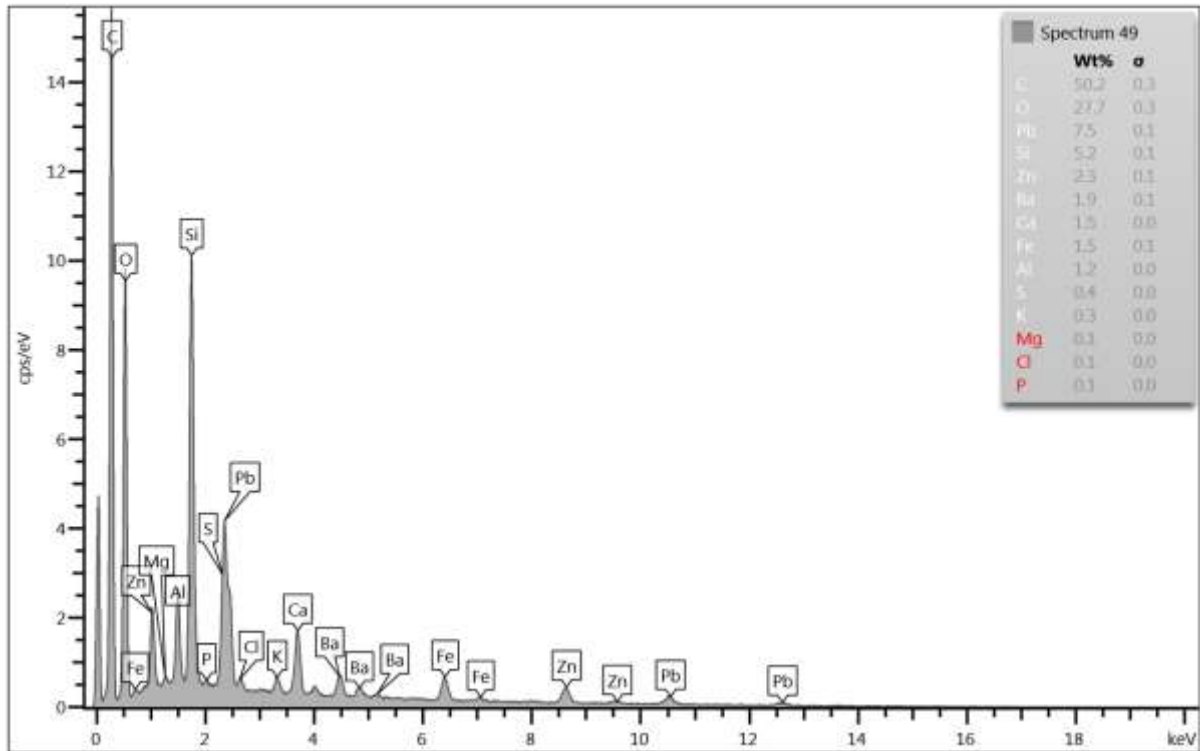
HELEDAM PRUUN KIHT (peale tumepruuni) (Joonisel 23teine IR spekter)	
Pigmendid/ Tüiteained: Pruun ooker või umbra: 3695, 3621, 1028, 1005, 912, 797, 779, 755, 528, 462 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): 1407, 683 Sideaine: Valguline aine: 2933, 2860, 1646, 1553 Estri-tüüpi aine (nt õli): 2933, 2860, 1733, 1322, 1163	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
TUMEHALL (mustjas) VAHEKIHT (Joonisel 23 kolmas IR spekter)	
Pigmendid/ Tüiteained: Ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3696, 3619, 1029, 1006, 913, 797, 777, 692, 532, 463, 427 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): vahemikus 1430-1390, 681 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 873 Baariumsulfaat (BaSO_4): 635, 606 Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2922, 2852, 1738, 1322, 1162 Valguline aine: 2922, 2852, 1621, 1539	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
HELEROHEKAS KIHT (Joonisel 23 viimane IR spekter)	
Pigmendid/ Tüiteained: Roheline muldpigment: 3695, 3653, 3620, 1027, 1004, 911, 797, 777, 755, 530-309 (võib olla) Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): vahemikus 1430-1390, 6791 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 873 Sideaine: Estri-tüüpi aine: 2920, 2850, 1736, 1162	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.



Joonis 22. Kollase kihi SEM-EDS spekter



Joonis 23. Proovi erinevate kihtide ATR-FT-IR spektrid



Joonis 24. Tumepruuni kihi SEM-EDS spekter

3.6 PS-17. Parem samm (tagant)

Uurimisküsimus proovi kilekotil: ooker?

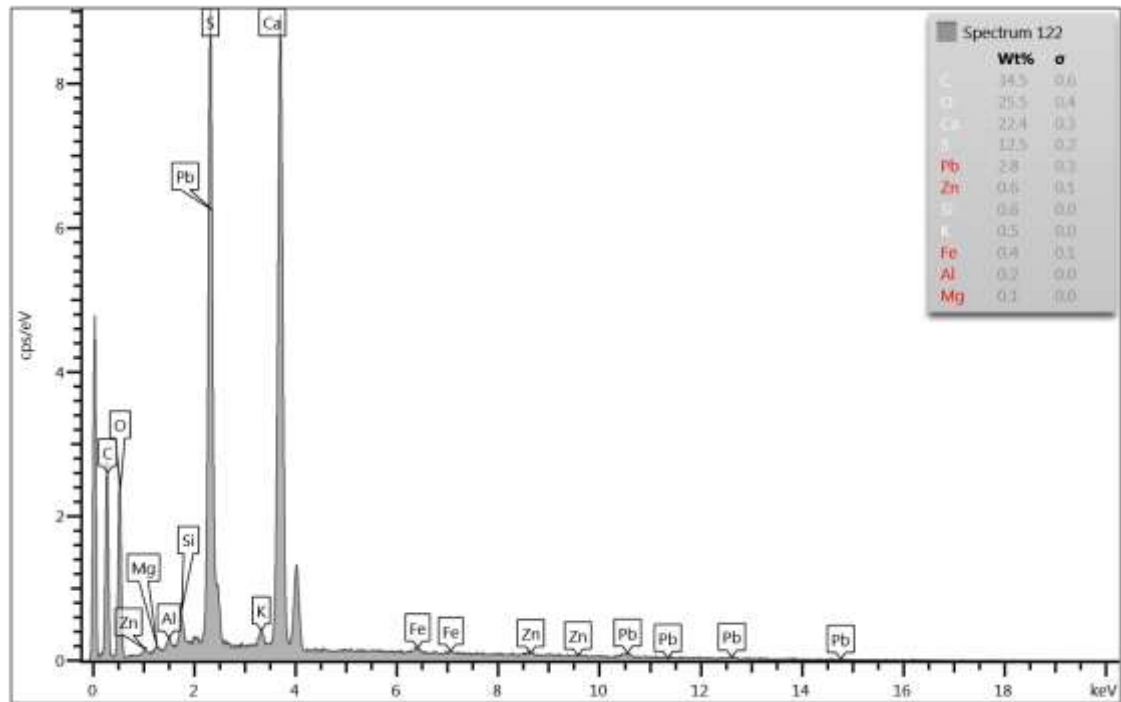
Joonisel 25 on toodud Leica optilise mikroskoobiga pildistatud analüüsitava proovi foto.



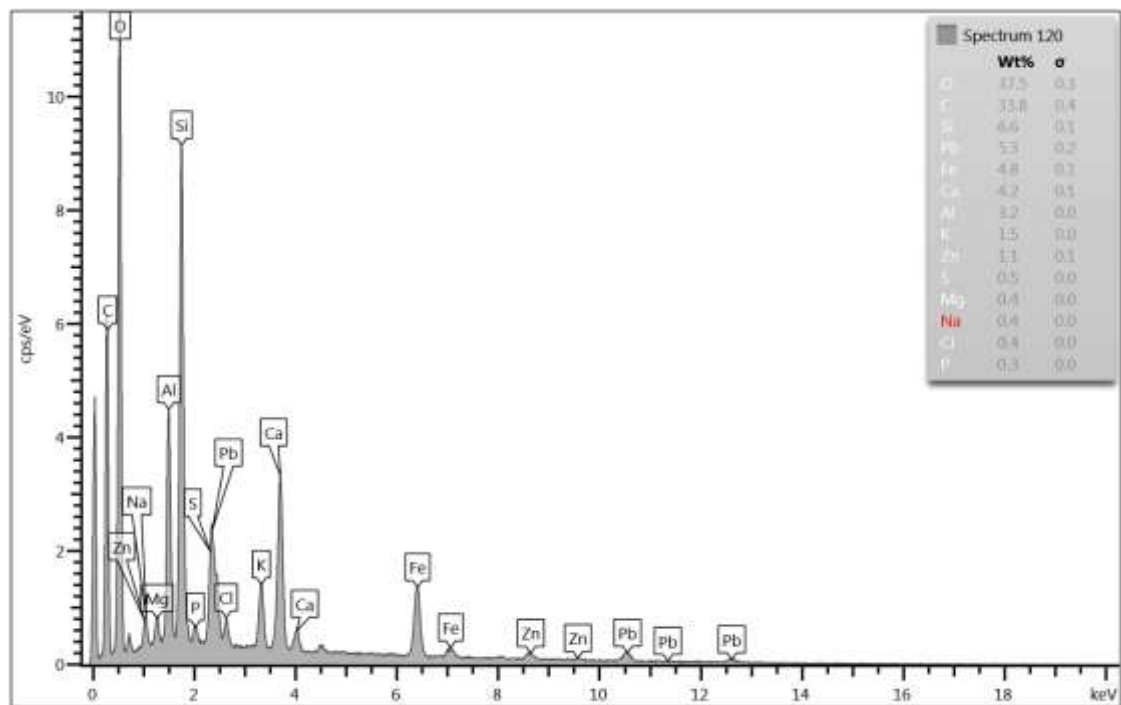
Joonis 25. Analüüsivad proovitükid

Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

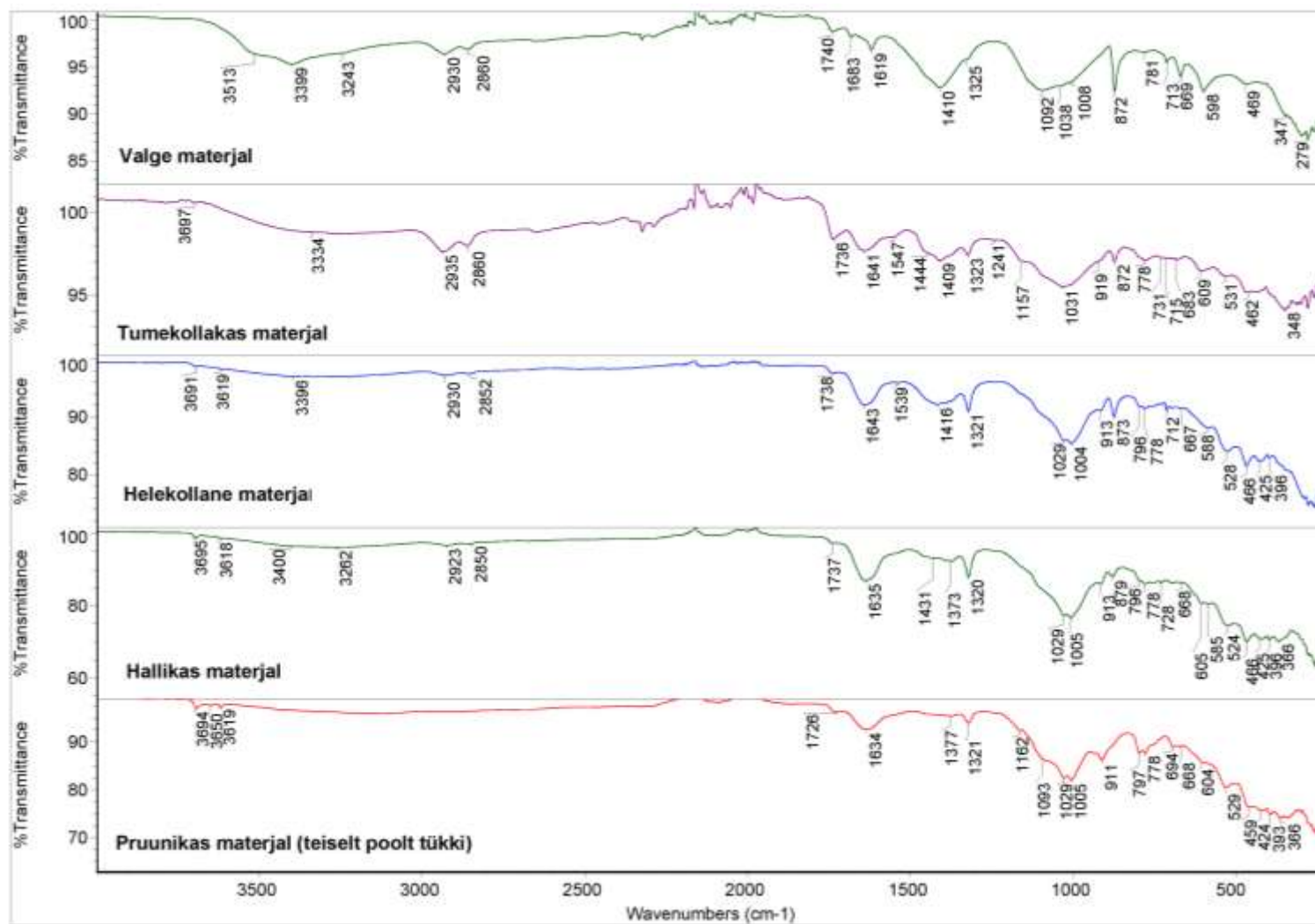
ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaximumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
VALGE MATERJAL	
<i>Joonisel 28 esimene IR spekter</i>	<i>EDS spektris (joonisel 26) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> <i>Kips:</i> Ca, S, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O (võib olla)
Pigmentid/ Täiteained: Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 3513, 3399, 3243, 1683, 1619, 1092, 669, 598 Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-950, 781, 469 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1410, 872, 713, ~279 Sideaine: Estri-tüüpi aine: 2930, 2860, 1740	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR tulemused langevad osaliselt kokku. EDS spektri põhjal on võimalik lisaks veel tuvastada tsinkvalget ja pliivalget.	
TUMEKOLLAKAS MATERJAL	
<i>Joonisel 28 teine IR spekter</i>	<i>EDS spektris (joonisel 27) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> <i>Kollane ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O
Pigmentid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3697, 1031, 919, 778, 533-348 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 872, 715 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): vahemikus 1430-1390, 683 (võib olla) Sideained: Estri-tüüpi aine: vahemikus 3500-3000, 2935, 2860, 1736, 1444, 1323, 1241, 731 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2935, 2860, 1641, 1547	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringud näitavad, et kollaseks pigmentiks on kollane ooker ja juures on erinevad lisandid. EDS spektri põhjal tuvastati veel tsinkvalge jäljed.	
HELEKOLLANE MATERJAL (Joonisel 28 kolmas IR spekter)	
Pigmentid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3691, 3619, 1029, 1004, 913, 796, 778, 588, 528, 466, 425, 396 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1416, 873, 712 Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 3396, 2930, 2852, 1738, 1321 Valguline aine: 3396, 2930, 2852, 1643, 1539 (võib olla)	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
HALLIKAS MATERJAL (Joonisel 28 neljas IR spekter)	
Pigmentid/ Täiteained: Kaoliin: 3695, 3618, 1029, 1005, 913, 796, 778, 524-366 Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 3400, 668, 605 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 879 Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2923, 2850, 1737, 1431, 1373, 1320, 728 Valguline aine: 2923, 2850, 1635 (võib olla)	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
PRUUNIKAS MATERJAL (teiselt, alt poolt tükki)	
<i>Joonisel 28 viimane IR spekter</i>	<i>EDS spektris (joonis 24) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> <i>Pruun ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Baariumsulfaat:</i> Ba, S, O <i>Kaltsiumkarbonaat:</i> Ca, C, O <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O <i>Kips:</i> Ca, S, O (võib olla)
Pruun ooker või umbra: 3694, 3650, 3619, 1029, 1005, 911, 797, 778, 694, 529-366 Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 668, 604 (võib olla) Sideaine: Valguline aine: 1634 (võib olla) Estri-tüüpi aine: 1726, 1377, 1321, 1162 (võib olla)	
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringute tulemused näitavad, et tõenäoliselt proov sisaldab pruuni ookrit ja lisanditena pliivalget, baariumsulfaati, kaltsiumkarbonaati ja ka tsinkvalget. Sideainetena tuvastati nii valgulist ainet, kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli).	



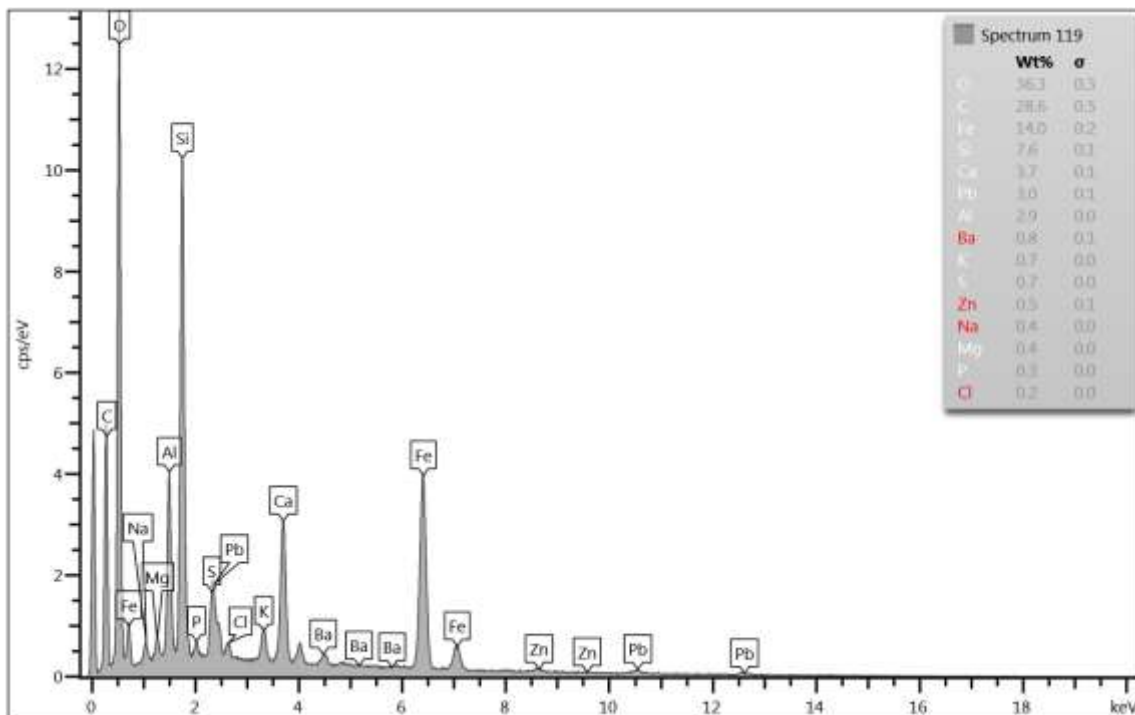
Joonis 26. Valge materjali SEM-EDS spekter



Joonis 27. Tumedama kollase SEM-EDS spekter



Joonis 28. Proovi erinevat värvi materjalide ATR-FT-IR spektrid

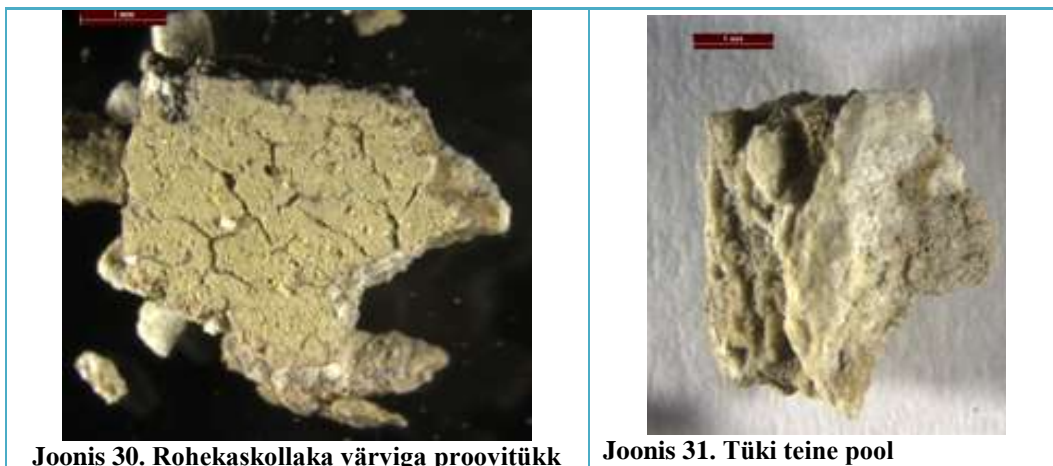


Joonis 29. Pruuni materjali (tüki teiselt poolt) SEM-EDS spekter

3.7 PS-20.

Uurimisküsimus proovi kilekotil: Beež pigment?

Joonistel 30 ja 31 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.

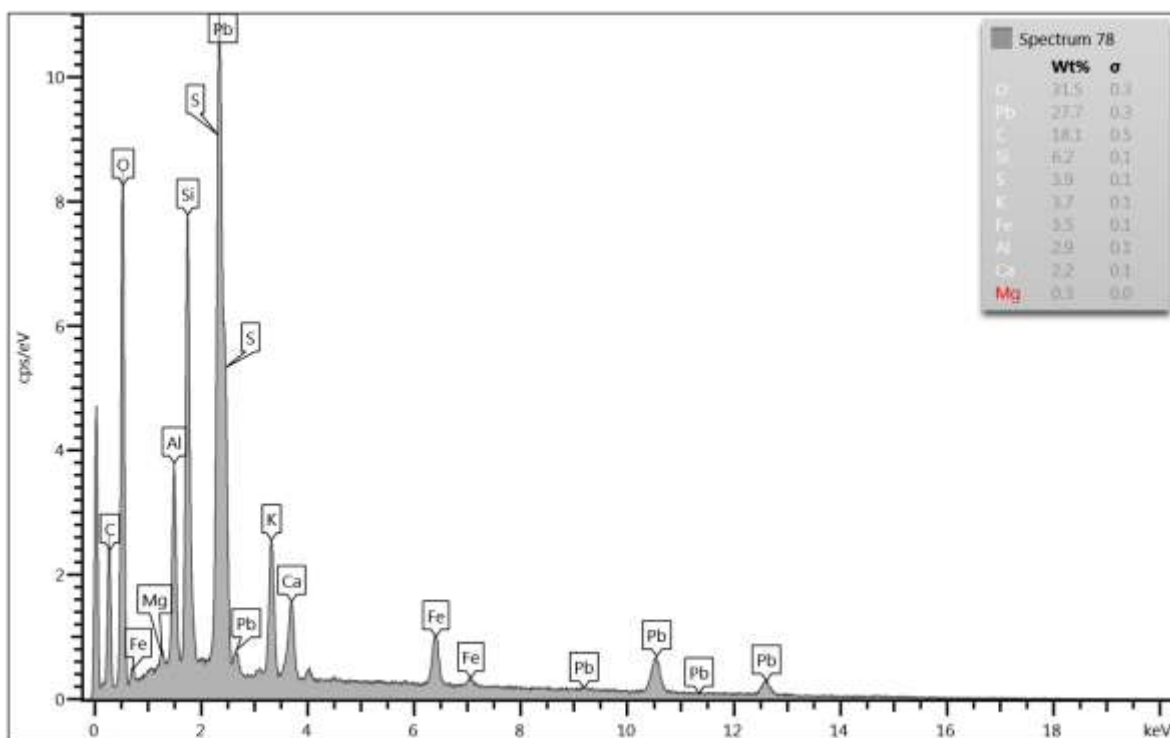


Joonis 30. Rohekaskollaka värviga proovitükk

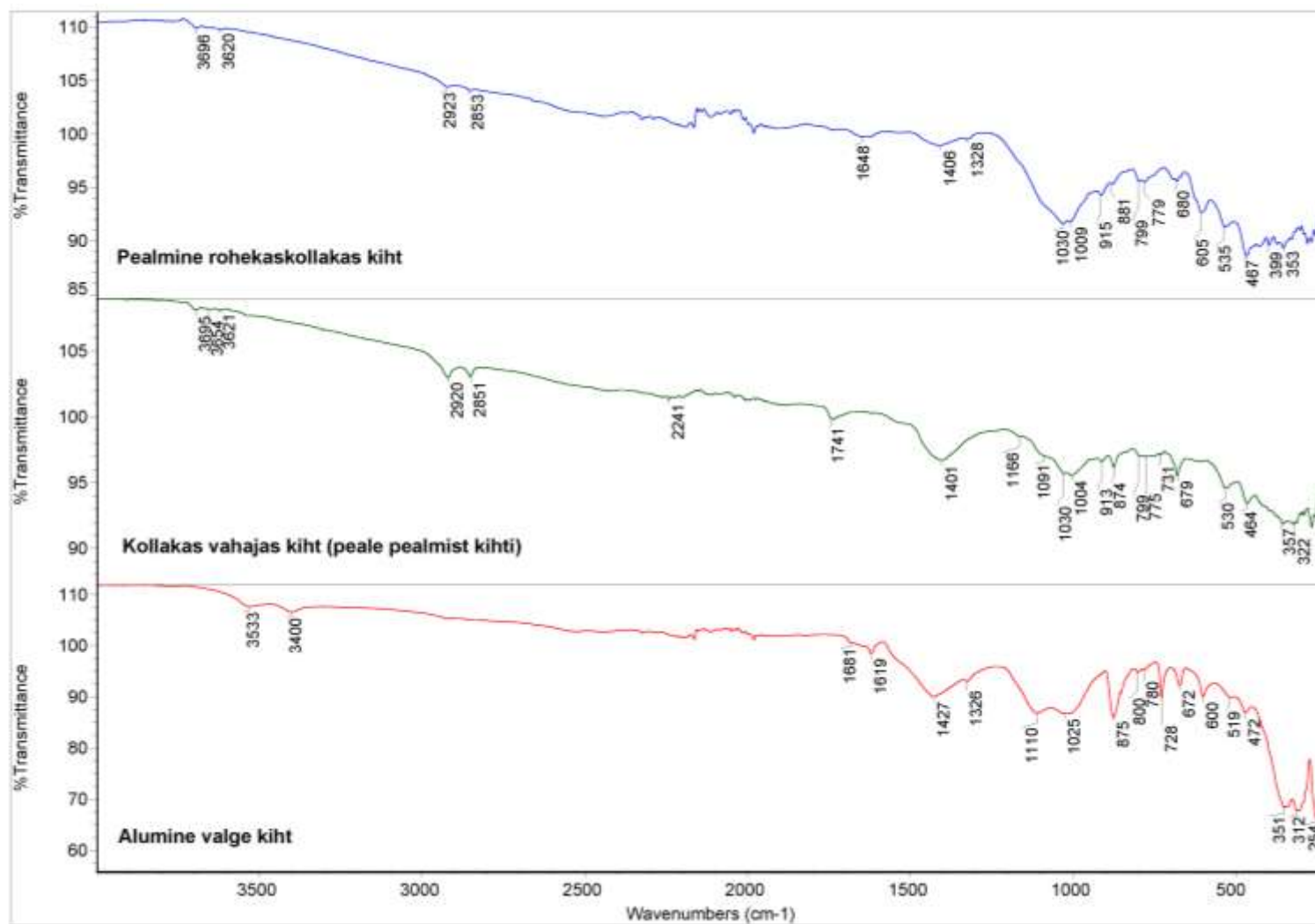
Joonis 31. Tüki teine pool

Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
PEALMINE ROHEKASKOLLAKAS KIHT (Beež kiht ?)	
<i>Joonisel 33 esimene spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3696, 3620, 1030, 1009, 915, 799, 779, 535, 467, 399 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): ~1406, 680 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): ~1406, 881 Sideaine: 2923, 2853, 1648, 1328 (nende neeldumiste järgi on keeruline sideainet tuvastada)</p>	<p><i>EDS spektris (joonisel 32) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i> Kollane ooker: Fe, O, Al, Si Pliivalge: Pb, C, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O</p>
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS analüüsitulemused langevad kokku. Proov sisaldab kollast ookit, pliivalget ja ka kaltsiumkarbonaati. Sideainet antud IR spektri järgi on keeruline tuvastada.	
KOLLAKAS VAHAJAS KIHT (peale pealmist kihti) (Joonisel 33 teine IR spekter)	
<i>Joonisel 33 teine IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3695, 3654, 3621, 1030, 1004, 913, 799, 775, 530, 464 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): vahemikus 1430-1390, 679 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 874 Sideaine: Vaha (?): 2920, 2851, 1741, 731 (võib olla)</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
ALUMINE VALGE KIHT (Joonisel 33 viimane IR spekter)	
<i>Joonisel 33 viimane IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 3533, 3400, 1681, 1619, 1100, 672, 600 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1427, 875, 312 Silikaatne aine: 1025, 800, 780, 519, 472, 351 Sideaine: IR spektris puuduvad neeldumised</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.



Joonis 32. Pealmise rohekaskollaka kihi SEM-EDS spekter

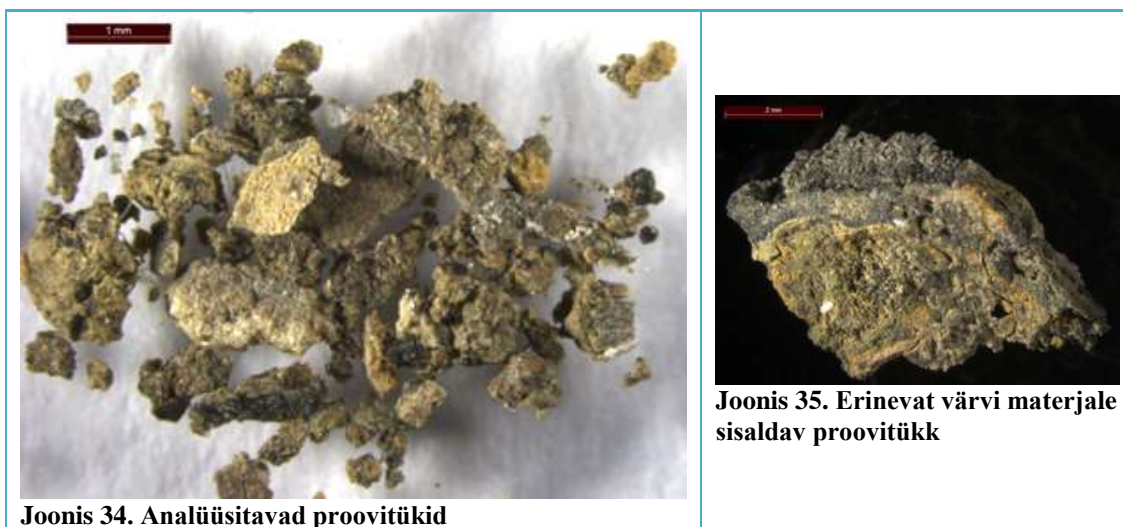


Joonis 33. Proovi erinevate kihtide ATR-T-IR spektrid

3.8 VS-19.

Uurimisküsimus proovi kilekotil: Kollane/ must pigment?

Joonistel 34 ja 35 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.



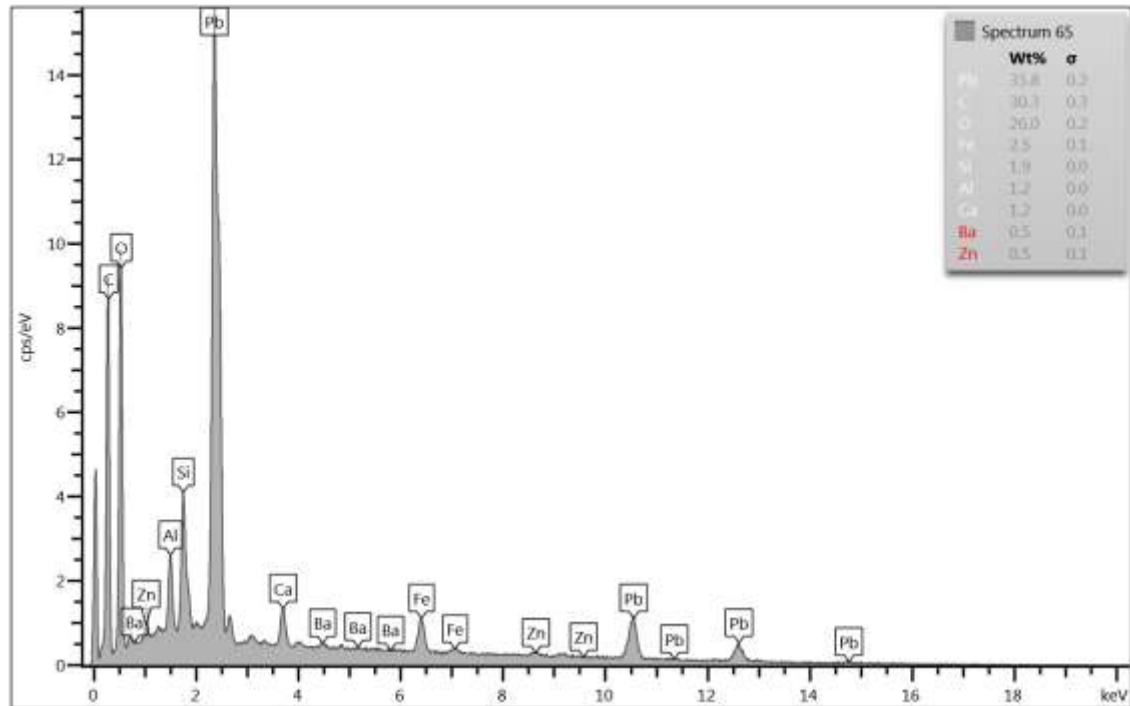
Joonis 34. Analüüsivad proovitükid

Joonis 35. Erinevat värvi materjale sisaldav proovitükk

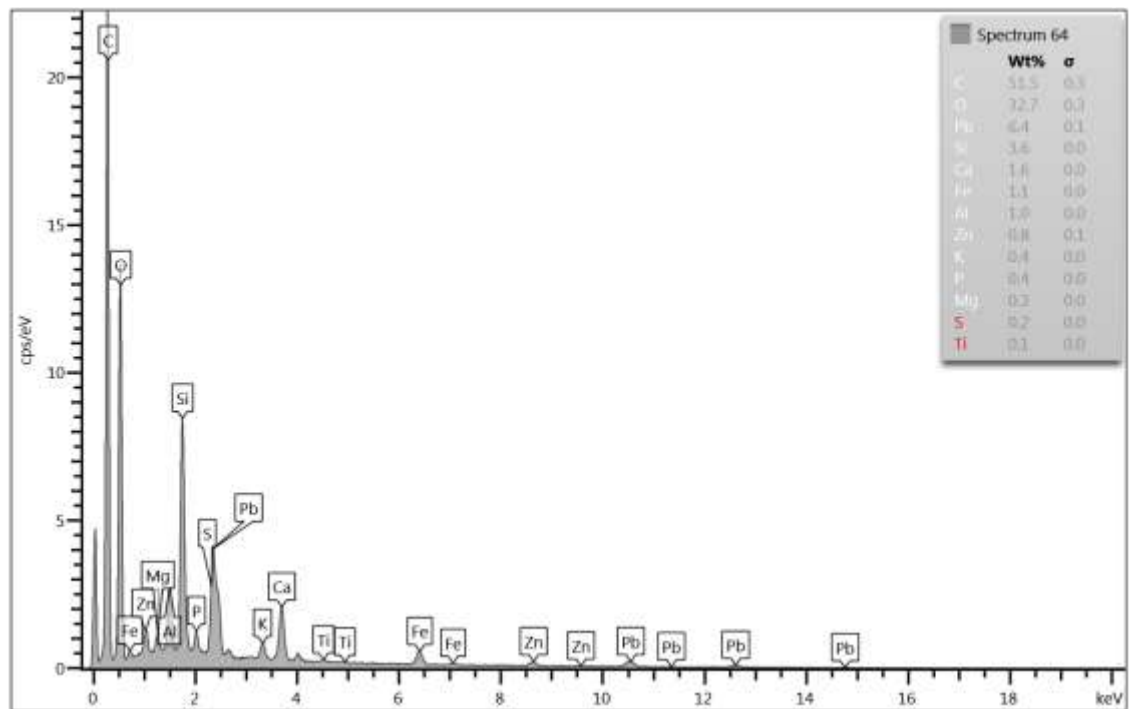
Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
HELEKOLLANE TÜKIKE	
<i>Joonisel 38 esimene IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3695, 3619, 1031, 1007, 913, 798, 754, 526, 452 Tsinkvalge (ZnO): lai neeldumine vahemikus 600-300 (võib olla) Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1400, 682 Baariumsulfaat (BaSO_4): ~1092, 636, 608 (võib olla) Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2924, 2854, 1738, 1574 (karboksülaad), 1455, 1379, 1241, 723</p>	<p>EDS spektris (joonisel 36) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Kollane ooker: Fe, O, Al, Si Pliivalge: Pb, C, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O (võib olla) Baariumsulfaat: Ba, S, O Tsinkvalge: Zn, O</p>
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS analüüsitulemused langevad kokku. Proov sisaldab kollast ookrit, pliivalget, baariumsulfaati, kaltsiumkarbonaati ja tsinkvalget. Sideaineks on estri-tüüpi aine (tõenäoliselt õli).	
TUMEKOLLANE TÜKIKE (<i>Joonisel 38 teine IR spekter</i>)	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3+kaoliin): 3693, 3651, 3618, 1030, 1006, 911, 796, 778, 756, 531, 463, , 394, 346 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1399, 680 Baariumsulfaat (BaSO_4): 636, 607 (võib olla) Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2924, 2853, 1738</p>	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
PRUUNIKASMUST (mustjas) TÜKIKE	
<i>Joonisel 38 viimane IR spekter</i>	
<p>Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 1004, 797, 778, 584, 540, 465, 419 Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): vahemikus 1430-1390, 873, 714 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): vahemikus 1430-1390, 679 Sideaine: Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2921, 2851, 1645, 1538 Estri-tüüpi aine (nt õli): vahemikus 3500-3000, 2921, 2851, 1734, 1718, 1453, 1244, 1163, 730</p>	<p>EDS spektris (joonis 37) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Pruun ooker: Fe, O, Al, Si Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Tsinkvalge: Zn, O</p>

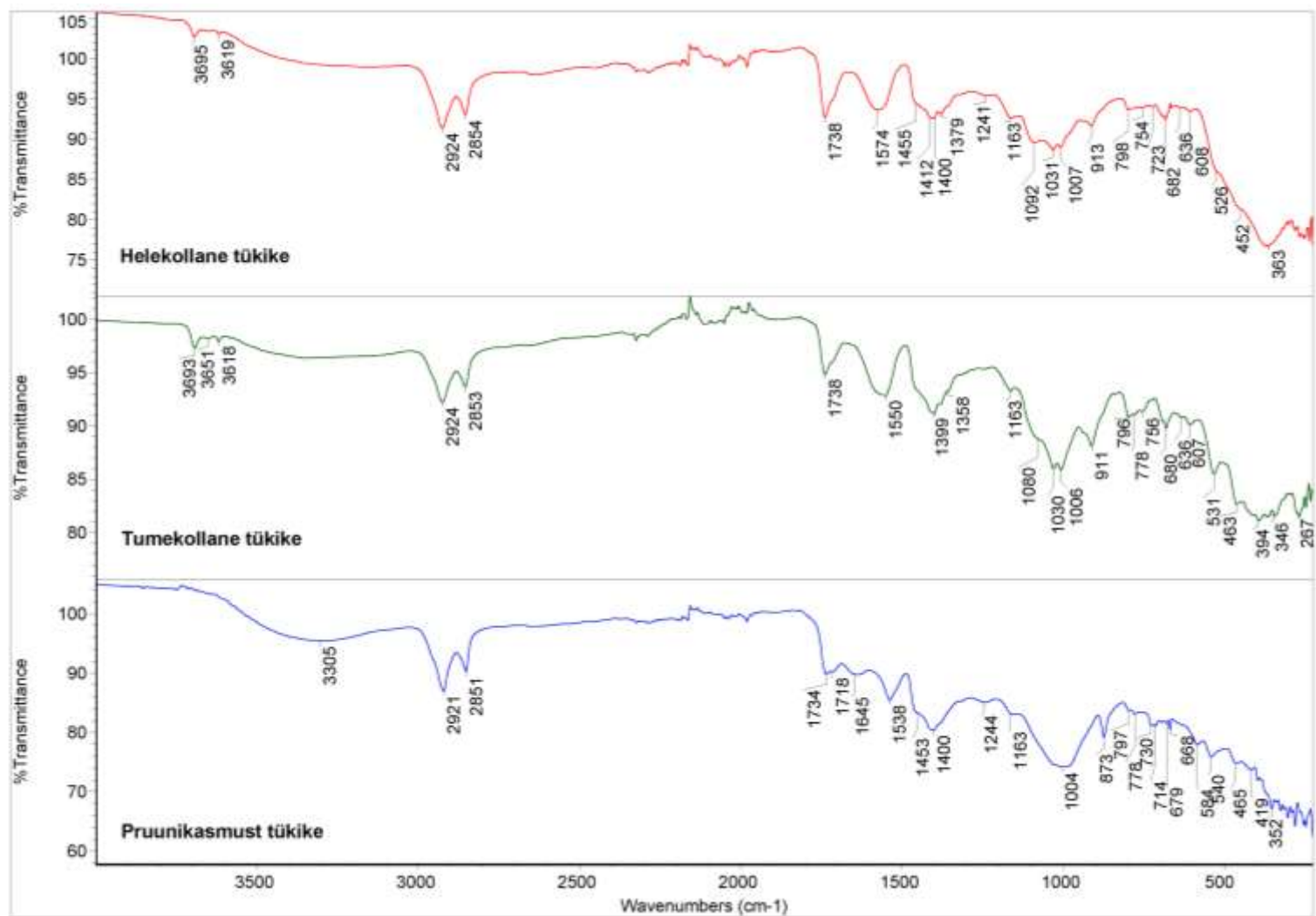
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS analüüsitulemused on üldiselt kokkulangevad. EDS spektris tuvastati lisaks veel tsingi piigid, mis võivad kuuluda tsinkvalgele.



Joonis 36. Helekollase tükikese EDS spekter



Joonis 37. Pruunikasmusta tükikese EDS spekter



Joonis 38. Erinevat värvi tükikeste ATR-FT-IR spektrid

3.9 VS-20. Tagumine külj.

Joonistel 39 ja 40 on toodud Leica optilise mikroskoobiga saadud analüüsitava proovi fotod.



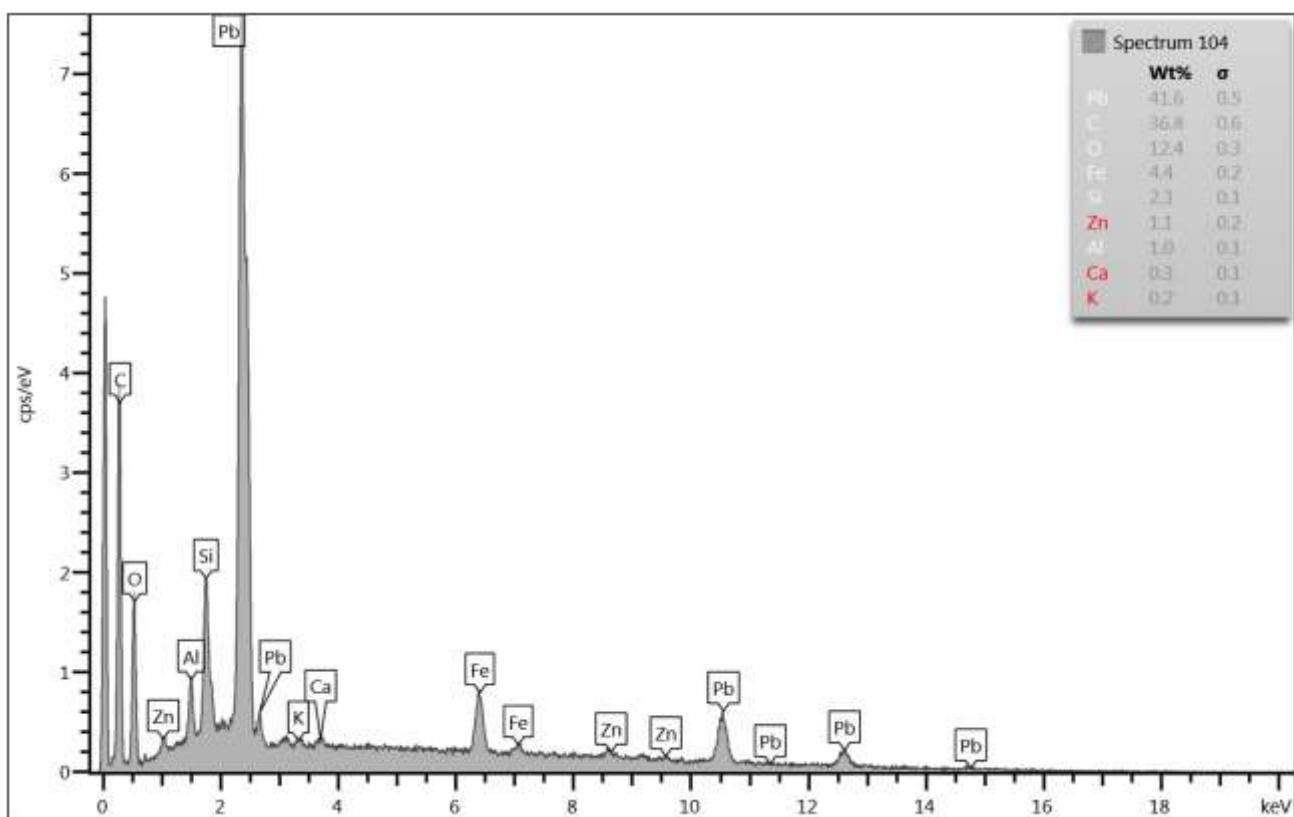
Joonis 39. Mitmekihiline proovitükk

Joonis 40. Tükk teiselt poolt

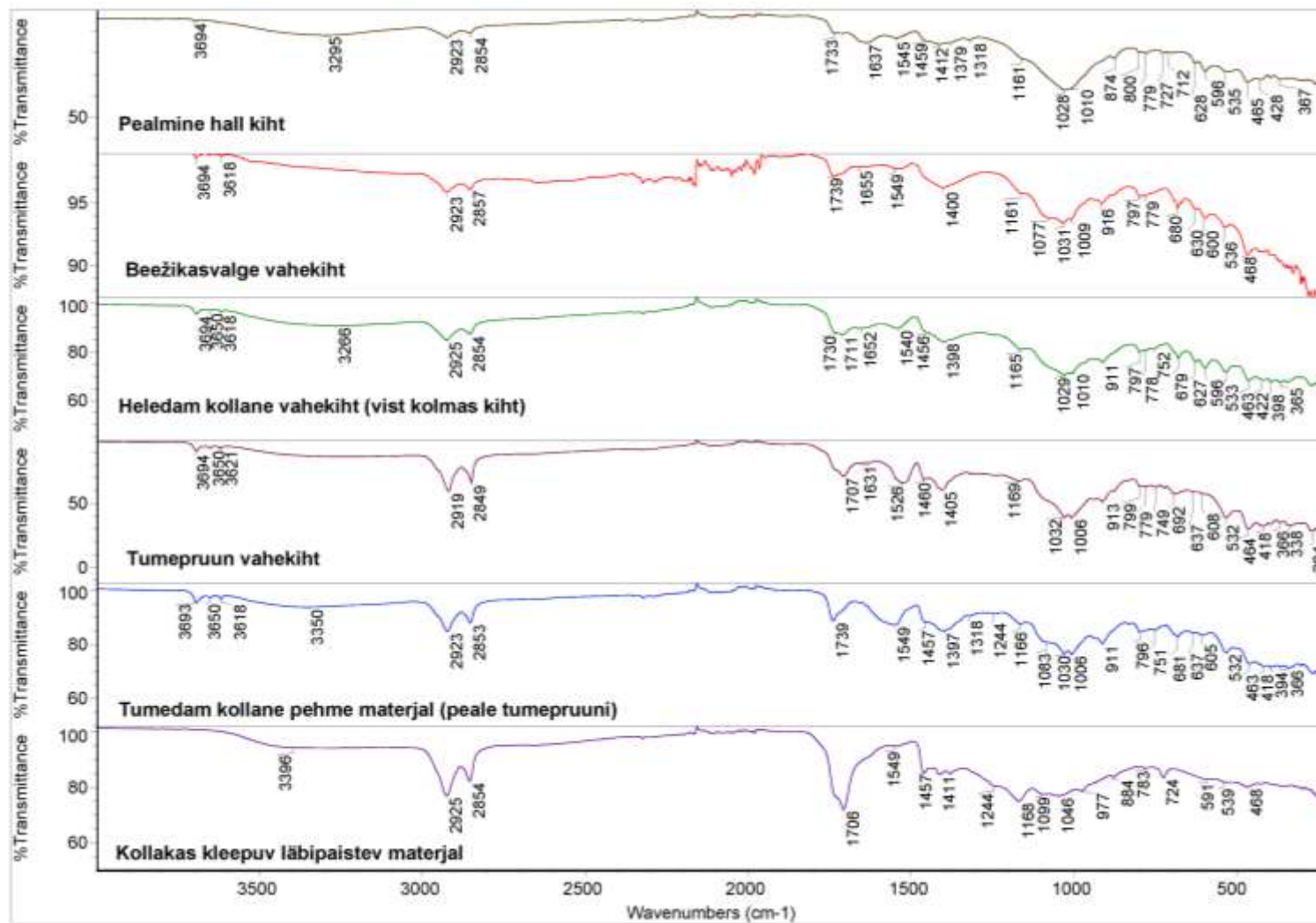
Tabelis on toodud proovi värvikihtide ATR-FT-IR ja SEM-EDS spektrite interpretatsioonid ning tabeli all illustratiivselt nende spektrid.

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS (elemendid)
PEALMINE HALL KIHIT (Joonisel 42 esimene IR spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Kaoliin: 3694, 1028, 1010, 913, 800, 779, 535-367 Baariumsulfaat (BaSO_4): 628, 596 Kriit (CaCO_3): 1412, 874, 712 Sideained: Estri-tüüpi aine (nt õli): 3295, 2923, 2854, 1733, 1459, 1379, 1318, 727 Valguline aine: 2923, 2854, 1637, 1545	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
BEEŽIKASVALGE KIHIT (vist peale halli) (Joonisel 42 teine IR spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Kaoliin: 3694, 3618, 1031, 1009, 916, 797, 779, 536, 468 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): 1400, 680 Baariumsulfaat (BaSO_4): ~1077, 630, 600 Sideained: Valguline aine: 2923, 2857, 1655, 1549 Estri-tüüpi aine: 2923, 2857, 1739, 1161	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.
HELEDAM KOLLANE KIHIT (vist kolmas kiht)	
Joonisel 42 kolmas IR spekter	
Pigmendid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3694, 3650, 3618, 1029, 1010, 911, 797, 778, 752, 533-365 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$): 1398, 679 Baariumsulfaat (BaSO_4): 627, 596 Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): vahemikus 3500-3000, 2925, 2854, 1730, 1711, 1456, 1165 Valguline aine: vahemikus 3500-3000, 2925, 2854, 1654, 1540	EDS spektris (joonisel 41) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele: Kollane ooker: Fe, O, Al, Si Pliivalge: Pb, C, O Tsinkvalge: Zn, O
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS analüüsitulemused on üldiselt kokkulangevad. EDS spektris tuvastati lisaks veel tsingi piigid, mis võivad kuuluda tsinkvalgele.	
TUMEPRUUN VAHEKIHT (Joonisel 42 neljas IR spekter)	
Pigmendid/ Täiteained: Pruun ooker või umbra: 3694, 3650, 3621, 1032, 1006, 913, 799, 779, 749, 692, 532-338 Baariumsulfaat (BaSO_4): 637, 608 (võib olla) Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 2919, 2849, 1707, 1460, 1169	Ei teinud SEM-EDS-iga analüüsi.

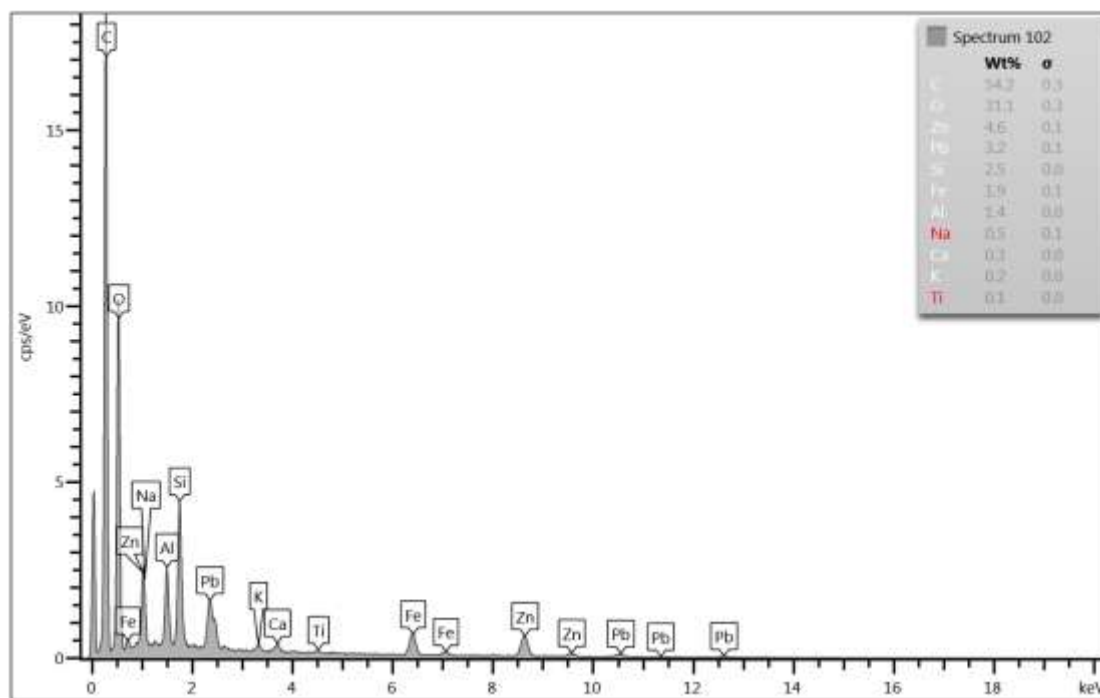
TUMEDAM KOLLANE PEHME MATERJAL (peale tumepruuni)	
Joonisel 42 viies IR spekter	<i>EDS spektris (joonisel 43) esinevad elemendid võivad kuuluda järgmistele ainetele:</i>
Pigmentid/ Täiteained: Kollane ooker (Fe_2O_3 +kaoliin): 3693, 3650, 3618, 1030, 1006, 911, 796, 751, 532-366 Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$): ~1397, 681 Baariumsulfaat (BaSO_4): ~1083, 637, 605 Sideaine: Estri-tüüpi aine (nt õli): 3350, 2923, 2853, 1739, 1457, 1397, 1318, 1244, 1166	<i>Kollane ooker:</i> Fe, O, Al, Si <i>Pliivalge:</i> Pb, C, O <i>Tsinkvalge:</i> Zn, O
JÄRELDUSED: ATR-FT-IR ja SEM-EDS analüüsitulemused on üldiselt kokkulangevad. Pigmentiks on kollane ooker, millel on juures mitmed lisandid. Sideaineks võib olla õli.	
KOLLAKAS, KLEPUV, LÄBIPAISTEV, LÄIKIV MATERJAL (Joonisel 42 viimane IR spekter)	
Sideaine/ pinnakate: IR spektris esinevad vananenud õlile iseloomulikud neeldumised.	



Joonis 41. Heledama kollase EDS spekter



Joonis 42. Erinevate värvikihtide ATR-FT-IR spektrid



Joonis 43. Tumedama kollase EDS spekter

4 Järeldused

Analüüsitavateks proovideks olid Niguliste kiriku peaportaalilt võetud **9 proovi**. Proovi olid mitmekihilised ja see tegi analüüsi keeruliseks. Analüüsitavaid kihte eraldati üksteisest mehaaniliselt skalpelliga ja igat kihti analüüsiti eraldi, nii ATR-FT-IR spektromeetri kui ka SEM-EDS-iga.

Proovide analüüsimisel lähtuti iga proovi kilekotikestel märgitud uurimisküsimusest. Järgnevalt on toodud lühike ülevaade saadud tulemustest. Täpsemalt on analüüsitulemused toodud punktis 3.

1. Proov numbriga ÜK-2. *Uurimisküsimus proovi kilekotil*: Pruunid värvikihid.

Mikroskoobiga uurides tuvastati 3 erinevat pruunikat kihti (**pealne heledam kollakaspruun kiht, hallikaspruun kiht, tumepruun vahekiht**). Keemilised uuringud näitasid, et pruuniks pigmendiks võib olla kas pruun ooker või umbra. Värvitooni muutused olenevad lisanditest, aga ka pigmendi päritolust (st kust seda toodeti). Praktiliselt kõikides pruunides kihtides (välja arvatud kollakaspruun kiht, kus puudus pliivalge) tuvastati täiteainete ja lisanditena baariumsulfaat, pliivalge ja kaltsiumkarbonaat. Sideainetena (või orgaaniliste lisanditena) tuvastati valgulist ainet ja estri-tüüpi materjali (tõenäoliselt on tegemist õliga). IR spektrite põhjal on keeruline öelda, millise valgulise ainega on tegemist. Tegemist võib olla nii temperavärvi sideaine, kui ka loomse liimiga.

2. Proov numbriga ÜK-3. *Uurimisküsimused proovi kilekotil*: Pigment või sammal? Kas on tsementi?

Mikroskoobiga proovitükke uurides ja skalpelliga käsitsi kihte eraldades tuvastati 5 kihti: **pealne tumepruun kiht**, selle all **kollane kiht, tumepruun vahekiht, beežikasvalge kiht** ja alumine **beežikas kiht**. ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringute põhjal võib järeldada, et pealne tumepruun kiht, kui ka tumepruun vahekiht sisaldavad tõenäoliselt pruuni ookrit ja lisanditena pliivalget ja kaltsiumkarbonaati ning sideainetena nii valgulist, kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli). Kollane kiht sisaldab pigmendina kollast ookrit, täiteainetena pliivalget ning kaltsiumkarbonaati ja sideainetena nii valgulist kui ka estri-tüüpi ainet (nt õli). Eelviimane beežikasvalge ja alumine beežikas kiht sisaldavad mõlemad kaoliini, pliivalget, kaltsiumkarbonaati ja sideainetena valku ja estri-tüüpi ainet.

Keemiliste uuringute käigus sammalt ei tuvastatud ning tsemendi olemasolu ei täheldatud.

3. Proov numbriga ÜK-9. *Uurimisküsimused proovi kilekotil*: Ooker? Mitu kihti?

Mikroskoobiga uurides tuvastati proovidel üle 7 kihi. Keemilised uuringud teostati kuuele kihile (**pealne pruunikas kiht, helekollane, tumekollane, mustjas, rohekaskollakas, alumine tumepruun kiht**). Täpsemalt tulemused on toodud punktis 3.3. Tuvastati mitu kollast kihti: helekollane, tumekollane ja rohekaskollane vahekiht. SEM-EDS uuringud tehti pealmisele pruunikale ja helekollasele kihile. Analüüsid näitasid, et pruun kiht sisaldab värvianava komponendina pruuni ookrit ja helekollane kiht kollast ookrid. Mõlema värvikihi EDS spektrites tuvastati lisandina tsinkvalge, pliivalge ja kaltsiumkarbonaat. ATR-FT-IR uuringutest tuvastati ka baariumsulfaat. Sideainetena tuvastati kõikides kihtides nii valku kui ka estri-tüüpi ainet.

4. Proov numbriga PS-10. *Uurimisküsimus proovi kilekotil*: Kollakas ooker?

Mikroskoobiga proovitükke uurides tuvastati mitu kihti. Valdavalt esines selline kihistus: pealne roheline, selle all kollane ja beežikasvalge materjal. Lisaks tuvastati kaks erinevat kollast värvi – hele- ja tumekollane.

Keemilised uuringud teostati järgmistele tükikestele (kihikestele): **rohelisele, helekollasele, tumekollasele ja beežikasvalgele** tükikestele. Täpsemad tulemused on toodud punkti 3.4. Üldistatult saab öelda, et roheline pigmendina tuvastati roheline muldpigment ning kollase pigmendina kollane ooker. Täiteainetena tuvastati hele- ja tumekollastes kihtides pliivalget, tsinkvalget, kaltsiumkarbonaati ja ka kipsi. Sideainetena tuvastati valguline aine ja estri-tüüpi aine.

5. **Proov numbriga PS-16. Uurimisküsimus proovi kilekotil:** Kollakas/pruun/ must pigment.

Analüüsitavad proovitükid olid mitmekihilised. Keemiliste uuringute jaoks eraldati käsitsi 5 kihti: **kollane, tumepruun, helepruun, tumehall (mustjas) ja helerohekas** kiht. Valdavalt on kasutatud ookervärve: kollast ja pruuni ookerit. Värvitooni muutmiseks on kasutatud erinevaid lisandeid ja täiteaineid (pliivalget, tsinkvalget, baariumsulfaati, kaltsiumkarbonaati, välistada ei saa ka süsi). Sideainetena tuvastati ka siin valguline aine ja estri-tüüpi aine (nt õli). Täpsemalt on tulemused toodud punktis 3.5.

6. **Proov numbriga PS-17. Uurimisküsimus proovi kilekotil:** ooker?

Analüüsiiti **valget, tumekollast, helekollast, hallikat ja pruuni** värvi materjale. Valge materjal sisaldab kipsi, kaltsiumkarbonaati ja silikaatseid lisandeid. Hele- ja tumekollased materjalid sisaldavad pigmendina kollast ookerit, lisanditena aga pliivalget, tsinkvalget ja kaltsiumkarbonaati. Pruunikas materjal, mis oli võetud tüki teiselt poolelt, sisaldab pruuni ookerit, baariumsulfaati, pliivalget, tsinkvalget, ja ka kipsi. Hallika tooniga materjal sisaldab kaoliini, kipsi ja kaltsiumkarbonaati. Sideainetena on kasutatud kas valgulist ainet või estri-tüüpi ainet.

7. **Proov numbriga PS-20. Uurimisküsimus proovi kilekotil:** Beež pigment?

Mikroskoobiga proovitükke vaadeldes tuvastati, et pealmine kiht on rohekaskollakat värvi. Peale pealmist kihti tuvastati kollakas vahajas kiht ja alumine valge kiht. Sarnaselt eelnevate tulemustega tuvastati mõlemal kollakal kihil (rohekaskollane ja kollakas vahajas kiht) pigmendina kollane ooker ning lisanditena pliivalget ja kaltsiumkarbonaati. Alumine valge kiht sisaldab kipsi, silikaatseid aineid ja kaltsiumkarbonaati. Sideainet kõikidel kihtidel oli keeruline tuvastada, sest antud ATR-FT-IR spektrites pole karakteristikke neeldumisi.

8. **Proov numbriga VS-19. Uurimisküsimus proovi kilekotil:** Kollane/ must pigment?

Analüüsimiseks saadi palju väikeseid erinevat värvi tükikesi. Lähtudes uurimisküsimusest valiti keemilisteks uuringuteks helekollane, tumekollane ja pruunikasmust (mustjas) tükike. Analüüsitulemused sarnanevad eespool kirjeldatud tulemustele. Antud proovi analüüsitulemused on täpsemalt toodud punktis 3.8.

9. **Proov numbriga VS-20.**

Analüüsitavad proovitükid olid mitmekihilised ja nende eraldamine oli mõnevõrra keeruline (kõiki kihte ei saadudki eraldada). Käsitsi suudeti eraldada 6 kihti. Uuringud näitasid, et kollased värvid sisaldavad pigmendina kollast ookerit, pruunid pruuni ookerit. Beežikasvalge kiht sisaldab pliivalget, kaoliini ja baariumsulfaati. IR spektrite järgi tuvastati sideainetena õli ja ka valgulise aine jälgi. Eriti huvitav tulemus saadi kollaka, kergelt läbipaistva ja läikiva materjali analüüsimisel. Tegemist võib olla vananenud õli tükikesega. See mõnevõrra annab ka vihje, et estri-tüüpi aine võibki olla õli.

5 Lisad

Lisa 1. Proovide asukohad

