

Magyar Képzőművészeti Egyetem
Doktori Iskola

A restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolata

**A szervesetlen pigmentek polarizációs
mikroszkópos vizsgálatának szerepe**

Galambos Éva
DLA értekezés
2007

Témavezető: Menráth Péter
DLA habil, egyetemi tanár

Tartalomjegyzék

I. Bevezető	4
A kutatás módszerei.....	4
A kutatás eredményei.....	5
A restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolatáról.....	5
A pigment könyvtár szerepe.....	8
II. A restaurátori vizsgálatok felépítése és módszerei:	9
A fototechnikai vizsgálatok (mint a mikroszkópos vizsgálatok előkészítő fázisa):.....	10
Próbatábla vizsgálatai UV, lumineszcens és infravörös felvételek alapján.....	12
A mikroszkópos vizsgálatok	14
A keresztmetszet-csiszolatok vizsgálata felső megvilágítással.....	15
Lumineszcens mikroszkopizálás.....	16
Az „eredetiség” meghatározása és a mikroszkópos keresztmetszet-csiszolatok vizsgálatainak kapcsolata.....	20
Vizsgálatok átmenő polarizált fényben, alsó megvilágítással:	21
Szemcsarakter, morfológiai tulajdonságok.....	21
A szemcsék mérete.....	21
A szemcsék formája.....	23
A szemcsék felülete.....	25
Egyéb jellemzők, zárványok, buborékok.....	27
Optikai tulajdonságok.....	28
A szemcse színe és a pleokroizmus.....	28
A törésmutató vizsgálata.....	29
A kettőtörés vizsgálata (kioltás módja, interferencia szín, belső visszaverés szerepe).....	31
A tengelykép meghatározás.....	34
Segédlemezek, szűrők.....	35
Kémiai analitikai módszerek	36
A vizsgálati sor vége, a nagyműszeres vizsgálatok	36
III. A feldolgozott pigmentek polarizációs mikroszkóppal történő azonosításának gyakorlati tapasztalaton alapuló lehetősége, és a feldolgozott pigmentek listája	39
Szervetlen kék pigmentek:	42
Han kék (mesterséges bárium-réz-szilikát).....	42
Egyiptomi kék (mesterséges kalcium-réz-szilikát).....	43
Vivianit (természetes kék vas-foszfát ásvány).....	44
Azurit (természetes bázisos-réz karbonát).....	45
Mesterséges azurit (mesterséges bázisos réz-karbonát).....	46
Ultramarin (természetes kén tartalmú nátrium-alumínium-szilikát komplex, lapis lazuli).....	47
Mesterséges ultramarin (mesterséges kén tartalmú nátrium-alumínium-szilikát komplex).....	48
Smalte (kobalt-oxid-szilikát, örölt kék színű üveg).....	49
Porosz kék (mesterséges hidratált vas-hexacianoferrát komplex).....	50
Cölin kék (mesterséges kobalt-ón-oxid).....	53
Mangán kék (mesterséges bárium-manganát-szulfát).....	54

Szervetlen zöld pigmentek:	55
Zöldföld (természetes kétértékű agyagos vas-szilikát)	55
Malachit (természetes bázisos réz-karbonát)	57
Mesterséges malachit (mesterséges bázisos réz-karbonát)	58
Verdigris (különböző kémiai összetételű mesterséges réz-acetátok gyűjtőfogalma. Két fő változata van: 1. bázikus verdigris, 2. semleges verdigris)	59
Kobalt zöld (kobalt-oxid és cink-oxid izomorf keveréke)	62
Scheele zöld (mesterséges változó összetételű réz-arzenit)	63
Smaragd zöld (mesterséges réz aceto-arzenit)	64
Króm-oxid zöld (mesterséges króm-oxid)	66
Krom-oxid-hidrát zöld, viridián (mesterséges króm-oxid-hidrát)	67
Egyéb réz zöldek és réz sók	59
Szervetlen vörös pigmentek:	68
Vörös okkerek (természetes vas-oxid tartalmú vörösek)	68
Realgár (természetes, vagy mesterséges arzén-szulfid)	69
Mínium (mesterséges ólom tetra-oxid)	70
Cinóber (természetes higany-szulfid)	71
Mesterséges cinóber vagy vermillion (mesterséges higany-szulfid)	72
Mesterséges vas-oxid vörösek	73
Krómvörösek (ólom-kromát változatai)	74
Kadmium vörösek (kadmium tartalmú vörösek)	76
Szervetlen sárga pigmentek:	78
Sárga okkerek (természetes vas-oxid sárgák)	78
Mesterséges vas-oxid sárgák	80
Jarosit (természetes kálium- és vas(III)-szulfát ásvány:	81
Auripigment (arzén-szulfid)	83
Ólom tartalmú sárgák:	84
Masszikot (ólom-oxid litharge típus, ólom-oxid masszikot típus)	85
Ólom-ón sárga (ólom-sztannát) I és II. típus	87
Nápolyi sárgák (ólom-antimonát)	89
Mozaik arany (ón-szulfid)	93
Turner sárga (ólom-oxi-klorid)	92
Kobalt sárgák (kálium-kobalt-nitrit vagy kálium-nátrium-hexanitro-kobalt)	94
Kadmium-sárgák (kadmium-szulfid)	95
Krómát tartalmú sárgák csoportja:	97
Krómsárgák: (ólom-kromát, és ólom-kromát-szulfát)	98
Cinksárga (két féle cink-kálium-kromát komplex)	100
Stroncium sárga (stroncium-kromát)	101
Barit sárga (bárium-kromát)	102
Kalcium-kromát sárga (kalcium-kromát fajtái: bázikus, hidrát, vagy hidroxid- hidrát)	103
Nikkel-Titán sárgák	104
Összefoglaló táblázatok	106
<u>IV A mestermunka, az előadások anyagának felépítése</u>	110
<u>V. Zárszó</u>	124
Köszönetnyilvánítás	125
Képjegyzék	126
Irodalomjegyzék	129

I. Bevezető

A dolgozat a restaurátori vizsgálatok, és egyéb tudományterületek kapcsolatában a szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálatának szerepével foglalkozik, azon belül részletesebben, az átmenőfényes pigment meghatározási technikát ismerteti.

A téma feldolgozásával arra szeretném a figyelmet felhívni, hogy ez a vizsgálati módszer egy **lépcsőfok** a műtárgyak kutatási sorában. Bizonyos esetekben önálló analitikai technikaként is alkalmazható, máskor pedig a nagyműszeres vizsgálatok előkészítő fázisaként állja meg a helyét.

Előnye, hogy gyakorlati alkalmazása, megfelelő felkészültség mellett egyszerű, gyors és olcsó (természetesen abban az esetben, ha rendelkezésre áll a megfelelő mikroszkópos berendezés). Ha az egymásra épülő vizsgálatok részfolyamatait (mintavétel, fototechnikai és mikroszkópos vizsgálatok, stb.) egyazon személy, azaz a tárgyat „mélységében” ismerő restaurátor végzi, akkor olyan adatmátrix állítható össze, mely az egyéb tudományterületek, műtárgyakat érintő vizsgálódásai számára is megbízható, értékes adatokat szolgáltat.

Annyiban viszont korlátozott, hogy a mikroszkópos vizsgálat eredménye nem hasonlítható össze egyéb mérőműszerek pontos adataival, nem ad grafikus/metrikus adatsort, és a kiértékelés nagy százalékban a szakember (restaurátor) gyakorlatán, azaz a látott információ értelmezésén múlik. Emellett hátránya, hogy szerves pigmentek esetén csak bizonyos anyagok meghatározására alkalmas.

Egyik fő feladatomban, a saját gyakorlati tapasztalatomból kiindulva, azt tartom, hogy ennek az alapvizsgálati módszernek a lehetőségeit közérthetően bemutassam, illetve a szerves pigmentek átmenőfényes vizsgálatához egy olyan alap-adatbázist hozzak létre, amelynek alapján az eredmények kiértékelése lehetővé válik.

Kérdésfeltevés:

Milyen pontokon kapcsolódnak az egyéb tudományterületek (főként a művészettörténet) és a restaurátori vizsgálatok?

Hogyan épül be a restaurátori vizsgálatokba a szerves pigmentek mikroszkópos vizsgálata?

A szerves pigmentek esetén, melyek a restaurátori gyakorlatban is használható mikroszkópos rásó és átmenőfényes vizsgálati technikák? Milyen tulajdonságok alapján történik a kiértékelés?

Mennyire lehet a restaurátori alapvizsgálatokkal (fototechnikai, mikroszkópos és kémiai analízissel) a szerves pigmenteket meghatározni? A meghatározáson túl milyen szempontból fontos még ez a vizsgálati módszer?

Mely szerves kék, zöld, vörös és sárga pigmentek, vagy pigment csoportok alkotják a „történelmi palettát”?

A kutatás módszerei:

Irodalmi kutatás:

A szerves pigmentekről szinte kizárólag idegen nyelven áll rendelkezésünkre forrásanyag. Magyar nyelven mindössze Kurt Wehlte, eredetileg 1967-ben kiadott 'A

festészet nyersanyagai és technikái¹ című könyvében találhatóak meg rendszerezett formában, de az ebben szereplő információk egy része mára elavultnak tekinthető, és a vizsgálatokhoz szükséges speciális adatokat nem is tartalmazza.

A pigmentek polarizációs mikroszkópos analiziséről a legteljesebb a 2004-ben, angol nyelven kiadott *'Pigment Compendium'*² névre keresztelt kézikönyv. Ez nagy hiánypótlás volt ezen a területen, mely struktúráját tekintve hasonló az általam is használt „szótárszerű” szerkezettel, amelyet a vizsgálatok során, kézikönyv jelleggel lehet alkalmazni.

Számos további forrás (beleértve az angol nyelvű *Artists' Pigments* sorozat, illetve a *Studies in Conservation* cikkeit) áttanulmányozásával igyekeztem a szervesetlen kék, zöld, sárga és vörös pigmentekről részletes adatokat gyűjteni. A forráskutatás – az átmenőfényes mikroszkópos vizsgálatokra vonatkozó megállapítások mellett – kiterjedt az egyes pigmentek használatára és egyéb tulajdonságaival kapcsolatos vonatkozó ismeretekre is.

A „pigment könyvtár” kiépítése, fejlesztése és a digitális képanyag létrehozása rendszerezése:

Mivel a pigmentek átmenőfényes polarizációs mikroszkópos vizsgálata vizuálisan megállapított információk kiértékelésével történik, ehhez mindenképp összehasonlító anyagra van szükség. Ennek a referencia anyagnak, az úgynevezett „pigment könyvtárnak” a kiépítése 2001/2002-ben kezdődött el.³

A „pigment könyvtár” tárgylemezre, ismert törésmutatójú közegbe beágyazott, fedőlemezzel lefedett, bevizsgált⁴ pigmentekből készült porpreparátum gyűjtemény. Ezeket vizsgáltam, -fotótechnikai és mikroszkópos technikával -, kielemeztem és a szakirodalmi adatokat a restaurátori gyakorlati tapasztalat alapján összegeztem.

A kutatás eredményei

Az átmenőfényes mikroszkópiás vizsgálati módszer esetében pontosíthatóvá vált a a szervesetlen pigmentek azonosíthatóságának mértéke.

Összeállításra került az a „pigment könyvtár”, ami alap-adatbázisként szolgálhat a jövőbeni tudományos kiértékelésekhez. Ennek része a kék, zöld, vörös és sárga pigmentekre vonatkozó táblázatos, összefoglaló adatbázis is.

A dolgozat – az értekezési forma adta keretek között – mutat rá a polarizációs-mikroszkópiás eljárás, műtárgyvizsgálati módszerek körében elfoglalt alapvető, tudományos hasznára/szerepére.

Feldolgozásra került a vizsgálatok kapcsán keletkezett képanyag – ami összehasonlító referenciaanyagként és oktatási segédanyagként egyaránt használható.

Az elkészült mestermunka pedig a „pigment könyvtár” és az irodalmi adatgyűjtésből származó ismeretek fotóanyaggal illusztrált digitális feldolgozása, ami az összehasonlító és oktatási anyag alapját képezi.

A restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolatáról

¹ Eredetileg: Kurt Wehlte (1967): *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Otto Maier Verlag, Ravensburg 1967, majd magyarul első kiadás, (1994) Balassi kiadó, MKF, Budapest

² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. (2004): *The Pigment Compendium*, Elsevier (2004)

³ 2001-ben írt szakdolgozatomhoz (Galambos Éva: A fontosabb, ókortól a XIX. Század végéig, főként Európa területén használt szervesetlen kék, zöld és vörös pigmentek, MKE) és témavezetésemmel Károlyi Anna 2002-ben írt (A fontosabb, ókortól a XIX. század végéig, főként Európa területén használt szervesetlen sárga fehér és barna pigmentek, MKE) szakdolgozatához mellékelve kezdődött el.

⁴ Röntgen diffrakcióval, (XRD) *Kriston László és Sajó István*.

A dolgozat segítséget nyújt mind a restaurátor szakembereknek, mind a többi tudományterületeken dolgozóknak, hogy a közös munkájuk eredményesebb legyen, avval hogy bemutatja ennek a vizsgálati módszernek a lehetőségeit és korlátait, meghatározza a szervesen kék, zöld, vörös és sárga pigmentek esetén a mikroszkópos azonosítás lehetőségét. Mindezzel tisztázva, milyen kapcsolódási pontokon épülhetnek be az egyik szakterület kutatásaiba, a másik terület által nyújtott információk.

Ehhez a különböző szakterületeknek kölcsönösen, egymást segítve kell dolgozniuk. Az együtt gondolkodáshoz közös nyelvet kell használniuk. Valamilyen szinten minden területnek értenie kell a másik terület kérdéseit, hogy azokra megfelelő, pontos választ tudjanak adni.

Egyszerű példával ezt úgy tudnám illusztrálni, hogy ami a restaurátornak *azurit*, az a természettudósnak *bázisos réz-karbonát*, a művészettörténészek megfogalmazásban pedig egy kék festék, amivel Mária köpenyét festették.

Mindenki ugyanarról a kék festékről beszél, amit ma ráadásul nem is kéknek, hanem mondjuk feketének látunk. Az elváltozás okának kiderítése csak a restaurátor közreműködésével történhet.

A művészettörténésznek fontos tudnia, hogy az eredeti festék hogy nézett ki, (tényleg kék volt-e?), hisz ennek megjelenéséről, stílusáról ír. A restaurátornak kiderítenie, milyen anyagokat tartalmaz a réteg, hogy a ma látható színhatás okát bizonyítsa, és azokat megfelelően kezelhesse, konzerválhassa. Ehhez vizsgálatokra van szüksége, amelynek egy részét, a mikroszkópos vizsgálatok szintjéig, önmaga is elvégezheti. Sokszor azonban szüksége van olyan műszeres vizsgálatokra, melyek alátámasztják az általa megállapítottakat, vagy azokra pontosabb kémiai, fizikai magyarázatot nyújtanak.

Például lehet, hogy az elsötétedett festékből vett minta keresztmetszet-csiszolatán látható, hogy az eredeti kék szín sötét megjelenésének oka, hogy egy elsötétedett, barna lakkréteg van a felszínen. Ha az ez alatt lévő eredeti kék festékréteg ép, akkor a sötét lakk eltávolításával az eredeti színhatás visszaállítható.

Ha a feketedés a kék szemcséken történt, és nem a lakkréteg az oka a sötét megjelenésnek, akkor annak pontos bizonyításához, (például azurit volt a kék réteg és azon fekete réz-oxid alakult ki), már nagyműszeres analízises alátámasztást is igényelhet. Ahhoz, hogy a sötétedés valódi okát megismerjük, az eredeti színekről pontos információkat kaphassunk, a festékrétegekből készült keresztmetszet-csiszolatok és a pigmentek átmenőfényes vizsgálatára van szükség.

Pontosan meghatározni, mi az a tudás mennyiség, amire az egyéb területeken dolgozó szakembereknek szükségük van, hogy belevághassanak a másik terület mélységeibe, igen nehéz. Kell-e a művészettörténésznek ismernie az azurit kémiai összetételét, metamorf változatait, vagy a vegyésznek, aki műszeresen meghatározza a pontos összetételt tudnia, hogy Mária köpenyének ikonográfiailag kéknek kell lennie?

A gyakorlati részt nézve pedig, ki tudná-e venni vajon a művészettörténész a megfelelő minőségű festékmintát ahhoz, hogy bebizonyítsa eredetileg milyen színű volt az említett réteg? Másrészt a vegyész/fizikus (aki természetesen „érti a kapott eredményt”) értelmezheti-e helyesen, azt a komplex adathalmazt, amit a minőségében inhomogén minta jelent?

A válasz általában az előbbi kérdésekre: nem. A restaurátorok feladata a vizsgálatra szánt területeket felmérni, a mintákat oly módon kipreparálni, hogy a kérdésre ténylegesen választ nyújtó mikroszkópos és műszeres vizsgálatokat elvégezhessek, vagy végeztessék, amellet a bizonyító erejű csatolt dokumentációt elkészítsék.

A lényeg a megfelelő mintavétel. Ehhez mindenképp megfelelő szakmai felkészültségre és kiterjedt anyagismeretre van szükség.

A tárgy anyagának vizsgálatakor már nemcsak a felszint nézzük, hanem befelé haladva, az anyagok szerkezetében is kezdünk kutatni. Itt egy dimenzióval, nagyságrenddel, mélyebbre, a milliméterek világába keveredünk. Ez már a restaurátorok területe, ebben tudnak ők tájékozódni. Hasonlással élve, itt ők a tolmácsok a különböző műtárgyakkal foglalkozó tudományterületek között. A restaurátorok teszik fel a kérdéseket a „mikronok világában” dolgozóknak (a természettudósoknak, vegyészeknek, fizikusoknak), és az ezekre kapott válaszokat fordítják le úgy, hogy a műtárgy igazi értékét a „látványt”, értelmezni lehessen, amit a művészettörténet dolgoz fel. Mindkét területtel kell tudniuk kommunikálni, kérdezni, értelmezni, válaszolni.

A dokumentálási folyamatnak, **a tárgy történetének** kutatásában óriási szerepe van, mivel a beavatkozások (a restaurálás) után egy új állapot jön létre, melyek a korábban történeteket felülírják. A restaurálás során gyakran eltávolítják az átfestéseket, azaz a „tárgy történetének rétegeit”. Ez nagy felelősség, és erre sokszor nem fektetünk kellő hangsúlyt, annak ellenére, hogy ez teljesen egyértelműen, ugyanúgy hozzátartozik a műtárgy kutatásához. Mélyebben nem szeretnék belemenni ebbe az etikai kérdésbe, csak egy újabb felkiáltó jelet szeretnék tenni a mellé a mondat mellé, hogy mennyire fontos a műtárgyak anyagaink (köztük pigmentjeinek) **felmérése**, illetve **dokumentálása**, beleértve kultúrtörténeti, dokumentatív értékkel rendelkező nem eredeti, vagy átfestési rétegeket is!

A pigmentek meghatározásával, a festett rétegek datálása döntő jelentőségű lehet az **eredetiség** eldöntésének kérdésében is. A pigment-használatról, a rétegszerkezetekről, a **festéstechnikáról** a mikroszkópos vizsgálatok nyújtanak teljes képet.

A megfelelő részletességgel dokumentált műtárgy **a beavatkozások elvégzése után is** kutatható, **összehasonlítható!** Amennyiben a vizsgált keresztmetszet-csiszolatok azonos számú, egyező karakterű, hasonló szerkezetű réteget tartalmaznak, később is bizonyítható a tárgyak korábbi összetartozása (pl.: táblaképek, melyek egyazon oltárról származnak – mivel azonos anyagokkal, azonos módon festették át őket.).

Tehát a restaurátor és az egyéb tudományterületek kapcsolatában meg kell találnunk azt az egyensúlyt, ahol a különböző természettudományok, bölcsészettudományok, a művészet, a restaurálást alátámasztva, közösen segítik a **tárgy „anyagának” megőrzését** és **„szellemi értékének” értelmezését**.

Manapság, amikor a természettudományos vizsgálatok ilyen mennyiségű és minőségű adathalmazokat hoznak létre, azok használható, pontos interpretálásához mindenképp ezek **rendszerezésére** van szükség.

Az ismeretanyagok rendszerezésének egyszerűnek, átláthatónak, bővíthetőnek, elérhetőnek, az adott szakma szempontjainak megfelelőnek kell lennie, kihasználva a korszerű eszközök nyújtotta lehetőségeket. Egy ilyen rendszer kialakításában motivált az – a diákkoromban felmerült – igény, mely a szervesen pigmentek, restaurátori szempontok szerinti könyvtárba sorolását tűzte ki célul.

Munkám során élni kívántam a technika jelenkori vívmányaival, – reményeim szerint – megteremtve ezzel a későbbi továbblépés lehetőségét.

A pigment könyvtár szerepe

A szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálata, bizonyos optikai tulajdonságok megállapításán és kizárásán alapul. Ehhez nélkülözhetetlen egy használható adatbázis, azaz a pigmentekből összeállított „tár”, amelyben a vizsgálati eredmények alapján megkereshetjük, mely anyagok jöhetnek szóba. Ez a „pigment könyvtár”, mely egyben a restaurátorok mikroszkopizálási gyakorlatának vizuális segédanyaga. Ennek kiépítésével a szakdolgozatom (2001) megírása óta foglalkozom.

Általánosan a festészetben használt szerves pigmentekről magyar nyelven igen kevés irodalmi adat áll rendelkezésre és a mikroszkópos vizsgálatairól még kevesebb. Magukról a mikroszkópos vizsgálatokról egyetemi jegyzet⁵ létezik, de ez nem kifejezetten a pigmentekkel kapcsolatos.

A rendszerezés alap gondolatát az *Artists' Pigments* sorozat⁶ adta, amivel szakdolgozatom 2001-ben történt megírása előtt találkoztam. Ebben a sorozatban részletes adatokat találhatunk a pigmentek használatával és vizsgálataival kapcsolatban is, de ez nem kifejezetten mikroszkopizálási szempontból íródott. A máig megjelent négy kötetben sem szerepel minden fő szerves pigment, így a rendszer felállításához csak részben tudtam felhasználni.

A összegzés tekintetében a legteljesebb forrás a már említett, 2004-ben, angol nyelven kiadott *'Pigment Compendium'*⁷ névre keresztelt kézikönyv. A gyakorlati munka során azonban világossá vált, hogy ez a könyv, és cd-romos változata sem kifogástalan. Problémája, hogy túl sok olyan anyagot is szerepeltet, amelyet nem használtak festészeti nyersanyagként. Az adatok keresése is túl bonyolult, a nem megfelelő csoportosítás miatt. Alaposabb tanulmányozásakor kiderültek az adatokra vonatkozó egyéb hibák is, melyek felülvizsgálatára is szükség volt. Hozzátenném viszont, hogy ma ez a legteljesebb, egyetlen képes adatbázissal is rendelkező alapmű.

Az általam felállított rendszer jóval specifikusabb, kifejezetten csak a szerves pigmentekkel foglalkozik, a restaurátori vizsgálatokhoz szükséges adatokat dolgozza fel részletesen. Az erről készült képanyag pedig az eljárás oktatásához nélkülözhetetlen segédanyag alapja lehet.

Az könyvtár összeállítása **színek szerint** történt, mivel ez az elsődleges keresési szempont. Az összeállított szerves pigmentek listája mára már csaknem teljes, illetve könnyen fejleszthető.

Nyitott kérdés, hogy hányféle szerves pigment létezik valójában, mivel e tekintetben főleg a modern változatok köre elég bizonytalan, sok esetben felderítetlenek az egyes pigmentek alcsoportjai (kisebb kémiai eltérésű változatai vagy izomorfjai).

Az általam elkezdett „történelmi paletta” definiálása viszont megkönnyíti az újonnan azonosított anyagok besorolását, és ez az – a restaurátor hallgatók egyetemi oktatásában is eredményesen használható – alap-adatbázis, amire a későbbi ismeretek ráépülhetnek.

A „paletta” vagyis a pigmentek ismerete megkönnyíti a nagyműszeres vizsgálati eredmények kiértékelését is. A mai korszerű vizsgálati módszerek sokszor túl érzékenyek. A szennyezett, vagy elváltozott minták vizsgálata kibogozhatatlan eredményekhez is vezethet. Ha előzetesen tisztázzuk, hogy az adott pigment mely csoportba sorolható, kizárásos alapon, a műszeresen nyert adatok is értelmezhetővé válnak. Ezáltal, a – helytelen

⁵ Kriston László: A műtárgyvizsgálatok fizikai alapjai, Egyetemi jegyzet, MKF

⁶ Feller, R.L., ed. 1986, *Artists' Pigments, Vol. 1.* Cambridge: Cambridge University Press,

Roy, A., ed. 1993, *Artists' Pigments, Vol. 2.* New York: Oxford University Press,

FitzHugh, E.W., ed. 1997, *Artists' Pigments, Vol. 3.* New York: Oxford University Press,

Berrie H. B., ed. 2007, *Artists' Pigments, Vol. 4.* New York: Oxford University Press,

⁷ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. (2004) *The Pigment Compendium*, Elsevier

mintavételből és a szennyezőanyagok jelenlétéből adódó – hibás azonosítás valószínűsége csökken.

II. A restaurátori vizsgálatok felépítése és módszerei:

A restaurátori vizsgálatok részei:

roncsolásmentes fotótechnikai vizsgálatok:

- normál felvétel (totál, részlet, makró és sűrűfényes)
- UV reflexiós felvétel
- UV lumineszcens felvétel
- infravörös reflexiós felvétel

roncsolásos mikroszkópos vizsgálatok:

- sztereo mikroszkópos,
- polarizációs mikroszkópos:
 - keresztmetszet-csiszolat
 - átmenőfényes szemcsepreparátum
- kémiai analízis

nagyműszeres vizsgálatok ha szükségesek, melyek többsége mintavételt igényel, de léteznek roncsolásmentes eljárások is.

A vizsgálatoknak kettős szerepe van. A fő restaurátori szempont a **problémák, roncsolódások okainak feltárása**, melyek a restaurálási folyamatokat befolyásoló tényezők. A másik oldalon viszont az **anyagvizsgálatok és a dokumentálás nyújtotta adatok megállapítása** legalább ilyen fontosak a műtárgyakkal foglalkozó egyéb tudományterületeken kutatók számára.

A dolgozat bővebben a vizsgálati sor egyik lépcsőfokával és alapjaival foglalkozik, pontosabban a szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálatával, de ehhez mindenképp fel kell vázolni, hogy ez a módszer hogyan épül be a restaurátori vizsgálat-sorba.

Személyes véleményem, hogy addig, amíg nincs az alapvizsgálatok **gyakorlati lehetősége** megteremtve, ezeknek nincs olyan **'protokollja'** (gyakorlatban használt, egységes, mindenki által értelmezhető, összehasonlítható feldolgozása, amely valamilyen szinten viszont kötelező is), illetve nincsenek elérhető **adatbázisok**, addig sok kutatási lehetőség, információ vész kárba.

Megjegyzésként, a vizsgálatokkal kapcsolatban még annyit szeretnék hozzátenni, hogy ezeket az egyetemen oktatják ugyan, de a szakma gyakorlása folyamán ezek kivitelezésére, szinte semmilyen lehetőség nincs, ugyanis még a nagyobb múzeumok sem rendelkeznek megfelelő mikroszkópos berendezésekkel sem, amellet a nagyműszeres vizsgálati lehetőségek még korlátozottabbak.

A fototechnikai és mikroszkópos vizsgálatok sorrendje:

A hangsúly a vizsgálatok rendszerének felépítésén, az egymásra épülésén van. Érzékeltetni szeretném, hogy kapcsolódnak össze a fototechnikai és mikroszkópos vizsgálatok eredményei, hangsúlyozva a szerves pigmenteket meghatározásának lehetőségeit.

Az itt felvázoltak a restaurátorképzés alaptananyagát képzik. De a diákok mellett mindazoknak, akik a műtárgyak festett rétegeivel kapcsolatban kutatásokat végeznek fontos megismernedniük a restaurátori vizsgálatok jellegével, a szerves pigmentek mikroszkópos meghatározásának lehetőségeivel és korlátaival, hogy a kutatási eredményeket megfelelően értelmezhessék.

A fototechnikai vizsgálatok (mint a mikroszkópos vizsgálatok előkészítő fázisa):

A tárgyról átvételi állapotban normál-, sűrűfényes-, UV-reflexiós, UV-lumineszcens-, és infravörös felvételek készülnek. Ezek megfelelő kiértékelésével – az állapot rögzítése mellett – nagyon sok értékes információt is kapunk, azaz a vizsgálatok első fázisának, egyben a mikroszkópos vizsgálatok **előkészítő fázisának** is tekinthetők.

Megfelelő megvilágítás mellett, színhelyes, torzításmentes felvételek készülnek. A **totálfelvételek** mellett **részletfelvételek** is, a tárgyak anyagait bemutatva (pl. a festékrétegek színét), azok anyag-károsodásait, ezen belül a festékrétegek, bevonatok állapotát (pl. elbarnult lakkok, kipergett, feltáskásodott festék, elváltozott színrétegek, öregedési vagy száradási, korai repedésháló, stb.). A festékrétegek felülete sok információval szolgál. Egy jó minőségű **makro felvételen** az átfestések gyakran szinte rétegszerűen megjelennek. Felfedezhetünk festéstechnikai hibákat, melyek összefügghetnek a pigment használatával is, például a *poroszkék* réteg gyakran nem megfelelő kötőanyag töltőanyag arány miatt repedezik. A nagyobb szemcsés pigmentek (10-50µm) szabad szemmel is láthatóan szemcsézettek, például az *azurit*, *smalte*, *auripigment*. Egy-egy tipikus repedésháló is sokszor árulkodhat arról, milyen pigmentet használtak, pl. *ólomfehér* vagy *verdigris* (*réz-rezinát*).

A részletfelvételeken rögzítjük általában a restaurálás során várható változások, illetve változtatások helyét, ezek gyakran a sérültebb területekkel és a mintavételi helyekkel is megegyeznek, mivel a restaurálás általában ezek helyreállítását is célozza.

Részletfelvételeken rögzítjük a **mintavételi helyeket**. A mintavételi hely megfelelő dokumentálása nélkül az egész vizsgálat kiértékelés kérdésessé válhat.

Nagyon hasznos több makrofelvételt készíteni, és a ma használatos digitális fényképezőgépekkel ennek lehetősége megsokszorozódott. Ha ezek kellő felbontásúak, akkor kinagyítva szinte a sztereo-mikroszkópos felvételekhez hasonló nagyítású képet kaphatunk, amely nagyon hasznos az értelmezésnél, és sok félreértést elkerülhetünk ezek segítségével. (Például láthatjuk, hogy a minta a teljes réteg keresztmetszetét tartalmazza-e, ha kérdéses melyik a minta alja vagy teteje, akkor abban is sokat segíthet.)

A **sűrűfényes felvételeken** a felszíni egyenetlenségek, repedések, hiányok, a festékréteg károsodásait, átfestéseket mutathatók be kontrasztosabban. A **sűrű részletfelvételeken** a festékrétegek egyenetlensége miatt, az átfestett részletek még jobban kivehetőek. Érdemes színes makro-sűrű felvételeket is⁸ készíteni, nemcsak erős, hanem kevésbé sűrű megvilágításban is, mert ezeken a rétegezethez sokszor igen plasztikusan megjelenik. Érdemes nemcsak a festményre, felületre merőlegesen, hanem kicsit más nézetből is felvételeket készíteni. A lényeg a problémák minél jobb, érthetőbb bemutatása, dokumentálása, felderítése. Olyan felvételek készítése a cél, hogy a bemutatott jelenségek később, a restaurálást követően is értelmezhetőek legyenek.

A színhelyes normál felvételek szinte nélkülözhetetlenek a többi sugárzásban készült felvétel kiértékeléséhez, mivel ezeken az adott anyagok, különböző sugárzásokban és megvilágításokban való megjelenését, viselkedését hasonlítjuk össze. Ezért nagyon fontos a megfelelő, karakteres részletek kiválasztása, illetve hogy ugyanarról a részletről készüljön UV-reflexiós, UV-lumineszcens és infravörös felvétel is.

⁸ Általánosabb a fekete-fehér sűrű felvételek készítése. Bizonyos szempontból ezek előnyösebbek, de érdemes sűrű-színes felvételeket is készíteni, főleg ha digitális technikával dolgozunk.

Az **UV sugárzás** a látható tartomány rövid hullámhosszú részéhez csatlakozik, a sugárzás áthatoló képessége alacsony, ezért általában a felület legkülső rétegeiről ad információt. Az UV sugárzásban más az anyagok elnyelő, és visszaverő képessége, azaz a kontrasztviszonyok mások, mint a látható tartományban, ezért átfestések, retusok, lakkozások, kifakult részletek, eltérő kötőanyagok stb. feltérképezésére alkalmas az UV-reflexiós módszer.⁹ A pigment vizsgálat szempontjából általában kevés információval szolgáló felvételi eljárás.

Az UV-lumineszcens felvétel az UV-reflexiós felvételnél általában sokkal több információt hordoz, és ez az egyik leghasznosabb felvételekészítési technika.

A lumineszcens felvételnél is UV sugárzást használunk, de ebben az esetben ez a gerjesztő sugárzás, és a felvételen, a látható tartományba eső *gerjesztett sugárzást* rögzítjük, ami azt jelenti, hogy az anyagok látható fényként megjelenő 'lumineszkálását' fényképezzük le.

A felvételen leggyakrabban a tárgyak bevonatának lumineszcenciája jelenik meg. Ha ez nagyon erős, amiből esetleg a bevonat vastagságára következtethetünk, akkor esetenként nem látjuk az alatta lévő anyagok lumineszkálását, de a felső rétegen történt beavatkozások, javítások, retusok, a lakkozás ecsetvonásai stb. láthatók lesznek.

A kiértékelés sokszor igen nehéz, mert az erős lumineszcencia fénye megvilágítja a környezetet, azaz az alsóbb rétegeket is, tehát a látvány, amit rögzítünk nagyon komplex. A kiértékeléshez a mikroszkópos vizsgálatok eredménye is sokszor szükséges, vagy az adott helyről származó keresztmetszet-csiszolat *lumineszcens mikroszkópos vizsgálatával* tudjuk csak meghatározni a lumineszcencia eredetét, a látott szín okát.

Sokszor érdemes később, a restaurálás során, a tisztítás közben vagy a feltárás után is készíteni egy felvételesorozatot.

A festékrétegek lumineszcenciája a kötőanyagtól és a pigmenttől is függ. Kevés pigment önmagában is lumineszkál, pl. a *cinkfehér* zöldes-sárgán, a *kadmium sárgák* sárgán, narancsosan. Vannak olyan pigmenteket, amelyek összetételétől függően lumineszkálhatnak (*kobaltkék, természetes ultramarin, kadmium vörös, krapplakk*), de sokszor a pigmentek lumineszcenciája nagyon gyenge, és ez vagy nem látható, vagy a kötőanyag nagyon befolyásolja, leginkább eltakarhatja azt. Bizonyos pigmentek (pl. *ólomfehér, kobaltkék*) tipikusan elősegítik a kötőanyagok lumineszcenciájának kialakulását, és ezért az ilyen festékrétegek gyakran világosan jelennek meg a felvételen. Ezzel ellentétesen viszont a réz (pl. *azurit, malachit, verdigris*) és vastartalmúak (pl. *okkerek, porosz kék*), melyek gátolják, vagy eltakarják a kötőanyagok lumineszcenciáját, azaz az ilyen pigmenteket tartalmazó rétegek sötétnek látszhatnak.

(A gyanták, lakkok, olajok a bennük végbemenő oxidációs folyamatok miatt, az idő előrehaladtával egyre erőteljesebben lumineszkálnak, természetesen ez függ az összetételétől, a tárolás körülményeitől is. Az olajtartalom általában növeli a kibocsátott sugárzás intenzitását, az olajhoz adott szikkatívek pedig a sugárzás színét befolyásolhatják).

Ezzel a felvételi technikával rengeteg kérdést kaphatunk, amelyek a további vizsgálatok alapját képezik.¹⁰

⁹UV-reflexiós felvétel készítéséhez egy, az objektívre erősített zárószűrő (UG1) szükséges, ami nem engedi be a látható fényt csak a visszavert UV sugárzást, azaz átlátszatlan. Ezért a szűrőt az élességállítás után kell feltenni, továbbá nagyon fontos, hogy módosítani kell a képtávolságot. Az élesség állító gyűrűn megállapított fókuszpontot elforgatjuk az objektíven jelölt infra ponttal ellentétes irányba, megegyező távolságban lévő „UV pontra”, (ezt nem jelölik az objektíveken). Ez megfelel a rövidebb gyújtótávolságnak (erre azért van szükség, mert a hagyományos objektívek színkorrekciója az UV tartományra nem terjed ki). UV-reflexiós felvételekhez célszerű fekete-fehér filmet használni, mivel monokróm sugárzást rögzítünk.

¹⁰ A lumineszcens felvételhez színes napfényfilmet, a gerjesztő sugárzás kizárására átlátszó UV szűrőt – mely kiszűri az UV sugárzást, de átengedi a látható tartományba tartozó gerjesztett sugarakat – használunk. Emellett hasznos egy halvány sárga szűrőt (1,5x) az objektív és az UV szűrő közé illeszteni, mert így színhelyesebb lesz a felvétel. Fontos, hogy a sárga szűrő, az UV szűrő mögött legyen, mert az maga is

Az **infravörös felvétel** esetén a 700 nm-nél hosszabb hullámhosszú sugárzást használjuk a képalkotásra. Az infravörös foton energiája alacsony, ezért a legtöbb festékréteg nem nyeli el, ennek következtében ezek nagy része átengedi az infravörös sugárzást, (átlátszó lesz). A hullámhossz növekedésével egyre jobban behatol a sugárzás a festékrétegbe, azaz csökken a festékrétegek fedőképessége.

A különböző pigmentek különbözően verik vissza és nyelik el az infravörös sugárzást is. Ez is egy megállapítható tulajdonságuk. Pl. a réztartalmú pigmentek elnyelik, ezért sötéten jelennek meg a felvételen. Ezek el is takarhatják az alattuk lévő rétegeket. Sok pigment átengedi az infravörös sugarak, például az ultramarin és általában a vörösek, sárgák, kivéve a vastartalmúakat. Fontos megfigyelni az egyes színek, milyen tónusban¹¹ jelennek meg az infrafelvételen, mert segítheti az azonosításukat, de mindig szem előtt kell tartani, hogy valós műtárgyak esetén a felvételen látott információ, egy **összetett látvány** eredménye, ugyanúgy mint a lumineszcens felvételen. A látottakat befolyásolja, hogy egy réteg homogén-e, vagy több pigment alkotja, milyen vastagok a rétegek, hány és milyen réteg van egymáson. Ha az alapozó nem fehér, hanem mondjuk vastartalmú vörös, azaz nem veri vissza a sugárzást, akkor hiába engedte át a felette lévő réteg az infravöröset, a képen látható folt sötét lesz, mert az infrában „átlátszó” réteg alatt egy infrában sötétnek látszó réteg van. A mikroszkópos keresztmetszeti mintákkal együtt kiértékelve (amikor a rétegfelépítési kérdésekre már tudjuk a válaszokat) értelmezni tudjuk a felvételeken látottakat.

Az infra vizsgálat a restaurálás kezdetekor leggyakrabban azért hasznos, mert a vastag, elbarnult lakkréteg alá behatol. Így képet kaphatunk a festett felületről, amit a sötét lakk eltakart és szabad szemmel nem látható. Ez a vizsgálati módszer alkalmas még egyes széntartalmú alárajzok kimutatására is, mert a sugárzás behatol a festékréteg alsó rétegeibe, és ott a sötétebb alárajzok elnyelik, a világos alapozóról pedig visszaverődik a sugárzás.¹²

Lumineszcens és infravörös részletfelvételek készítése is nagyon fontos, mert a totál felvételeken nem minden részlet tanulmányozható, ami főleg abból adódik, hogy a felvételeken **túl erős kontrasztok** is jelentkezhettek, amelyektől az egyes részleteket nem lehet kellően értékelni, látni. Érdekes az átlaghoz képest túl kontrasztosan, azaz sötéten vagy világosan megjelenő részletekről közelebbi, esetenként makro felvételeket készíteni, ahol a rögzített részleten belül kisebbek a kontrasztviszonyok, mivel így azok kiértékelhetőbbé válnak, és sokkal jobban bemutatják az adott problémákat, jellegzetességeket.

Sokszor csak a lumineszcens vagy az infravörös felvételek készítése során tudjuk meg, melyek a legérdekesebb, legtöbb információt nyújtó részletek, ezért lehet, hogy érdemes normál fényben is újabb részletfelvételeket készíteni a speciális sugárzásokban készített fotók alapján izgalmasabbnak talált helyekről.

Próbatábla vizsgálatai UV, lumineszcens és infravörös felvételek alapján

Az oktatási és összehasonlító anyag (mestermunka) részét képezi, hogy a létrehozott „pigment könyvtár” színeivel egy-egy kisebb foltot táblára felfestettem, aminek mind fototechnikai vizsgálatait, mind az ezekből készült keresztmetszet csiszolatokat végig dokumentáltam. Ez nagy segítség, az alapismeretek elsajátításához, ugyanis arról sincs igazán használható irodalmi adat, (leginkább adatgyűjtemény), hogy melyik pigment

lumineszkál UV sugárzás hatására. A lumineszcens felvétel az UV felvételhez hasonlóan hosszú expozíciós időt kíván (B idő).

¹¹ Az infravörös felvételeken monokróm sugárzást használunk a képalkotásra, azaz a felvétel fekete-fehér.

¹² Az infravörös felvételeket a legegyszerűbben egy erre a célra kialakított kamerával, vagy digitális berendezéssel készítjük, és a felvételeket kinyomtatjuk.

hogyan jelenik meg a különböző sugárzásokban. (Az adatok a pigmentekről készült táblázatban szerepelnek. Lásd: 41-108. oldal.)

Itt a bevizsgált pigmentek tisztán, különböző kötőanyagokkal (enyv, tojás, olaj) felfestve tanulmányozhatóak, hogyan jelennek meg ténylegesen az adott sugárzásokban. Igaz, hogy a műtárgyakon sokszor keverékekben használják a pigmenteket, illetve nem egy sima fehér alapozáson, lakkréteg nélkül jelennek meg. Ezen a táblán tanulmányozható, hogy maga a pigment milyen tulajdonságokkal bír ismert körülmények között, és erre a tudásra alapozva a bonyolultabb helyzetek kiértékelése is egyszerűbb, szakszerűbb lehet. Ezen az olyan helyzetek értelmezését értem, amikor már ismerjük a réteg pigmentáltóságát, és a „nem lumineszkáló” pigmentek mégis valamilyen színben világítva jelennek meg a lumineszcens felvételen. Az ilyen esetekben a kérdés az adalékanyagokra, kötőanyagra terelődik, és a további vizsgálódás irányát meghatározhatja.

A mikroszkópos vizsgálatok

A mikroszkópos vizsgálatokra a műtárgy átvételi állapotának felmérése és az előzőekben említett felvételek elkészítése, és kiértékelése után kerülhet sor.

A sorrendet azért érdemes betartani, mert a fentiek során kiderülnek azok a kérdések, amelyek tisztázására irányulnak majd a további, mikroszkópos és egyéb vizsgálatok, ugyanakkor eddig megismerjük már a tárgyat annyira, hogy megfelelő, céltudatos mintavételt tudunk végezni.

A mikroszkópot a festékrétegek és a tárgyakat alkotó anyagok – pigmentek, hordozók: fafaj, textil, bőr, kő, vakolat, károsítók: só és romlási folyamatok stb. – vizsgálatára használjuk.

A mikroszkópos vizsgálatok a **roncsolásos vizsgálatok** közé tartoznak, ezért a lehető legkisebb mintákat kell a tárgyból kivennünk, de soha nem szabad azonban szem előtt téveszteni, hogy azért a mintának **kezelhetőnek, és kiértékelhetőnek** kell lenni ahhoz, hogy megfelelő eredményt kapjunk. Ellenkező esetben meg kell ismételni a mintavételt, és akkor kétszer roncsoljuk a tárgyat!

Festékrétegek esetén a vizsgálathoz a rétegek teljes keresztmetszetét tartalmazó, legalább 1-2 mm átmérőjű minta szükséges. A festékréteg sokszor merev, szétesik a kivételkor, ilyen esetben egy ponton előre konzerválni (átítatni, rögzíteni) kell a rétegeket. (Ezt is pontosan dokumentálni kell, mert befolyásolhatja a kiértékelést, és a kötőanyagokra vonatkozó vizsgálatok eredményeit megváltoztathatja.)

A mintavételnél a legfontosabb a **mintavételi helyek pontos megjelölése**, mert ezek nélkül a kiértékelés szinte lehetetlen, ugyanis a tárgyakon történt korábbi beavatkozások, átfestések, konzerválások, romlási folyamatok szinte soha nem egyenletesek, és általában éppen ezek feltérképezése, okának kiderítése, bizonyítása az egyik fő cél, ez pedig lehetetlen, ha nem tudjuk, melyik minta pontosan honnan származik.

Rendszerint az első vizsgálati sor elkészítése alatt tisztázódik a problémák nagy része, mert a fototechnikai vizsgálatok során már általában kiderül, melyek a problémás területek, és ezek kutatása, dokumentálása, a problémák boncolgatása megkezdődik. Ellenben a műtárgyak, (főleg amelyek megkövetelik a restaurátori beavatkozásokat,) általában túl komplexek a roncsolódási folyamataikat nézve, illetve a problémák köre is elég összetett, melyek általában csak a feltárás során válnak nyilvánvalóvá.

Sok esetben a feltárás alatt egy **kiegészítő vizsgálat** is végzünk, mely általában újabb mintavételt igényel, mert igen gyakran csak ekkor, a feltárás közben jutunk el problémák igazi mélységéig. Gyakori, hogy csak a munka közben tudjuk azokat a mintákat kivenni, amelyek jól reprezentálják a tárgy tulajdonságait, mivel ekkora tisztulnak le általában azok a kérdések, kérdéskörök is, amelyekre a mikroszkópos és egyéb műszeres vizsgálatok adnak választ. Ekkora ismerjük meg a tárgy anyagait, azok jellemzőit, problémáit.

Sztereo mikroszkóppal (100x >), a minta beágyazás előtti vizsgálata lehetséges, emellett a minta megfelelő felragasztásához, vagy preparáláshoz szinte nélkülözhetetlen. Szerencsés, ha a mintavétel is kisebb nagyítású, (10-25x) orvosi mikroszkóp segítségével történik, mivel a minta (1-2mm) jobban látható, és ilyen mértékű nagyítás alatt még a szabadkézi munka se okoz gondot. A mintavétel pontossága, és a mintavételi hely pontos meghatározása is lényegesen jobb, mintha csak a szemünkre hagyatkozunk.

(A ma szinte mindenki számára elérhető digitális fényképezőképek makró objektívjeivel készített felvételek, szinte olyan mértékre nagyíthatóak, mint egy kisebb nagyítású sztereo-mikroszkópos felvétel. Ha ilyen felvételeket készítünk a mintavétel helyéről, a kiértékelést és az eredményeket sokkal érthetőbben tudjuk bemutatni.)

A kivett mintákból leggyakrabban kétféle preparátum készül. Egyoldalas keresztmetszet és a rétegekből vett kaparékmintából egy átvilágítható szemcsepreparátum. (A keresztmetszet elvékonyításával egy vékony metszet is készíthető, ami szintén átvilágítható, de ezt a mintakészítés bonyolultsága miatt ritkán alkalmazzuk.)

A polarizációs mikroszkóp¹³ nagyítási lehetőséget (100x<) nyújt, többféle megvilágítással dolgozunk:

- **Ráeső sugaras, felső** megvilágítással az opak, átlátszatlan tárgyakat, mintákat vizsgáljuk, például a keresztmetszet-csiszolatokat.
- **Átmenő sugaras, alsó** megvilágítással az átlátszó tárgyakat, mintákat, például tárgylemezre beágyazott szemcsepreparátumokat, vékonycsiszolatokat, vékony metszeteket.
- A megvilágító sugárzás a mikroszkópnál is lehet UV sugárzás, ezt a **lumineszcens mikroszkópos vizsgálatokhoz** használjuk, itt az UV gerjesztett látható fényhatásokat vizsgáljuk.

(A mikroszkópos vizsgálatokhoz megfelelő felszerelés szükséges, az adott feladathoz alkalmas mikroszkóp, megfelelő objektívekkel, megfelelő megvilágítási rendszerrel, stb.)

A keresztmetszet-csiszolatok vizsgálata felső, ráeső sugaras megvilágítással

Polarizációs mikroszkóppal (100x<) felső megvilágítással, a **kereszt-metszeteken** a rétegfelépítést, és a rétegszerkezetet tanulmányozhatjuk. A festékrétegek vizsgálatához a festékrétegekből vett apró, 1–2 mm átmérőjű mintákból epoxi műgyantába ágyazott, „egyoldalas” *keresztmetszet-csiszolat készül*. A minta felülete sík, mivel ebben a nagyítási tartományban a mélységélesség olyan csekély, hogy a tized milliméteres eltérés is már erős életlenséget okoz.

Érdeemes végiggondolni az arányokat. A milliméter (1000 mikron) tized része 100 mikron, ami átlagos rétegvastagságnak vehető. A pigmentek közül a durva, nagy szemcsések átlagmérete a 30-50 mikron, de a kisebbek sokszor mikronos méretűek.¹⁴

Az egyes rétegek vizsgálatából kiderül azok felépítése. Értelmezhetővé válik a rétegek adta színhatás, hogy egy-egy réteg mennyire homogén vagy heterogén.

A **pigmentek színét, szemcsekarakterét, méretét** tanulmányozhatjuk. (megfelelő tapasztalattal néhány pigment a szemcsekaraktere vagy színe alapján is egészen jól meghatározható, pl. *smalte, azurit, smaragd-zöld* a szemcseforma alapján, vagy a pl.

¹³ A polarizációs mikroszkóp: A polarizációs mikroszkóp annyiban különleges, hogy a fény útjába két polarizációs szűrőt helyeztek. Átmenőfényes vizsgálatnál az egyik a minta alatt, (vagy előtt), a másik a minta fölött, (vagy után) van A felsőt analizátornak nevezik. Ez azért fontos, mert a polárszűrő csak párhuzamos rezgésű sugarakat enged át. A kimutatás azon az egyszerű dolgon alapszik, hogy az alsó szűrő szabályozta rezgésűkre, merőlegesen állítjuk a felső szűrő rezgésűjét, akkor a látótér sötét, mivel a felső szűrőn nem tudnak átmenni a sugarak. Ha olyan anyag kerül a két szűrő közé, amin áthaladva a fény irányt változtat, azaz kettőstörő, akkor lesznek olyan sugarak melyek átmennek a felső szűrőn, azaz az interferencia jelenségeket tanulmányozhatjuk, amit fényjelenségként észlelünk.

¹⁴ (Ilyen nagyítás alatt, már a kézi preparáció szinte lehetetlen segédeszközök nélkül, mivel ilyen apró mozdulatokra, egy tűheggyel, már csak kevesen képesek, nem beszélve, hogy a tű vastagsága is igen nagy, ha meg vékonyabb a tű, akkor nem elég merev, hogy a kemény anyagokból, (festékréteg) kiperaráljunk szemcséket. Nehezítő tényező, hogy az objektív és a tárgy távolsága miatt, a rendelkezésre álló tér is kicsi, amellet a látott kép még fordított is!)

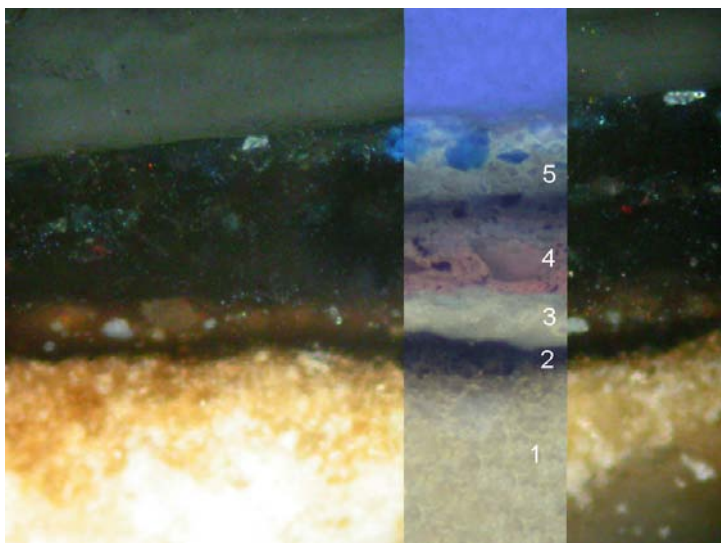
ultramarin kék, cinóber, króm-oxid-hidrát zöld a színe alapján, (ha azokat nem takarja el sötét kötőanyag). Természetesen az ilyen jellegű meghatározásokat még alá kell támasztani más vizsgálatokkal, de ezek az adatok is bizonyítékok lehetnek.

Lumineszcens mikroszkópizálás

Ugyanezekről a keresztmetszet-csiszolatokról UV sugárzással gerjesztett lumineszcens mikroszkópos vizsgálatokkal további információkat kapunk, - mivel itt ugyanazon rétegeket más kontrasztviszonyban látjuk - sokszor a kétféle (normál és a lumineszcens) mikroszkópos felvétel **összevetéséből** magyarázatokat kapunk a tárgyfotók lumineszcens és normál változatain látottakra is.

A vizsgálat két részre osztható. Az egyik a **mikroszkópizálás alatt történő megállapítások** rögzítése, ekkor jobban látjuk a részleteket, a szem érzékenyebb, több tónust látunk, mint amennyit a fotón rögzíteni tudunk.

A másik pedig, a kétféle sugárzásban készült **felvétel egymás mellé helyezésével**. Előfordul, hogy a normál felvételen látott sötét barnás lakkréteg a lumineszcens felvételen világosan jelenik meg, de ahhoz, hogy biztosan tudjuk, tényleg az a réteg lumineszkál-e, mellé kell tenni a normál sugárzásban készített, hasonló nagyítású mikroszkópos felvételt, különösen, ha nagyon sok réteget tartalmaz a mintánk. (1. kép). Ezért, mint a tárgyfotónál, nagyon fontos, hogy a keresztmetszet **ugyanazon részletéről** készüljön a normál- és a lumineszcens felvétel, különben nagyon nehéz a kiértékelés.

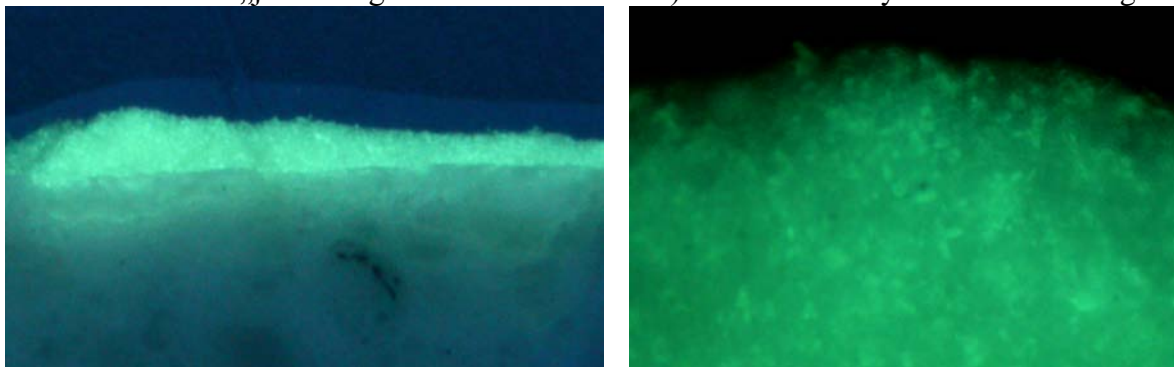


1. kép Számítógépes programokkal összeillesztett fotók, nagy segítséget jelenthetnek a kiértékelésben. A normál felvételen a 4-es és 5-ös számmal jelölt rétegeket nem lehet elkülöníteni, míg a lumineszcens felvételen igen, ami a rétegek összetételéről is több információt nyújt.

A **kötőanyag és pigmentáltság különbségei** sokszor jóval kontrasztosabban jelentkeznek a lumineszcens képen. Gyakori, hogy ami a normál megvilágításban egy rétegnek látszik, csak nagyon hasonló színű pigmenteket tartalmaz, vagy a kötőanyagok hasonlóan elbarnultak és eltakarják a pigmenteket, míg a lumineszcens képen ezek egyértelműen elkülöníthetők. Erre magyarázat lehet, hogy ha a két réteg ugyanazon pigmenteket is tartalmazza, - ami ritka -, a kötőanyagok nagy valószínűségekkel különbözőek, (legalább korukat nézve biztos, és már ez okot adhat a másfajta lumineszkálásra).

Emellett a **pigmentek lumineszcenciájából**, ugyanakkor annak hiányából is következtetéseket vonhatunk le. Például: a **réz tartalmú pigmentek** sötéten jelennek meg. Más pigmentek, mint a **cinkfehér, kadmium sárga** pedig maguk is lumineszkálnak.

A *cinkfehér* szemcséket nagyobb nagyításon (400-600x) már látni is lehet, és mivel szemcseszerűségük is elég tipikus, amit a mintában gyakran éppen megtalálunk (pálcikák és ezekből összeálló „jancsiszegré” emlékeztető forma) azonosításuk ilyen módon lehetséges.



2. kép *Cinkfehér* réteg lumineszcens képe 4x és 40x objektívvel. Az erősebb nagyításon már jól látni a szemcsék formáját.

Figyelni kell a lumineszcencia megállapításánál, a **fény eredetére!** Például a tipikusan sötétben megjelenő réztartalmú *azurit*, nem lumineszkál, de ha erősen lumineszkáló kötőanyagban van, vagy egy fehéren „világító” alapozóréteg mellett helyezkedik el, azok át tudják világítani a szemcséket, így kékes színűnek is látszhatnak!

A kiértékelésre mindig nagy figyelmet kell szentelni, és össze kell vetni a további vizsgálati eredményekkel, mert azok alátámaszthatják a megállapításokat.

Felhívom a figyelmet a **nagyítás mértékére** is (4-5. kép). Érdekes ugyanazokat a réteget különböző nagyításban is vizsgálni, mert egy kisebb nagyításon, amikor a réteg teljes keresztmetszetét nézzük a lumineszcens mikroszkópban, akkor az általában fehéren világító alapozó mellett minden réteg sötétnek látszik, a nagy **kontraszt** miatt. Amikor nagyobb nagyításon az alapozó, mint másodlagos fényforrás „kikerül a képből”, a kisebb kontrasztok miatt jól láthatóvá válnak a sokszor nem lumineszkáló, **de „átvilágított” rétegek** is! Sokszor az önmagukban gyengén lumineszkáló pigmentek lumineszcenciája is csak nagyobb nagyításon figyelhető meg, mert a nagy tömegű, erősen lumineszkáló rétegek (leggyakrabban a vastag alapozó, vagy a vastag lakk) miatt a gyengébb lumineszcencia szinte észrevehetetlen.

A pigmentek alakjáról sokszor sokkal részletgazdagabb képet kaphatunk, ha környezet erősen lumineszkál. Ez akkor jelentős, ha a normál megvilágítású felvételen nem igazán értékelhető sötét rétegeket, vagy a kis törésmutató¹⁵ különbség miatt - kötőanyag és töltőanyag, pigment között-homogénnek látszó rétegeket tanulmányozunk. (3-4. kép)

Az UV sugárzásban a kötőanyagok nagy része és a fehér alapozók erősen lumineszkálnak. Az ezek által kibocsátott gerjesztett fény átvilágítja a szemcséket, és bár azok önmagukban nem lumineszkálnak, de színesen jelennek meg a felvételen. A szín megjelenése nem meghatározó, mivel igen összetett jelenség, ugyanis a megvilágító „gerjesztett sugárzás” nem ismert hullámhosszú sugárzás, (nem feltétlen fehér fény sőt inkább általában színes).

Az kijelenthető, hogy a pigmentek ilyen esetben egy



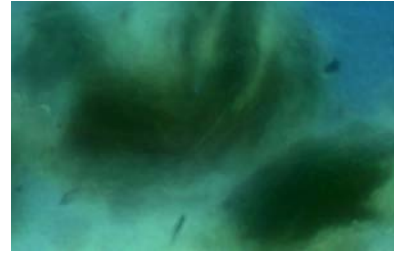
3. kép Normál felvétel: *zöldföld* réteg olaj kötőanyagban. (objektív nagyítása 20x)



4. kép az előző minta Lumineszcens felvétel (objektív :10x)

¹⁵ Törésmutató kifejtése ld. 29. oldal.

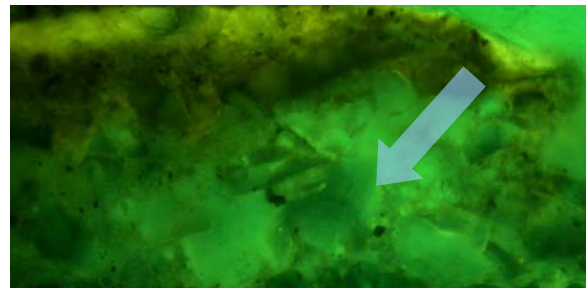
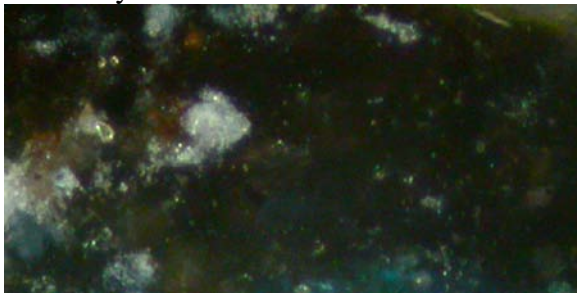
egészen más irányú megvilágításban láthatóak, mint a felső megvilágítású normál fényes vizsgálatnál. Ha a nagyítás elég nagy, akkor a lumineszcens mikroszkópban megfelelő lumineszkáló közegben a szemcsék bizonyos karaktere nagyon jól tanulmányozható, ami segíti az azonosításukat. Például egy nagyobb zöldföld szemcse szálas szerkezetét, mondjuk az alulról jövő, világító alapozóból jövő fény „súrlófénye”, szépen kirajzolja, megmutatja. (5. kép)



5. kép zöldföld lumineszcens felvétel (objektív : 40x)

A pigmentek esetén érdemes megfigyelni azt is **mennyire** tudja környezet lumineszcenciája **átvilágítani** a szemcsét, mert ez árulkodhat a törésmutatójáról, a színezőképességéről is. A szemcsék a lumineszcens képen, amikor átvilágítódnak, a saját színükkel jelennek meg általában, ha az átvilágító fény a fehérhez közeli. Érdemes szemcsék szélét különösebben figyelni, mint a bemutatott (ld. 5 kép) zöldföld esetén. A zöldföldnél a környezetből jövő fény nem elég arra, hogy teljesen átvilágítsa, az amúgy sötétben megjelenő szemcsét (ami ezért sötét, és nem lumineszkál, mert vastartalmú) de mivel a törésmutatója alacsony, a környezetből jövő látható fény azért behatol a szemcsébe a szélén.

Egy másik példán jól láthatjuk, hogy a normál megvilágításban sötétnek látszó rétegben az erősen lumineszkáló kötőanyagban megjelennek az alacsony törésmutatójú nagy szilánkszerű „átvilágított” *smalte* szemcsék. (6. kép) Így szinte egyértelműen azonosítani tudjuk, vagy alátámaszthatjuk ezzel az információval a többi vizsgálati eredményt.



6 A-B. kép A normál megvilágításban sötétnek látszó réteg a lumineszcens felvételen több rétegre különíthető, ebből az alsóban, nagy szilánkos *smalte* szemcséket látni.

Ha egy példával szeretném illusztrálni, milyen esetekben hasznos a kétféle megvilágításban is vizsgálni a mintákat akkor említhetnénk szintén egy *smaltét* tartalmazó példát. A minta mondjuk egy barokk képről, Mária köpenyéről származik, megérthetjük, hogyan derül ki milyen színű volt eredetileg a köpeny.

A képről normál fényben készült felvételen szinte feketés barna a köpeny színét adó réteg. A lumineszcens felvételen a lakk erősen lumineszkál rajta, amitől kékes színben jelenik meg a köpeny.

A rétegből mintát veszünk és keresztmetszet-csiszolatot mikroszkóppal vizsgáljuk:

- A köpenyből vett minta keresztmetszetén normál megvilágításban a mikroszkópban szintén barna, sötét réteget látunk.
- Ugyanerről a csiszolatról a lumineszcens felvételen a világító lakkréteg és kötőanyag miatt láthatóvá válnak a *smalte* szemcsék, kékes színben. (Nem azért mert a *smalte* kéken lumineszkálna, hanem azért mert a környezet lumineszcenciája átvilágítja a kék szemcséket.)

A magyarázat, hogy a *smalte pigment* alacsony törésmutatója miatt teljesen **el van takarva** a sötétre elbarnult lakk és kötőanyag által, ezért nem látszott kéknek normál megvilágításban. Viszont pont ezek, a sötét lakkok, és a sötét kötőanyagok, amelyek eltakarták, UV sugárzásban erőteljesen lumineszkálnak, (ami tipikus is az elbarnult kötőanyagok, lakkok esetén) **átvilágítják** a szemcséket a lumineszcens mikroszkópos felvételen.

Ha ebből a rétegből még átmenőfényes porpreparátumot készítünk, megállapítható lesz, hogy a *smalte* szemcsék épek, azaz kék színűek, vagy nem.

(Rosszabb esetben a *smalte* szemcsék önmagukban is elszíntelenedhetnek, az átmenő fényes vizsgálat erre is bizonyítékot adhat. Ennek oka a „*smalte betegség*” lehet, amikor a kobalttartalom csökkenése, a kobalt ionok kivándorlása miatt a szemcsék elvesztik a kék színüket.)

Megjegyzendő még, hogy a **fotózásnál** nagy figyelmet kell szentelni az erős kontrasztokra, mivel a fényképezőgép által rögzített kontraszt kisebb skálájú, mint amit a szemünkkel látunk, és ha nem korrigáljuk a fénymerést arra területre, amelyet be akarunk mutatni, akkor a felvételen vagy túl sötét vagy túl világos lesz az adott részlet, azaz alul/túl exponált.

Tehát a **lumineszcens felvétel** nagyon sok információt tartalmaz **a normál felvétellel való együttes kiértékelése során**, de lumineszcens jelenségek magyarázatára nagy figyelmet kell szentelni! Itt továbbá utalnék a következő pigment vizsgálatokra, mert ha megállapítjuk, milyen pigmentek vannak a rétegben, tisztában vagyunk azok lumineszcens tulajdonságaival, akkor ennek tekintetében a kiértékelés lényegesen könnyebbé válik. Ha már ismerjük az adott pigment törésmutatóját is, akkor az is segítheti a kiértékelést, mert egy alacsonyabb törésmutatójú, átlátszóbb pigmentet egy gyengébb „fényforrás” is már átvilágíthat, míg egy magasabb törésmutatójú, esetleg majdnem átlátszatlan, opak pigmentet alig, vagy nem, azaz a lumineszcens felvételen megjelenő színek eredetére jobban magyarázatokat kapunk. Fontos, hogy a lumineszcens felvételeken megjelenő komplex jelenségeket az információk együttes figyelemebevételével próbáljuk meg helyesen kiértékelni!

Az „eredetiség” meghatározása és a mikroszkópos keresztmetszet-csiszolat vizsgálatok kapcsolata

Sokszor, ha az eredeti festékréteget vastag rétegek, elbarnult lakkok, átfestések, retusok takarják el, a keresztmetszet csiszolat vizsgálatánál kaphatunk **először** információt a korábbi színekről, rétegekről.

Ugyanazon tárgyból származó minták **összevetéséből** (rétegvastagságok, pigmentáltság, kötőanyag) általában kiderül, melyek az eredeti-, melyek az átfestés-, és szennyeződés rétegek, valamint a festéstechnikai sajátosságok is tanulmányozhatóak.

A keresztmetszeten tanulmányozható a rétegek vastagsága, egyenletessége, repedezettsége. A repedésről megállapítható, hogy végigfut-e a minta teljes keresztmetszetén, vagy csak egyes rétegekre jellemző (ebből esetleg arra is következtetni lehet, hogy korai, vagy öregedési repedésről van-e szó). Előfordul, hogy az átfestés rétege belefolyt a korábbi repedésbe, ami arra utal, hogy az eredeti már korábban repedezett, esetleg hiányos volt, így **bizonyítékként** szolgálhat arról, hogy a felsőbb rétegek későbbiek. A rétegek összetétele, a kötőanyag-pigment, (töltőanyag) aránya akár magyarázatot is adhat a repedés okára. Sokszor az ecsetvonások jól megfigyelhetők a keresztmetszeten. Minden apró részletet érdemes megfigyelni és lejegyezni, mert több minta összevetéséből következtethetünk számos összefüggésre, ami a restaurálás megtervezésében is nagy szerepet játszhat, de jellemezheti az alkotót vagy a műhelyt.

Itt írnám le, hogy az eredeti rétegek felfedezésére, azonosítására, **eredetiségük bizonyítására** szinte kizárólag csak a keresztmetszet-csiszolatok készítésével vállalkozhatunk. Az eredetiség kérdésének tisztázása **egy bizonyítási eljárás**. (Ezt a témát azért említem, mert nagyon sok félreértést hordozhat magában.)

Legfontosabb az eredeti rétegek **helyének** meghatározása, mert nyilván az eredeti alapozón lévő első rétegek alkotják. De tisztázni, hogy melyek azok az összefüggő, egy korú rétegek, csak **sok apró bizonyítékkal** lehet, mely összefügghet a megfelelő pigment-használattal, festéstechnikával is. Itt pedig alapvetően ismerni kell az adott korok, mesterek, festékekre jellemző technikáit, (beleértve az adott korban használt „**paletta**” **adta lehetőségeket**, azaz a **pigmenteket** is!).

Ahhoz, hogy a minták és a dokumentáció ténylegesen használható, bizonyíték értékű lehessen, meg kell tanulni egyes jellegzetességeket felismerni, és a rendelkezésre álló vizsgálati módszerekkel azonosítani kell azokat. Ez **kizárólag az anyag-csoportok alapos megismerése után lehetséges**, és nyilvánvalóan a módszerek gyakorlati alkalmazásának megfelelő szinten való használatával.

Az általam rendszerezett anyag és tananyag a szervesetlen pigmentekről ebben nagy segítséget nyújthat.

Vizsgálatok átmenő polarizált fényben, alsó megvilágítással ¹⁶

Az azonosítási lehetőségek egyik csoportja a **szervetlen pigmentek** átmenőfényes polarizációs mikroszkópos vizsgálata (rövidítve célszerű az angolból átvett: PLM – polarised light microscopy - elnevezést használni).

Azért választottam ennek az anyagcsoportnak a rendszerezését, mert a polarizációs mikroszkópizálási technika könnyen elérhető, olcsó, a gyakorlatban a restaurátorok által is használható technika.

A vizsgálat módszere, hogy adott tulajdonságok megállapítása és kizárása alapján eljutunk a pigmentek azonosításának egy szintjére. Ez a **szint** nagyon eltérő a különböző pigmentek esetén. A nagyobb szemcsés, könnyebben felismerhető, karakteres optikai tulajdonságokkal rendelkező pigmentek esetén kielégítő, más pigmentek, például a túl aprószemcsés, általában modernebb pigmenteknél további vizsgálatokat igényel az azonosítás. Ez utóbbiak esetén viszont a drágább, műszeres vizsgálatokra csak indokolt esetben van szükség.

(A szerves pigmentek csoportja is inkább műszeres analízissel meghatározható. Ezek szubmikronos természetéből adódóan a mikroszkópos vizsgálattal többségük nem azonosítható, többek közt ezért is nem szerepelnek ebben a feldolgozott részben, illetve egészen más vizsgálati szemponttal lehet őket csoportosítani. A történeti festékekben szereplő pigmentek körülbelül kétharmada viszont ezzel szemben a szervetlen csoportba tartozik.)

Ezt a vizsgálati módszert a dolgozat keretein belül az alábbiakban részletesebben bemutatnám, kifejezetten a szervetlen pigmentek vizsgálatának szempontjából.

Az átmenőfényes polarizációs mikroszkópos vizsgálathoz, a festékrétegekből származó mintákat (néhány szemcse is elegendő), ismert törésmutatójú közegbe – pl. kanadabalzsam, immerziós olaj – ágyazva, tárgylemezen, fedőlemezzel letakarva **átmenő polarizált fényben** vizsgáljuk.

Átmenő fényben a beágyazott kaparéék mintán meghatározhatjuk a pigmentek fő **szemcsekarakterét, morfológiai tulajdonságait**, ami a *méret, forma, felület karaktere*, tovább haladva az ásvány **optikai tulajdonságaival**, a *színt, a törésmutatót, a pleokroizmust, a kettőtörést, tengelyképét...* stb.

Szemcsekarakter, morfológiai tulajdonságok

A szemcsék mérete

60-1000x nagyítás között általában megfigyelhetők az önálló szemcsék. A méret jellemzése a szemcse és az aggregátum átmérőjével, vagy a túszerű kristályoknál a hossz és szélesség méretével történik, általában mikrométerben, ($\mu\text{m} = 10^{-6}$ méter).

Az optikai mikroszkóp felbontóképessége $0,3 \mu\text{m}$, az ennél finomabb szemcsézetű pigmentek szemcse vizsgálatára pásztázó (szkenning) elektron mikroszkópot (SEM) lehet használni.

Általánosan viszont a jelenleg használt mikroszkóppal a 2 mikronnál nagyobb átmérőjű pigmenteket lehet vizsgálni, mert az egy mikronos méret már pontszerűen jelenik meg,

¹⁶Feller L. R. és Bayard M.: Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with the Polarizing Microscope./ Artists Pigments vol. 1/ szerk.: Feller R. (Oxford, 1986) 285-298o.

sokszor a színét se lehet látni ebben a mérettartományban, főleg magasabb törésmutatójú pigmentek esetén.¹⁷ A mérettel összefüggésben rögtön érdemes a szemcsék színére is figyelni, hogyan változik vagy **változik-e a szemcsék színe** a méret csökkenésével.

A méret mellett fontos lehet a **szemcseméret eloszlás** meghatározása is. Általában az őrlött ásványi pigmenteké változatos, egyenetlen szemcseméret eloszlású, és szemcséi között egészen durvák, nagyok is vannak, míg a modernebb, vagy kicsapatott pigmentek mérete kicsi, eloszlásuk egyenletes.

Osztályok (javaslat önálló szemcsék méretének meghatározására):

10µm felett = durva

10-3µm = nagy vagy közepes

3-1µm = kis vagy finom

1 µm alatt = nagyon finom szemcsés, (Ami a rendelkezésre álló mikroszkóppal már nem vizsgálható.)

A mérést a mikroszkóp okulárjában látható okulár-mikrométerrel, vagy kép analízátor segítségével végezzük. Szerencsére már számítógépes programok segítségével ez könnyen kivitelezhető.¹⁸

A legtöbb színes pigment 0,5-10 µm közötti átmérőjű, a régebbi képeken használt pigmentek között több a durvább szemcsézetű, főleg az ásványosak. Az *azurit* és a *smalte* igen durva szemcséjű, mert ha túl finomra őrlték, akkor túl sok fehér fény verődik vissza a szemcsék felületéről, így fakónak, színezésre alkalmatlannak tűnnek, de mások például a *porosz kék* nagyon finom szemcsés (1µm alatti).

A szemcseméretre abban az összefüggésben is érdemes figyelni, mert a nagy szemcsés pigmentek más minőségű filmet adnak, mint a finom jól elosztatott modern pigmentek. A finom és egyenletes szemcseméret részben a pigmentek újabb, modern mechanikai módszerekkel való őrlésének köszönhető. A szemcseméretet a kicsapatás körülményeivel, vagy a száraz őrléssel szabályozzák. A kötőanyagban őrlés általában nem csökkenti a szemcseméretet, de nagyban befolyásolja az egyedülálló szemcsék nedvesíthetőségét és elosztatását.

A színező-képesség is általában összefügg a szemcsemérettel, a finomabb (az optimális szemcsemérethez, általában mikrométerhez közeli méreteket jelent) jobb színező-képességű. Az optimális szemcseméretet a szín határozza meg, (az adott szín hullámhosszával egyező szemcseméret). Ha a szemcse optimális méretű, akkor a fedő és a színező-képessége a legmagasabb. Ha a pigment az optimális méret alatti, és már a fény hullámhosszának a fele, akkor áttetsző lesz. Pl.: a legjobb fekete és fehér pigmentek azok, amelyek 1µm körüliek vagy kicsit kisebbek. Azoknak a fehéreknek, amelyek szemcséi 0,5 µm alatt vannak, nem olyan jó a fedőképessége, mint a nagyobb szemcséjűeknek, mert ezek inkább hajlamosak a kék szín szórására, mint a vörösére, és ha feketével keverték, akkor kékes-szürke színt adnak.¹⁹

¹⁷ Sajnálatos, hogy a rendelkezésemre álló mikroszkóp legnagyobb nagyítása csak 400x, így ez a szemléltető anyag bemutatásának is korlátot szabott.

¹⁸ Pl. pl. Zeiss cég programja: AxioVision LE Rel. 4.5 (/www.zeiss.de/micro (AxioVisionRel45SP1) ingyenesen letölthető.

¹⁹ Nicolaus K.: The Restoration of Paintings (Cologne, 1998) 265-266 o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: Painting Materials (New York, 1942) 138-149o.

A szemcsék formája

A szemcsék a formájukat tekintve igen változatosak. Lehetnek egyenletes kiterjedésűek, lemezszerűek, lapszerűek, túszerűek, oszlopszerűek, hasábosak, kerekdedek, szögletesek, pehelyszerűek vagy annyira szabálytalanok, hogy egy szóval körülírni igazán nem lehet őket, és nagyon gyakran csak aggregátumos alakban fordulnak elő. Aggregátumnak a csoportba összeállt pigmentek halmazát nevezzük.

A kristályokat hét kristályrendszerbe sorolják, szimmetriájuk alapján. Elvileg ez meghatározza a kristályok formáját, de mivel a pigmentekként használt anyagok kristályosodásának foka, a hasadása, a pigmentek előkészítési, őrlési eljárása olyan mértékben befolyásolja ezt, a kristályrendszerük ismerete csak az egyéb optikai tulajdonságaikkal kapcsolatban (pl. tengelykép) fontosak, a mikroszkopizálási gyakorlat során, a formájuk meghatározásával csak ritkán találunk kapcsolatot. (Például az *ultramarin*, ami szabályos rendszerbe tartozik ezért kiterjedése is gyakran eléggé izometrikus minden irányban hasonló.)

A kristály *hasadása* és *törése* még egy fontos jellemző, pl. a *calcit*, *cinóber* jól hasadó kristály, míg mások, mint az *ultramarin*, *zöldföld*, *kvarc* nem. A legtöbb ásvány törik és hasad is egyben. A törés lehet egyenetlen, kagylós, horgas, szilánkos, ezek a felületet befolyásoló tulajdonságok is.²⁰

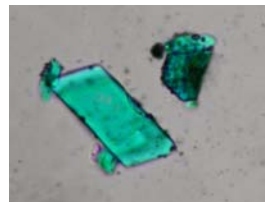
Az elnevezésekre, a körülírást segítő meghatározások:

Kevés pigmentre jellemző, de előfordul, hogy megtalálni benne a kristályok **saját alakjára** jellemző formákat, amit **idiomorf**nak²¹ nevezhetünk. Ilyet találni például olykor a *semleges verdigris*, a *mangán kék*, vagy az *egyiptomi kék* szemcsék között.

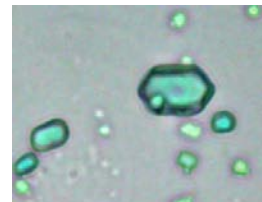
Hasábos, oszlopszerű elnevezést a vastagabb, de hosszúkás szemcsékre, használjuk melyeknek a harmadik irányú kiterjedése nagyobb, mint a másik kettő, és leginkább szögletesek. Például a *természetes cinóber*. Ha vékonyak, akkor **pálcásnak**, ha kissé laposak akkor **lécesnek** is nevezhetjük

A **lemezszerű** szemcse vastagsága jelentősen kisebb a szélesség és hossz méreténél. Bár mikroszkópban felülről látjuk a pigmenteket, a harmadik dimenziójú kiterjedésükre is következtethetünk. Laposak általában például az *auripigment*, *egyiptomi kék* szemcséi. Sokszor idiomorf / hipidiomorf jellemzőket mutatnak.

Az **egyenlő, egyenletes kiterjedésű, izometrikus** szemcsék nagyjából szimmetrikusak, hossz-, szélesség- és vastagság-arányuk nem tér el nagymértékben. Ennek a csoportnak az ideális véglete természetesen a gömb. Példa a természetes *ultramarin*, a *zöldföld*, a *kvarc*, gyakran teljesen xenomorfak.



7. kép verdigris szemcse



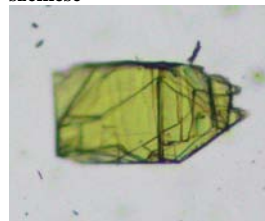
8. kép mangán kék



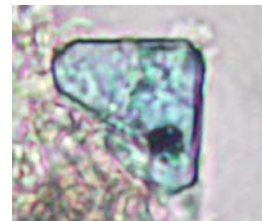
9. kép természetes cinóber szemcse



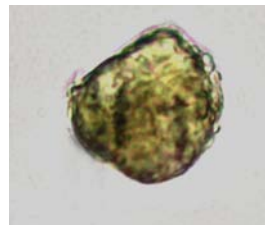
10. kép malachit szemcsék



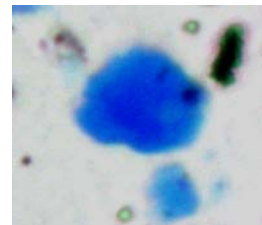
11. kép auripigment



12. kép egyiptomi kék



13. kép zöldföld

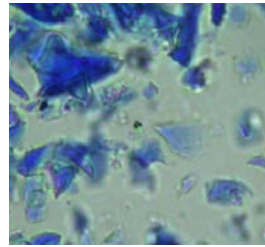


14. kép ultramarin

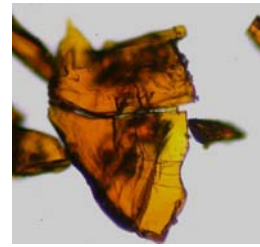
²⁰ Pellant C.: Kőzetek és ásványok (1992, London/1993 Budapest.)

²¹ Az idiomorf, saját alakú, angolban: euhedral. A hipidiomorf, részben saját alakú, angolban: subhedral. A xenomorf, szabálytalan, angolban: anhedral.

Szilánkszerű kifejezéssel is sokszor jól jellemezhetünk egy-egy alakot, karaktert, pl. a *smalte*, szemcséket, amely -mivel üveg-ténylegesen szilánkosan jelenik meg, vagy a *realgárra* is jellemző ez a fajta törés. A törés leírása, konvex-konkáv is meghatározó jegy lehet. Figyelni kell, hogy a kagylós töréssel kialakult szemcsék nem feltétlen kristályosak(pl. üveg-smalte), még ha megjelenésük erre is engedne következtetni.



15. kép smalte szemcsék

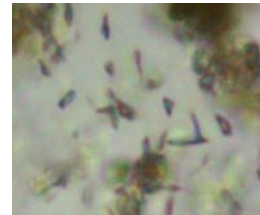


16. kép realgár szemcse

Tűszerű kristályok, amelyeknek szélesség és hossz aránya nagyon eltérő, de a vastagsága a szélességével egyezik. (pl. *stroncium-sárga*, vagy bizonyos *cinkfehér* fajták, *anhidrit gipsz*).



17. kép stroncium-sárga



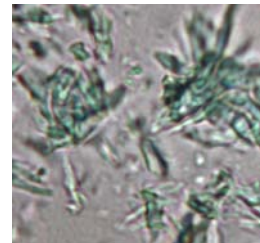
18. kép cinkfehér

Aggregátumok:

A szemcsék lehetnek **szálszerűek**, **rostosak** is, mint például a *bázikus verdigris* esetében. Ezek gyakran már aggregátumnak tekinthetők. Szálas, ha a szál alakúak a szemcsék, amelyek párhuzamosan rendeződve, sokszor **'köteget'** alkotnak.

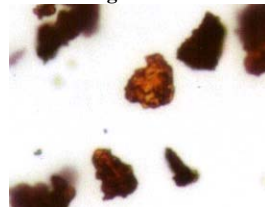


19. kép bázikus-verdigris szálas kötegekben

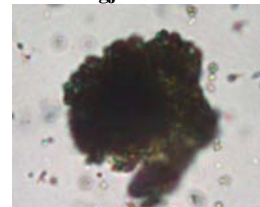


20. kép bázikus-verdigris szálas megjelenése

Ha a forma pedig szabálytalan, használhatjuk a **pehelyszerű** vagy **pamacsszerű** megnevezést. Ez gyakran aggregátumokra, **polikristályos csomókra** alkalmazható fogalom. Például a *mínium* vagy *scheele zöld*.

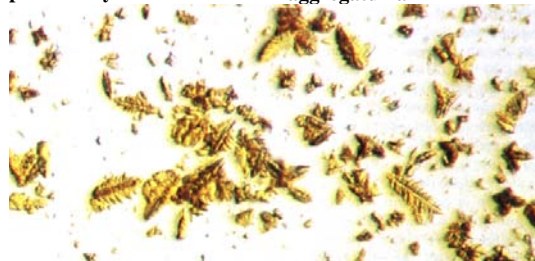


21. kép mínium polikristályos csomói



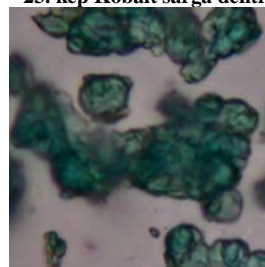
22. kép scheele zöld aggregátuma

Az aggregátum lehet még **ágszerű** megjelenésű is. Az ágszerűen (dentrikus) növekedett kristályok, gyakran lapos, penge alakú kristályokból állnak. A *kobalt sárga* bizonyos kereskedelmi fajtái ilyenek.

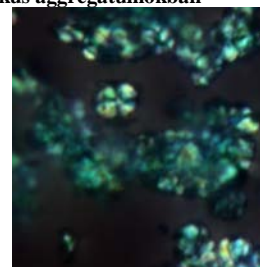


23. kép Kobalt sárga dentrikus aggregátumokban

A **szferolit** tűszerű vagy lapszerű kristályokból áll, amelyek 3 dimenziósan egy középpontból sugárirányban elhelyezkedve gömb formát alkotó aggregátumok. Ez a szerkezet leginkább keresztezett polarizációs szűrők mellett figyelhető meg. (Álló kereszt forma, a tárgyasztal forgatásánál) pl. a *mesterséges azurit*, *malachit*, *smaragd zöld*.



24. kép mesterséges azurit átmenő fényben



25. kép Keresztezett polarizátorral látható az álló kereszt forma a szferolitok közepén

Rengeteg ásványtani meghatározás létezik, amelyet itt alkalmazni lehet, de mivel a pigment szemcsék egyrészt sokszor az őrlés miatt már kevés, az ásványra jellemző saját alakú formát mutatnak, és a megjelenésük is gyakran nagyon vegyes egy mintán belül, a legszerencsésebb, ha ezeket a fogalmakat használva, de **körülírva** próbáljuk meg a szemcséket jellemezni. Ezek a definíciók nem osztályzás-szerűek, nem lehet szigorú csoportokat alkotni belőlük, de mindenképp fontos bizonyos fogalmakat bevezetni a szemcsék alakjának jellemzésére.

A szemcse formája és mérete fontos információkat nyújthat, főleg az **eredetét tekintve**. A legtöbb *ásványból* készült pigmenteket egyszerűen összetörik. A keménységtől és a törési, hasadási tulajdonságoktól és az őrlés idejétől függ a méret és a forma, de általában az ásványi pigmenteket nem őrlik túl finomra. A szemcsék törött kinézetűek, a határaik élesek, formájuk szabálytalan és általában szögletesek, a forma függ az ásvány hasadási tulajdonságaitól.(pl. *azurit*, *cinóber*), ezekre a szemcsékre jellemző az idiomorf, hipidiomorf, hasábos megjelenés.

Sok *földpigment* üledékes eredetű, kicsi önálló egyenetlen méretű szemcséket tartalmaz. A nyers földet hatalmas vízzel teli tartályokban keverik, majd hagyják leülepedni a durvább szemcséket. A kis szemcséket tartalmazó részt leöntik egy másik tankba, és folytatják tovább az ülepítést így kiválogatva, osztályozva a szemcséket. Ezek a fajta pigmentek általában szabálytalan formájúak, de kerekdedek, lekerekített élűek. Gyakran heterogének, mind színben, mind az összetevőket illetően (pl. *zöldföld*, *természetes okkerek*).

Pigmentek fémek vegyszeresen előidézett *korróziójával* is előállíthatóak, pl. az *ólomfehér*, *verdigris*. Ezek közül egyesek például a *verdigris*, eléggé durva kristályokból állnak, gyakran akár szépen fejletteket is lehet azonosítani a mintákban.

Sok *modern pigment* készül *kémiai kicsapatással*, *sóoldatok* kölcsönhatásával, amelyek oldhatatlan anyagokat eredményeznek. Sok kicsapatott anyag kristályos természetű, az összes szemcse többé-kevésbé kicsi, tökéletes kristály, de ezek annyira apróak, hogy csak nagyobb nagyításnál (1000x) lehetne őket felismerni.

A *pirogenitikus* eredetű pigmentek, mint a *mesterséges ultramarin* és a *króm-oxid* változatos szemcseszerkezetűek mutatnak, mert a kialakulás körülményei változóak. Ezek különböző anyagokból komplex kémiai folyamatokkal állíthatóak elő magas hőmérsékleten.

Jó néhány fontos pigment '*füst*' vagy '*pára*' termék, ezért ezek nagyon finom és egyenetlen szemcsészetűek, apró méretük miatt nem kiértékelhetők egy átlagos (400x) nagyításnál. A *cink-oxid* és *lámpakorom fekete* példa erre, pedig az előző szemcséi tökéletesen kristályosak (hasábos alakúak) csak túl apróak.

A *száraz eljárással készült cinóber* (vermillion) is szublimációs termék, minden szemcséje többé-kevésbé tökéletes kristály, de ez jóval durvább szemcsészetű, és csak az őrlés alatt törnek össze a szépen fejlett kristályai.²²

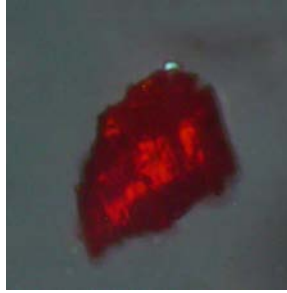
A szemcsék felülete

A szemcsék felületét is érdemes megvizsgálni, leírni, mert sokszor karakteres ismertető jegye a szemcsének. A *felület jellege* lehet *sima* vagy *durva*, *érdes*, *rovátkolt*, *lyukacsos*.

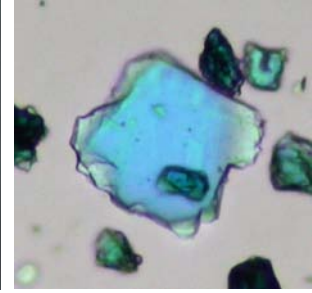
A felületet általában alacsony apertúra állás mellett figyelhetjük meg a legjobban, mivel ekkor kontrasztosabb a kép, de sokszor a keresztmetszet-csiszolatokon és a lumineszcens mikroszkóppal vizsgálva is jól kivehető jellegzetesség.

²² Gettens J. R.- Stout L. G. (1942/1966): *Painting Materials*. New York

Sima felülete sok szemcsének van, ezek általában a jól hasadóak, vagy egyenesen törnek. Példa: a *cinóber* és egy *azurit* szemcse.



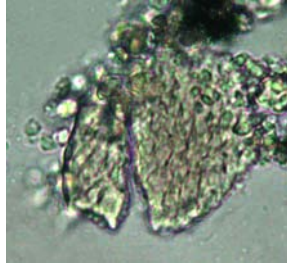
26. kép cinóber szemcse



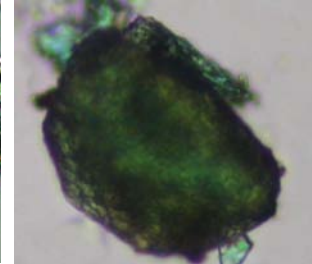
27. kép azurit szemcse

Szabálytalan, egyenetlen, lyukacsos, ragyás felület is gyakori.

Például a *csontfehérnek* a szerkezetéből eredően, de sokszor például a nagyobb *malachitszemcsék* felületére is ez a jellemző.



28. kép csontfehér szemcse

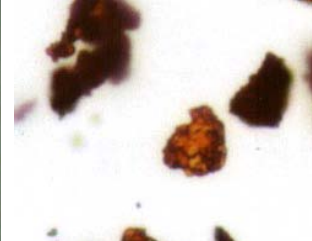


29. kép malachit szemcse

Az egyetlenség a polikristályos aggregátumok felületére is jellemző, mint a *smaragd zöldre* vagy a *míniumra*.

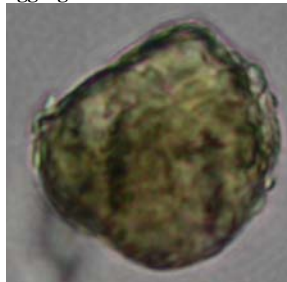


30. kép smaragd zöld aggregátum

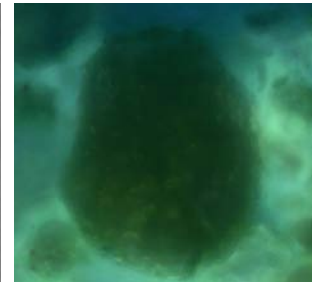


31. kép mínium aggregátum

A *zöldföld* szemcse, durva, ragyás, egyenetlen felülete átmenő fényben és lumineszcens keresztmetszeti képen is látható.



32. kép zöldföld szemcse



33. kép zöldföld keresztmetszetben, lumineszcens képen

Rovátkolt, lamellás felület gyakran nagyon sajátos azonosító jegy, mint például a *zöldföld* esetében, amire viszont az előbb említett durva felület is jellemző.

A természetes eredetű pigmentekre jellemző, hogy a szemcséi egy mintán belül is eltérőek, többfélék.

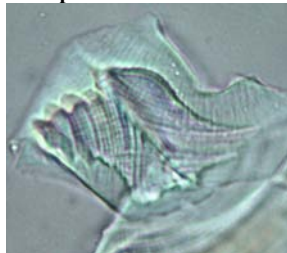


34. kép zöldföld szemcse

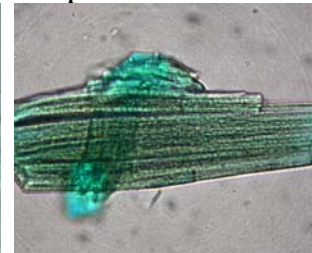


35. kép zöldföld szemcse

A **sávozottság** lehet másfajta is, pl. az *atacamit* esetén itt a konkáv felületen a párhuzamos vonalak a kristály növekedési zónáinak lenyomatából adódnak, míg a mellette lévő képen a verdigris bázikus szálas aggregátumának felülete is *sávozottnak* látszik.

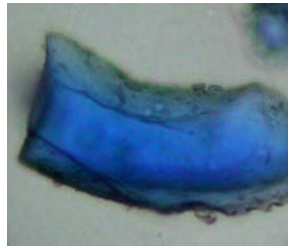


36. kép atacamit szemcse

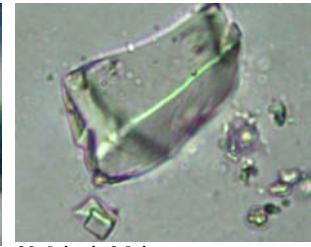


37. kép Bázikus-verdigris szálas kötege

A **kagylós törésfelület** például az üvegre, azaz a *smalte* szemcsére jellemző, sokszor a koncentrikusan sávozott, tipikus üvegszerű törésfelülettel együtt, de például az ónfehér jellegzetessége is a kagylós törés.

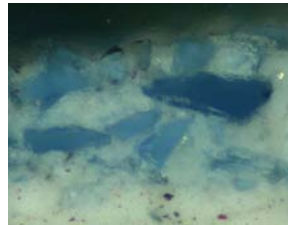


38. kép smalte szemcse

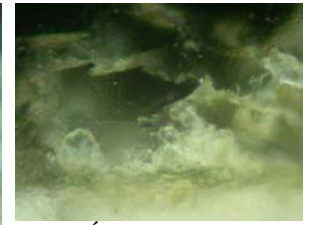


39. kép ónfehér szemcse

Ez is olyan jellegzetesség, amit a nagy szemcsék esetén a keresztmetszet-csiszolatokon is jól látni.



40. kép smalte szemcsék keresztmetszetén



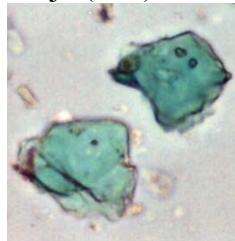
41. kép Ónfehér keresztmetszetén

Egyéb jellemzők, zárványok, buborékok

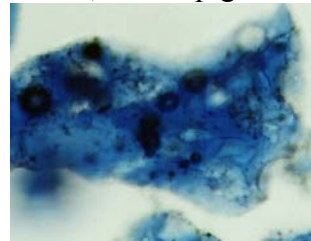
A szemcsék karakteréhez egyéb jellemzők is hozzátartozhatnak, mint például vannak-e benne **zárványok**. A pigmentekben lévő zárványok lehetnek kristályosak, de légbuborékok is. A zárványok a természetes kristályokban gyakran megfigyelhetők, általában a kísérőásványokkal azonosak, a mesterséges pigmenteknél pedig gyakran a kiindulási anyagok maradékai. A természetes pigmentek mellett a mesterségesek közül gyakran a *smaltéban*, az *egyiptomi kében* vannak zárványok.

Érdemes figyelni a zárvány és a pigment körvonalára, mert ezek megjelenéséből a törésmutató különbségekre is következtetni tudunk. Pl. a buborékok körvonala azért annyira sötét, mert a levegő törésmutatója ($n=1$) sokkal kisebb, mint a pigmenté ($n \geq 1.5$).

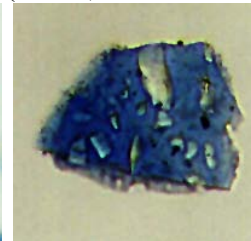
Az *egyiptomi kében* gyakoriak a **buborékok**, akár a mellette lévő *smalte* szemcsében. A szélső képen a *smalte* szemcsében nagy *kvarc* zárványok vannak.



42. kép egyiptomi kék



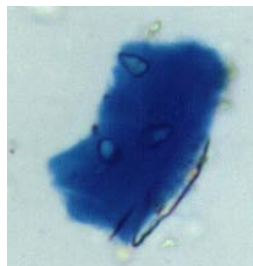
43. kép smaltéban buborékok



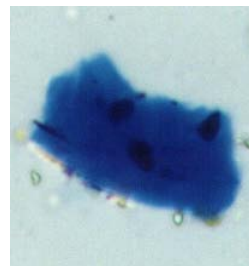
44. kép smaltéban zárvány

Az *ultramarinban* erősen pleokroós ásványi zárványok vannak (valószínű *kalcit*).

A *realgár* szemcsében is zárványok vannak.



45. kép ultramarin szemcse



46. kép ugyanaz a szemcse elforgatva



47. kép realgár szemcse

Optikai tulajdonságok

Felsorolásszerűen, melyek azok az optikai tulajdonságok, amiket a restaurátorok is vizsgálni tudnak a szerves pigmentek esetén polarizációs mikroszkóppal.

A szemcse színe és a pleokroizmus

A pigmentek legfontosabb tulajdonsága a szín. Mind átmenő, mind visszavert fényben vizsgálhatjuk a színezetet, telítettséget, világosságot. Nyilvánvaló, hogy a színérzékelés igen szubjektív, de az is, hogy egy festő is felismeri például az *ultramarin kék* színét. Sok pigment meghatározásában nagyon fontos, hogy felismerjük a pigmentek színét, ez némi gyakorlattal könnyen elsajátítható, illetve az összehasonlító anyaggal összevetve alkalmazható²³. Átmenő fényben is nagyon karakteres színű pigmentek például az *ultramarin*, *azurit*, *mangán kék*, *porosz kék*, *króm-oxid-hidrát zöld*, *cinóber*, *auripigment* stb.

Átmenő fényben az árnyalat függ az abszorpciós tulajdonságoktól; például ha a sárga fényt elnyeli akkor az átmenő szín a komplementer kék lesz. A szín intenzitása nemcsak a kémiai összetevő abszorpciós tulajdonságaitól, hanem még az optikai út hosszától (milyen vastag a szemcse), vagy az aggregátumot kiadó szemcsék számától is függ. Ennek eredménye lehet, hogy az amúgy majdnem színtelen szemcsék nagyobb, vastag halmazokban erős színt mutatnak. A vizsgálat során mindig figyelni kell arra a lehetőségre, hogy az ásvány színe nem észlelhető, ha nagyon vékony szemcsét vizsgálunk átmenő fényben, illetve a nagyon kicsi szemcsék színe se mindig vizsgálható, főleg ha magas a törésmutatójuk, a beágyazó anyaghoz képest.

(Ezt a tulajdonságot azért is érdemes megfigyelni, mert párhuzamban van azzal, hogy a műtárgyon lévő festékréteg, a vastagságához képest, a szemcse-kötőanyag, vagy adalékanyag arányhoz képest mennyire fedő. Például azokat a pigmenteket, melyek csak nagyszemcsésen mutatnak erős színt, nyilván vastagabb rétegekben hordják fel, a szemcseméret miatt is.)

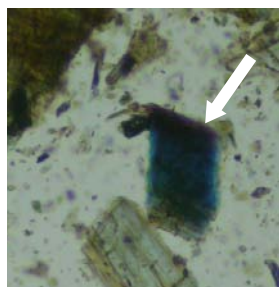
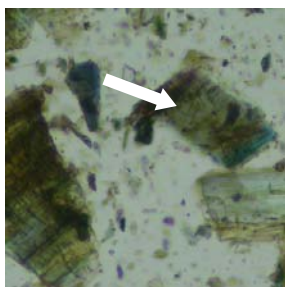
A színt **visszavert fényben**, leginkább a keresztmetszet csiszolatokon vizsgálhatjuk.

Ha kicsi a törésmutató különbség a pigment és a közeg között - kötőanyag, vagy beágyazó anyag -, akkor kevés fény verődik vissza, a szemcse határáról (a réteg lazúros, áttetsző) ekkor tanácsosabb átmenő fényben, vagy lumineszcens mikroszkóppal vizsgálni a mintát, mert nem lehet a szemcséket észlelni.

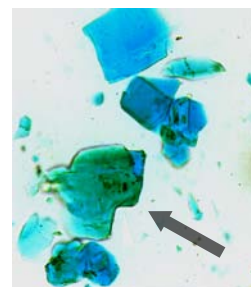
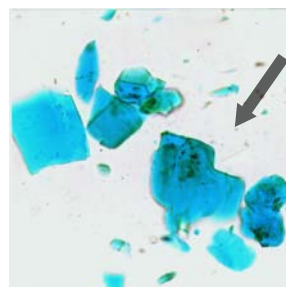
Ha a mintában a szemcsék törésmutatója jóval magasabb a kötő- vagy beágyazó anyagénál, és jó színező képességű szemcsékkal telített, ezért kevés fényt ereszt át, így átmenő fényben esetleg átlátszatlanok. Ilyen esetekben elképzelhető, hogy a visszavert fényből nyerhető több információ.

²³ Sokkal kifinomultabb módszer a pigmentek vizsgálatánál, a *mikro spektrometria*, mert ezzel közvetlen lehet mérni a szemcséken átmenő vagy róluk visszaverődő sugarak hullámhosszát. De néhány esetben, pl. *porosz kék-indigó* vagy a *smalte kobalt kék*, vagy a vörös színezékeknél, melyeknek hasonló az átengedése szükséges kiegészítő vizsgálatokat végezni.

A szín kérdéshez tartozik, hogy egyes - kettőstörő- pigmentek **pleokroósak**. Ez azt jelenti, hogy a kettőstörő anyagokban, a szemcsék színe néha változó, attól függően, hogy a fény milyen kristálytani irányban halad át a kristályon. Ez az átmenő fényes vizsgálatnál fontos. A tárgyasztal forgatásával vizsgáljuk ezt a jelenséget. Ha a minta két színváltozatot mutat, akkor *dikromatikusnak*, ha három vagy több színváltozatot, akkor *pleokromatikusnak*, *pleokroósnak* mondjuk. *Dikroizmust* az egytengelyű, *pleokroizmust* a kéttengelyű kristályok mutatnak.



48. kép Az itt látható *vivianit* szemcse, ahogy elforgatjuk a tárgyasztalt világoskék, színtelen majd sötétkék színben jelenik meg.



49. kép A *semleges verdigris* szemcsék élénk türkiz kék és zöldes színekben mutatnak pleokroizmust.

A törésmutató vizsgálata ²⁴

Amikor a fény egy kevésbé sűrű anyagból egy sűrűbbe halad, a sebessége csökken, a fénysugár iránya megtörik. Ennek számszerű értékét a fény levegőbeli (ideálisan vákuumbeli) sebességének és a másik közegbeli (szemcse) sebességének aránya adja. Jele: n . Számszerű értékét a beesési szög szinuszának és a törési szög szinuszának aránya (azaz $n = \frac{\sin \text{beesési szög}}{\sin \text{törési szög}}$) adja meg.

Az 'amorf' (nem kristályos) anyagokban és a hét kristályrendszerből az egyikben, a 'szabályos rendszerbe' tartozó kristályokban a fény ugyanolyan sebességgel halad a kristályon belül minden irányban, ezek *izotrópok*. Ezeknek egy törésmutatója van.

Ha az anyagon belül a fény sebessége irányfüggő, akkor az anyag a másik 6 kristályrendszer valamelyikéhez tartozik, ezek az *anizotrópok*. (Ezek a kristályok a kettőstörők.)

A *tetragonális* és *hexagonális* és *trigonális* rendszerbe tartozó kristályokat két törésmutatóval, (általában: n_x és n_y -vel jelölve), a *rombos*, *monoklin* és *triklin* rendszerhez tartozó kristályokat három törésmutatóval jellemzik (általában n_α , n_β , n_γ).

Ha a szemcse törésmutatója közel van a beágyazó közeg törésmutatójához, a fénysugár csak kismértékben törik a szemcse határánál, a szemcse széle, körvonala alig látható a mikroszkópi képen. Ellentétes esetben, amikor jelentős a törésmutató különbség, akkor a fény erősen törik a szemcse határán, a határ sötétnek látszik.

A pigmentek törésmutatójának ismerete gyakorlati szempontból is fontos lehet. Ugyanis ez a magyarázata annak, hogy általában az alacsony törésmutatójú pigmentek, melyek törésmutatója közel van a kötőanyagéhoz, lazúrosabb réteget adnak, mivel a fény kevésbé törik meg a két anyag határán, így jobban behatolhat a rétegekbe, míg ha a két anyag törésmutató különbsége nagy, akkor a rétegek jobban fednek.

²⁴ Kriston L.: Műtárgyak fontosabb röntgen és gamma-sugaras vizsgálata (Budapest MKF)

Feller L. R. and Bayard M.: Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with the Polarizing Microscope./ Artists Pigments 1/ szerk.: Feller R. (Oxford, 1986) 285-298o.

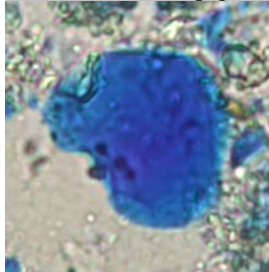
A mikroszkópos vizsgálatok alatt nem mérjük pontosan a törésmutatót, de a beágyazó közeghez hasonlítva az értékét **megbecsülhetjük**. (Pl. a kanada-balsam törésmutatója:1,53, az Aroclor 5442, Meltmount anyagé pedig 1,66)

Első lépésben azt állapítjuk meg, a szemcse vagy a beágyazó anyag törésmutatója a nagyobb-e, majd a különbség mértékét is.

Az ún. **Becke vona, vagy Schroeder van der Kolk** féle eljárás segítségével megállapítható, hogy a szemcse vagy a beágyazó anyag törésmutatója a magasabb, és a szemcse kivehetősége, kiemelkedése segítségével a törésmutató különbség is megbecsülhető.

A beágyazó anyag és a szemcse törésmutatójának különbségét megbecsülhetjük a 2.00 törésmutató alatti szemcséknél. Ha nagyon kicsi a törésmutató különbség, akkor a szemcse határvonala nem vehető ki az optikához igazított optimális apertúra rekesz állásnál. Ha 0,2-0,3 közötti a különbség, akkor már jól kivehető a szemcse határvonala, de nagyon elhalványodik, vagy eltűnik, ha kinyitjuk az apertúra rekeszt. A 0,3-0,5 különbségnél nyitott apertúránál is látszik a szemcsék kontúrja. Ha 0,5-nél nagyobb a különbség akkor egészen sötét csíkként jelenik meg még nyitott apertúra rekesznél a szemcse határvonala.²⁵

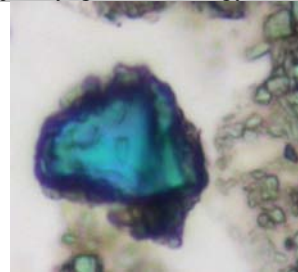
Ebben a sorban a pigmentek egy **n=1.5-ös** törésmutatójú anyagba vannak ágyazva:



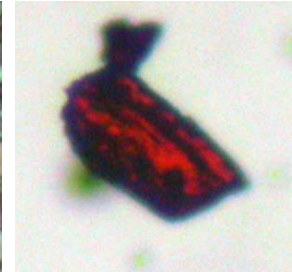
50. kép ultramarin
n=1.5 Nem látható a szemcse határa, mert nincs különbség a beágyazó anyag és szemcse törésmutatója között.



51. kép egyiptomi kék
nε= 1.591, nω=1.636
A különbség 0,1 körül van, ezért a szemcse körvonala vékonyan jelentkezik

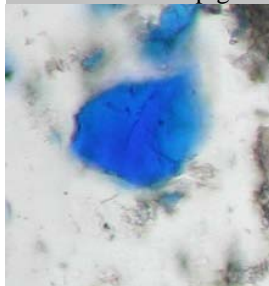


52. kép azurit
nα=1.73 nβ= 1.758
nγ=1.838
Itt már jelentősebb 0,2-0,3 a különbség, a szemcse erősen körvonalazott.

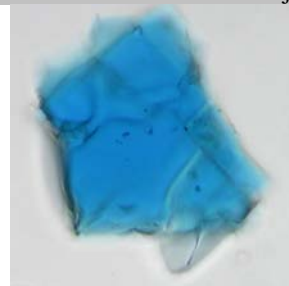


53. kép természetes cinóber
nω=2.905, nε=3.256, a különbség már 1,5 -nél is több, a cinóber helyenként szinte átlátszatlan.

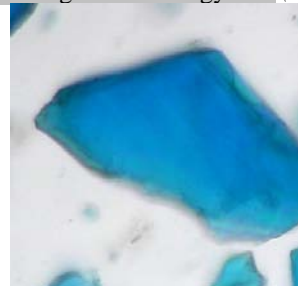
Ebben a sorban a pigmentek **n=1.66 -os** törésmutatójú közegbe vannak ágyazva (a képek: Pigment Compendium)



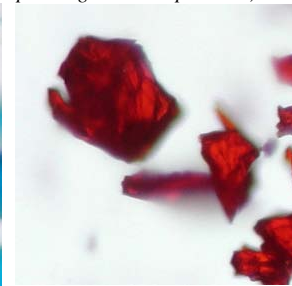
54. kép ultramarin
itt van különbség a beágyazó anyaghoz képest, azaz a szemcsének van gyenge körvonala.



55. kép egyiptomi kék
Itt ennek a szemcsének a körvonala többé-kevésbé feloldódik, mert egyezik a beágyazó anyagével



56. kép azurit
Itt az azurit körvonala is gyengébb, mert a különbség csak 0,1 körül van.



57. kép természetes cinóber
Itt nincs jelentős különbség a megjelenésben, a határvonalak ugyanúgy erősek, csak nem annyira kontrasztos mint a felső képen.

²⁵ Pontosabb törésmutató meghatározáshoz immerziós folyadékokat használnak. Ezek a törésmutatója melegítéssel ill. hűtéssel változtatható. Egy általános törésmutató skála felállításához 4-5 folyadékra van szükség, de ezt a gyakorlatban jelenleg nem használjuk.

A törésmutatót is csoportokba osztják, 1,55 alatt *alacsony*, 1,55-1,66 *közepes*, 1,66-2,00 *magas*, 2,00 felett *nagyon magas*. Az első három csoport elkülöníthető A 2.00 feletti törésmutatójú anyagoknál sajnos az általános beágyazó anyagokhoz viszonyítva már nehezen lehet a nagyságrendet megbecsülni. Mivel a pigmentek közül csak a kék, zöld, és esetenként egy-egy vörös, és sárga pigment törésmutatója kisebb 2-nél, igazán csak ezek vizsgálatánál játszik szerepet.

A bemutatott példákon is jól látható, hogy a törésmutató különbség megállapítása nem könnyű feladat, és nagyon függ a szemcsék karakterétől, formájától is. Ennek elsajátításához mindenképp hosszabb gyakorlat kell, számtalan példa átnézése. A kezdők eleinte csak annyit tudnak megállapítani, hogy a törésmutató különbség nagy vagy kicsi, de már ez is jól használható adat a vizsgálat során.

A kettőtörés vizsgálata (kioltás módja, interferencia szín, belső visszaverés szerepe)

A kettőtörés megállapítása könnyen felismerhető optikai tulajdonság, ami még egy információval szolgálhat, a szemcse optikai tulajdonságaival kapcsolatban.

A kettőtörés vizsgálata során betoljuk az analizátort (második polarizátor) így a polarizátorok kereszteztek, azaz a látótér sötét. Ha a kristály sötét marad, a tárgyasztal elforgatásakor is, akkor az azt jelenti, hogy a fény irányváltoztatás nélkül ment tovább rajta, azaz izotróp²⁶.

(Az egytengelyű szemcsék *izotróp*nak tűnhetnek, ha oly módon fekszenek a tárgylemezen, hogy a polarizált fény az optikai tengely mentén lép be a szemcsébe. Az optikai tengely az az irány, ahol nincs kettőtörés. A pigmentek ritkán fekszenek fel így, „tengely irányba” a tárgylemezen)

Ha a kristály anizotróp, azaz „irányfüggő” akkor az általában különböző fényességgel jelenik meg, a szemcse csillog vagy hunyorog, amint a tárgyasztalt elforgatjuk. Az önálló szemcsék különböző irányokban kioltódnak, szürkétől a fehérig, vagy színesen világítanak a forgatás alatt, annál fényesebben, minél magasabb a kettőtörésük.

Az anizotróp szemcsék a tárgyasztal elforgatásával, keresztezett polarizátoroknál, négyszer kivilágosodnak és kioltódnak.

A **kioltás módja** jellemezi a szemcsét, ami többek közt lehet *szabályos* (szimmetrikus, rézsútos, párhuzamos), vagy *hullámzó*, vagy *sávós*. Ezt gyakran jól látni és sokszor karakteres azonosító jegy. (Ennek bemutatása csak a mikroszkóppal, vagy mozgóképpel lehetséges, mivel a tárgyasztal forgatásával, a kioltás változását figyeljük, az oktatási anyagban, mestermunkában szereplő kis videókkal ez jól szemléltethető.)

Az **interferenciaszín** lehet a szürkés-fehér helyett színes, amikor a kettőtörés magas. Az interferencia szín az ásvány **vastagságától** is függ, nemcsak a két törésmutató közti különbségtől (azaz a kettőtörés mértékétől, a rendes és a rendellenes sugár közötti

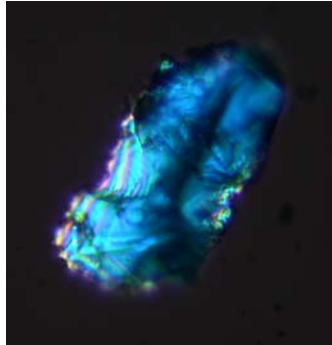
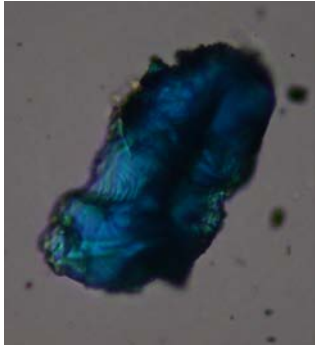
²⁶ Az *izotróp* meghatározás azt is jelenti, hogy az anyag nem kettőtörő. A nem kristályos (amorf) anyagok, valamint a szabályos rendszerbe tartozó kristályos anyagok *izotróp*ok, ezért egy törésmutatóval jellemezhetők.

A többi 6 kristályrendszer anizotróp, két vagy három különböző törésmutatóval jellemezhető. Két törésmutatója a *tetragonális*, *hexagonális*, *trigonális* rendszerbe tartozóknak van, mert egy irányban nem mutatnak kettőtörést, ezek egy optikai tengelyűek (uniaxiális). /Ezek törésmutatóit általában ω - és ϵ -vel, vagy o - és e -vel jelölik.

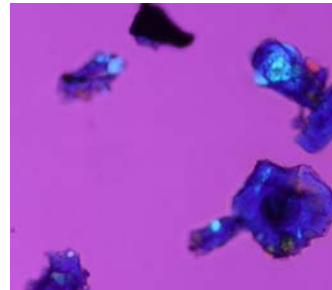
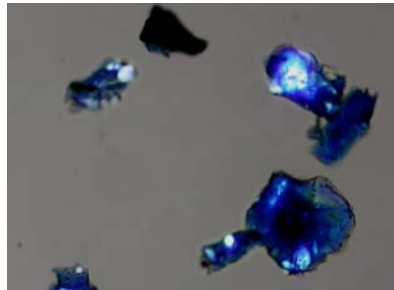
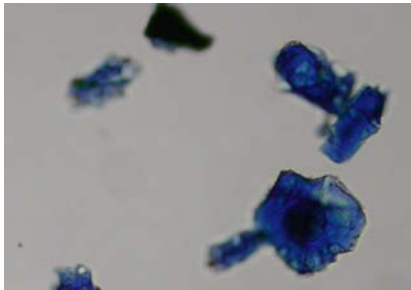
A *rombos*, a *monoklin*, a *triklin* rendszerbe tartozó kristályoknak három különböző törésmutatójuk van, két irányban nem mutatnak kettőtörést, ezek kéttengelyűek (biaxiális). / Ezek törésmutatóit általában α -, β -, γ -val jelölik. A kettőtörést a kéttengelyű rendszereknél $\beta=\gamma-\alpha$

úthossz különbségtől)²⁷. Mivel a pigment szemcsék vastagságát nem tudjuk, ezek pontos mérése nem, esetleg becslése lehetséges.

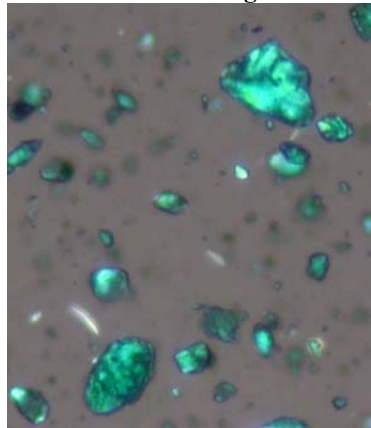
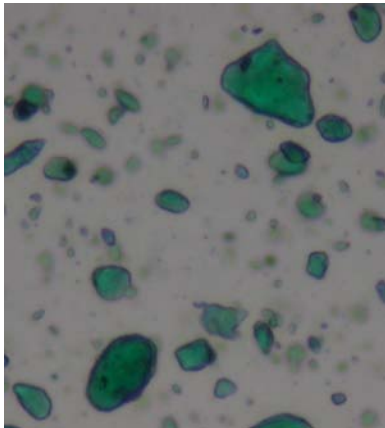
A pigmentek esetén nagyon gyakori a **rendellenes interferencia színek** létrejötte, mert sok pigmentnél a **saját szín** részben vagy teljesen **kimaszkolja** az interferencia színeket.



58 A-B. kép Azurit szemcse. Jellemző rá az erős kettőtörés, a színes másod-harmadrendű interferencia színek. Az interferencia színek a szemcse szélén, ahol vékony, jól láthatóak. Azonban a szemcse saját színe ezt gyakran részben vagy teljesen kimaszkolja, ezért látható a kékes rendellenes interferencia szín keresztezett polarizátor esetén.



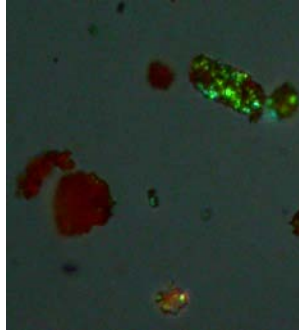
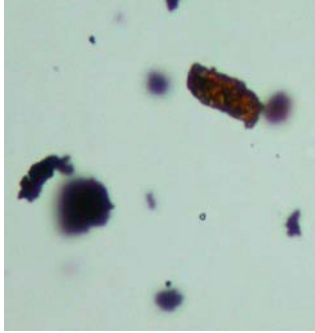
59 A-B-C. kép Smalte szemcse átmenő fényben, részben keresztezett polarizátornál és érzékeny ibolya (550nm) segédlemez alatt. A smalte amorf, azaz izotróp, a benne lévő zárványok viszont anizotrópok, ezek kettőtörése látható a keresztezett szűrőknél illetve a segédlemez betolásánál is.



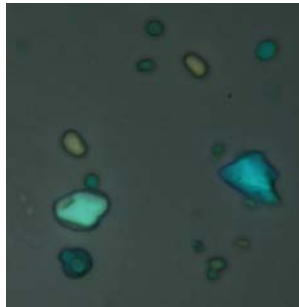
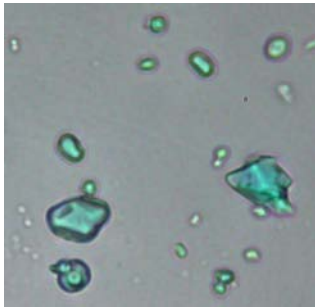
60. A-B. kép Króm-oxid-hidrát zöld (viridián) átmenő fényben és részben keresztezett polarizátornál. Erősen kettőtörő, de itt is a saját szín nagyon kimaszkolja az interferencia színeket, de ezáltal karakteresen egy zöld interferencia szín keletkezik. Emellett keresztezett szűrőknél láthatóvá válik a szemcsék belső szerkezete, aggregátumos mivolta. Ez okozza a pigment furcsa hullámzó kioltását is.

²⁷ A kettőtörés megmutatja egy szemcse törésmutatóinak különbségét.

Ha a kettőtörés mértéke 0,01 alatti, akkor gyenge, 0,01-0,03 mérsékelt, 0,03-0,06 erős 0,06-nál nagyobb különbség már extrémnek tekinthető. Ennek megállapítása, már nagyobb gyakorlatot igényel.



61. kép A-B Míniium szemcsék - átmenő fényben és részben kereszttezett polarizátorral: A míniium is erősen kettöstörő, de a magas törésmutató miatt, a vastagabb szemcséken itt is kitakarja a saját szín az interferencia színeket. A míniium karakteres azonosító jegye a *sajátos zöldes interferencia szín* is. Szinte minden mintában vannak olyan szemcsék, amelyeken ez látható. Kereszttezett polarizátornál a szemcsék polikristályos aggregátumos felépítése is jobban kivehető.

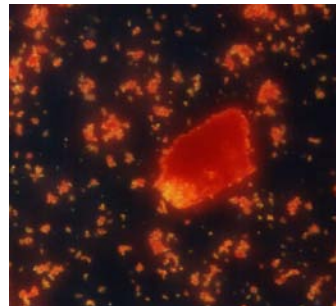
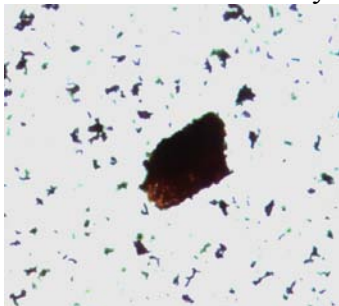


62. A-B kép A mangán kék szemcsék közt is sok rendellenes barnás, bronzos interferencia színeket mutat, ami karakteres azonosító jegye, a többi szemcse is kékes interferencia színeket mutat, amiben nagy szerepe van annak, hogy a saját szín erősen kimaszkol, kitakar.

Átmenő fényben és részben kereszttezett polarizátorral:

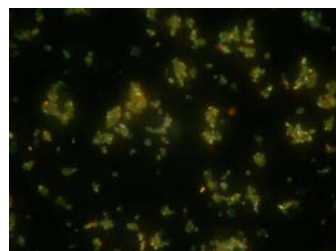
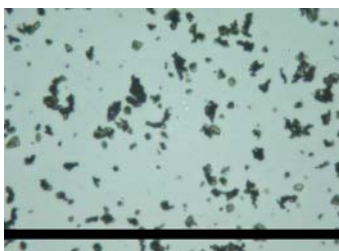
Kevés szó esik általában arról, hogy a pigmentek esetén a kettöstörés vizsgálatát gyakran befolyásoló tényező a **szemcsék belső visszaverése**. A magas törésmutatójú szemcséknél, márpedig ezekből van több, a belső visszaverés miatt a kettöstörés kiértékelése igen nehéz. A **belső visszaverés az ásvány saját színével azonos**. Ez sokszor kereszttezett polarizátor állásnál jelentős, és gyakran részben vagy akár teljesen ki is maszkolja, takarja a kettöstörés okozta interferencia színeket, a nagyon apró 1-2 mikronos szemcsék esetén pedig ez szinte általános.

Ezt a tulajdonságot viszont ki is használhatjuk a normál, sík polarizált, átmenő fényben átlátszatlan, magas törésmutatójú ($n > 2$) szemcsék esetén. Ezek betolt polarizátornál (sokszor csak nyitott apertúránál) a belső visszaverés miatt színesen jelennek meg, leginkább a saját színüket mutatva. Így információt kaphatunk jelenlétükről, kettöstörésükről és valamelyest a színükről is. A kioltásukról, kettöstörésükről gyakran nem sokat tudunk megállapítani, de ha látunk benne egyedülálló szemcséket, vagy vékonyabb aggregátumokat, akkor azok gyakran mutatnak hunyorgó kioltást, persze ezek interferencia színe is általában szabálytalan az előbb említett kimaszkolás miatt.



63 A-B. kép Mesterséges vas-oxid ámenő fényben és kereszttezett polarizátornál.

Átmenő fényben a szemcsék színe se kivehető, mert annyira magas a törésmutató, hogy opaknak látszanak. Kereszttezett polarizátornál a belső visszaverés miatt vörösen jelennek meg, esetleg egy-két szemcse (pl. az aggregátum szélén) mutatott kioltást.



64 A-B. kép Masszikotnak (ólom-sárga) szintén átmenő fényben alig kivehető a színe a magas törésmutató miatt, de kereszttezett polarizátornál a saját, sárga színe, a belső visszaverés miatt láthatóvá válik.

A nagyobb törésmutatójú, de aggregátumos szemcséknél, **polikristályos csomók** esetében is - a kettőtörés és a belső visszaverés együttes hatása miatt - láthatóvá válik a „szemcsézettség”, azaz a szemcsék belső határa, az aggregátum felépítése, keresztezett polarizátoroknál (ld. a fenti *mínium* vagy *króm-oxid-hidrát* példán). Az átmenő fényben az 'egy' szemcsének látszó aggregátumok így leplezhetőek le.

Sokszor a polikristályos aggregátumos jelleg a magyarázata a szemcsék rendellenes kioltásának, pl. *zöldföld* szemcséken a tárgylemez forgatásával általában rendszertelen, hullámzó kioltódás látható. Ez az alacsony, foltos, hullámzó kettőtörés akkor a legjellegzetesebb, ha a szemcse az élén áll, és a lemezes szerkezet miatt, a kioltódás a tárgylemez forgatásával lemezkéről-lemezkére történik.

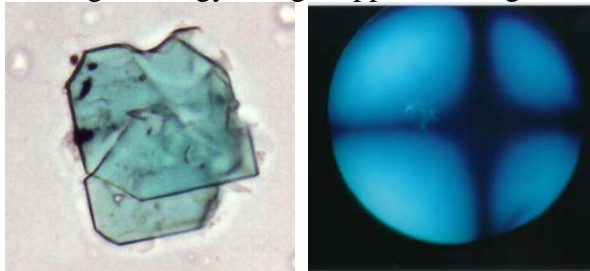
Dokumentálási szempontból a pigmenteket legtöbbször inkább **részben keresztezett polarizátor** állás mellett érdemes fotózni, mint teljesen keresztezett polarizátornál, mivel akkor túl éles a kontraszt a sötét háttér és a világító szemcse között. Ha a háttér a részben keresztezett polarizátor miatt csak szürke, akkor sokkal jobb felvételeket készíthetünk, főleg a nagyobb szemcsékről.

A tengelykép meghatározás

Ritkán játszik szerepet a pigment vizsgálatban, de olykor előfordulhat, hogy segít. Ezt is csak nagyobb (10µm-nél nagyobb) szemcséknél, nagy nagyításánál, a *Bertrand lencse* segítségével alkalmazhatjuk.²⁸ Ehhez a vizsgálathoz találni kell olyan szemcsét, ami „tengelybe áll”. (Ez az egytengelyű szemcséknél, könnyebb, mert ha azok közül egy szemcse így áll, akkor épp izotrópként viselkedik, és részben keresztezett polarizátor mellett lehetséges ilyen megtalálni.)

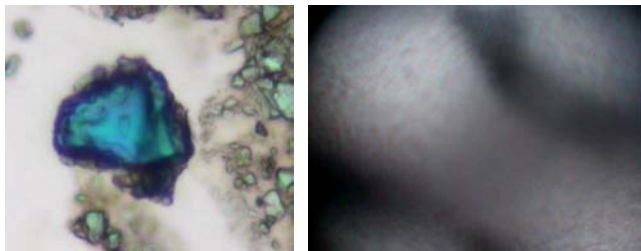
Például az *egyiptomi kék* és az *azurit*, vagy *auripigment* és a *mozaikarany* elkülönítése esetén hasznos lehet, mert mindegyik elég nagy szemcsés a vizsgálathoz. Az *egyiptomi kék* és a *mozaik arany* egytengelyű, az *azurit* és az *auripigment* kéttengelyű. Az *egyiptomi kék* emellett, mivel elég laposak a szemcséi, gyakran jól beáll „tengelybe”, azaz szépen kirajzolódó tengelyképet produkál, és *azurit* szemcsék esetén is szinte mindig találni a mintában olyat, amely értékelhető tengelyképet mutat.

Ez a vizsgálati módszer már nagyobb gyakorlatot igényel, bemutatása szintén csak a valóságban, vagy mozgóképpel lehetséges.



65 A-B. kép Egyiptomi kék és „egytengelyű” képe

Az egytengelyű ásványok tengelyképe egy álló kereszt forma, ami ilyen állásban is marad akkor, ha elforgatjuk a tárgyasztalt.



66. kép Azurit és „kéttengelyű” képe.

A kéttengelyű ásványok tengelyképe jóval bonyolultabb, szintén egy keresztformát alkot, de ha a tárgyasztalt elforgatjuk, akkor ez két fél körre oszlik és a kép széle felé kinyílik, majd a továbbforgatással újra kereszt alakban összeáll.

²⁸ A tengelykép megállapítását konoszkópos vizsgálatnak nevezik. Az ehhez szükséges Bertrand lencseszükséges, ami az okulár előtt van, az analizátor felett. A polarizátort be kell tolni, az apertúra rekeszt kinyitni, és a Bertrand lencsét beforgatni.

Segédlemezek, szűrők

Emellett a pigmentek vizsgálatában a **segédlemezek** és **bizonyos szűrők** használata játszhat még szerepet.

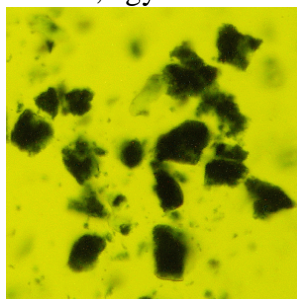
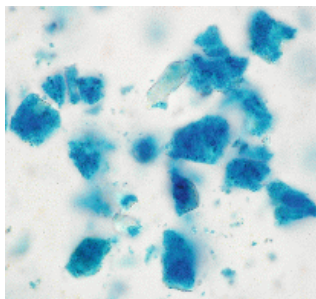
A segédlemezek közül az **érzékeny ibolya** (gipsz, vagy 550nm-es segédlemez) nyújt segítséget. Ezzel ellenőrizhetjük, hogy a pigment tényleg izotróp-e, (ha igen ennek betolásakor se mutat fényjelenséget a körbeforgatott szemcse), de ha gyengén kettőtörő, akkor ennek a lemeznek a segítségével ez felerősíthető. (A tört sugarak úthossz különbségét okozza, és azok vagy összeadódnak, vagy kivonódnak, de ez jól látható kék-sárga színben jelenik meg.) A kettőtörés kioltási helyzetének megtalálásában is segíthet.

Ennek segítségével állapítható meg a meghosszabbodott szemcsék esetén a **meghosszabbodás iránya**. Ez pozitív vagy negatív, másképp lassú vagy gyors, ami azt jelenti, hogy a meghosszabbodás iránya a magasabb (pozitív, lassabb), vagy a kisebb (negatív, gyorsabb) törésmutató irányával egyező. (Ez csak ritkán jöhet szóba, abban az esetben, amikor erre alkalmas meghosszabbodott szemcsét vizsgálunk, de van rá példa a pigmentek esetén. A vizsgálat nagyobb gyakorlatot igényel!)

Emellett még az **optikai jelleget** lehetne még, mint megállapítandó tulajdonságot említeni, de ahhoz a szemcse helyzete túl bizonytalan a preparátumban, ezért ezt nem használjuk.

A szűrők közül leggyakrabban a **Chelsea szűrőt**, használják a pigmentek azonosításához. Ezzel a szűrővel általában a kék és zöld pigmenteket lehet megkülönböztetni, annak alapján, hogy mennyire engedik át a vörös fényt. (A szűrőt a minta elé kell a fény útjába helyezni, a polarizátor alá.) A szemcse színváltozását vizsgáljuk. Amelyik szemcse vörösen jelenik meg, annak nagyobb az átengedése a vörös tartományban (pl. *ultramarin*, *smalte*, *kobalt kék*), amelyek sötéten, szürkésen, feketén jelennek meg (*azurit*, *porosz kék*) azoknak gyenge az átengedése a vörösben. Néhány pigment esetén függ a megjelenés (*indigó*, *cölin kék*, *egyiptomi kék*) attól, hogy a szemcsék mennyire kékek, mennyire vastagok.²⁹

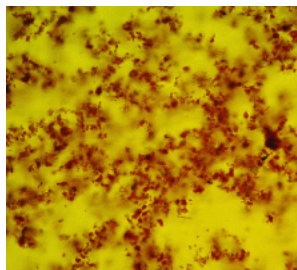
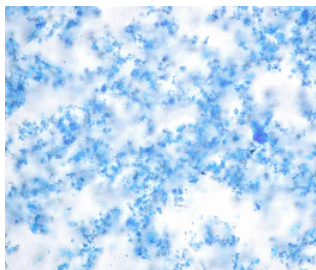
Megjegyzés: A pigmenteknél a Chelsea szűrős, azaz a vörös színre való elnyelés-áteresztés és az infrában való megjelenés nagyon hasonló, mivel a két sugárzás a spektrum hosszú hullámhosszú részén van, egymást követve.



67. A-B kép

Porosz kék, átmenő fényben és Chelsea filterrel. A porosz kék elnyeli a vörös sugarakat, ezért sötéten jelenik meg.

(kép forrása: *Pigment Compendium*)



68 A-B. kép

Mesterséges ultramarin, átmenő fényben és Chelsea filterrel. Átengedi a vörös sugarakat ezért vörösen jelenik meg.

(kép forrása: *Pigment Compendium*)

²⁹ A Chelsea filtert eredetileg a geológusok használták, főleg a smaragd és más zöld ékkövek megkülönböztetésére. A smaragd elnyel a sárgás-zöld tartományban és átengedi a vöröset, ezért a zöldes-sárga szűrő alatt vörösnek látszik, a szűrő elnyeli a zöld sugarakat. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Kémiai analitikai módszerek

Az egyszerűbb mikrokémiai tesztekkel alátámaszthatjuk az addigi vizsgálati eredményeinket, egy-egy elem (vas, réz, ólom stb.) kimutatásával. Ezt csak akkor érdemes végrehajtani, ha ténylegesen segíti az azonosítást, és ha van elegendő minta, mert ezekkel a kémiai tesztekkel megsemmisítjük azt, de szerencsére elég kevés anyag elegendő az azonosításhoz. Az eredmények kiértékeléshez itt is nagyobb gyakorlati tapasztalat szükséges.

Ezeket az egyszerű tesztek a sav vagy a lúg érzékeny pigmenteken tudjuk elvégezni, de a restaurátori oktatásban való alkalmazásuk, annyiban is hasznos, hogy szemlélteti ténylegesen mennyire érzékenyek a pigmentek savakra és lúgokra.

A vizsgálati sor vége, a nagyműszeres vizsgálatok

Az előbbieken felvázolt tulajdonságok megállapítása alapján, esetleg néhány egyszerű kémiai analízissel, egy-egy elem jelenlétének igazolásával azonosíthatunk pigmenteket. A felismert tulajdonságok alapján sokféle anyag meghatározható, amit alátámaszthat az infravörös és lumineszcens felvételen való megjelenésük is. A fent ismertetett eljárásokkal azonban gyakran csak a meghatározás **egy szintjéig lehet eljutni**, kizárásos módszerrel bizonyos tulajdonságok jelenléte, illetve hiánya alapján, ha szükséges további ún. **nagyműszeres vizsgálatokat alkalmazhatunk**. Ahhoz hogy tudjuk, ezekkel ténylegesen új információt kaphatunk-e illetve, hogy kiválaszthassuk, melyik módszerrel érdemes a leginkább továbbvizsgálni, a pigmentet a polarizációs mikroszkópos vizsgálati sor általában szükséges vagy hasznos.

Ebben a pár sorban nem kívánom részletezni, melyik műszeres vizsgálati módszerrel, hogyan állapítanak meg az adott anyagokról bizonyos tulajdonságokat, mert ezzel egy külön dolgozatot is meg lehetne tölteni, és ezek a módszerek nagyon összetettek, komplikáltak.

Csak egy-két mondat erejéig szeretném, az értelmezés kedvéért felhívni a figyelmet, arra, hogy a módszerek se azt állapítják meg milyen anyagot analizáltunk velük, hanem csak bizonyos tulajdonságaikat, amelyeket kiértékelve kapjuk meg az eredményt. Azt pedig végképp nem, hogy egy anyag eredeti-e vagy nem.

Nagyon fontosnak tartom viszont azt kihangsúlyozni, hogy a műszeres vizsgálatokkal kapható eredmények helyes kiértékeléséhez a megfelelő mintavétel, az elővizsgálati eredmények ismerete, és a restaurátorok anyagismerete nagy segítséget jelent.

A műszeres vizsgálatok nem automatikusak, a fő hangsúly a **kiértékelésen** van, amelyet erősen befolyásol az, hogy a műtárgyából származó anyagok köre igen összetett, és sok más, a vizsgálatot befolyásoló tényező is zavarhatja. Ezek tisztázása is a restaurátorok feladata. Például az öregedés, elváltozás, korábbi beavatkozásokkal bevitt anyagok jelenlétének tisztázása, az adott vizsgálatához megfelelően preparált minta előkészítése. Ezen túl a jól megfogalmazott kérdés, a kérésekhez igazodó megfelelő műszeres vizsgálat kiválasztása és a kapott eredmény interpretálása is.

A restaurátoroknak azzal is tisztában kell lennie, hogy melyik műszeres analízissel milyen eredmény várható. Tudni, hogy ha elemanalízisre viszi a mintát, akkor egy felsorolást fog kapni az elemekről, amiből kitalálhatja, melyik pigmentben találhatóak meg a kapott elemek. Ehhez nyilvánvaló, hogy ismernie kell egyáltalán pigmentek összetételét, másrészt tudni a minta nem keverék-e. Amennyiben kristályszerkezet analízissel vizsgálhatja a mintát, azaz röntgen diffrakcióval, akkor pedig szem előtt tartania, hogy ez a módszer csak a kristályos anyagok vizsgálatára alkalmas. Pigmentek esetén a mikroszkópos vizsgálatokkal ezeknek a kéréseknek a túlnyomó része már előre tisztázható.

A műszeres analíziseket érdemesebb csoportok szerint megismerni, hogy megértsük milyen feladatra alkalmasak. Itt egy nagyon egyszerű felsorolást tennék, a legáltalánosabb vizsgálatípusokról.

Elemanalízises módszerek: Ezek közül néhányal roncsolásmentesen is lehet vizsgálni a műtárgy felszínén, de keresztmetszet csiszolatokon, vagy pormintákon is alkalmazhatóak. Az összetevők **eleméit** mutatják ki.

Rengeteg elemanalitikai műszer létezik ma, a módszer kiválasztásánál azt kell figyelembe venni, milyen elemeket lehet az adott módszerrel vizsgálni, milyen mennyiségű, és hogyan preparált minta szükséges hozzá.

A roncsolásmentes vizsgálatoknál pedig, amikor a képet vagy tárgyat a felszínről vizsgáljuk, akkor tisztában kell lennünk azzal, valóban mi van a felszínén, nem átfestés réteget analizáltatunk-e, és hogy a vizsgálati technika (sugárzás) mennyire mélyre tud behatolni. A kapott adatokat, a kiértékelést befolyásolhatják, zavarhatják, hogy műtárgyakon lévő anyagok általában komplexek, és esetleg roncsolódtak is.

Az egyik legjobban használható módszer az **EDX** (Energia diszperzív röntgen spektroszkópia)³⁰, mert ezzel a keresztmetszet-csiszolatán vizsgálhatjuk az elemek elhelyezkedését. A vizsgálat során látható marad a minta (fekete-fehér képen), és így akár mikronos területeken is megtudhatjuk az elemek minőségi és mennyiségi összetételét. Fontos, hogy ezzel a módszerrel az elemek felületi eloszlásáról is informálódhatunk. A pigment meghatározáshoz gyakran használt módszer.

Emellett alkalmazható nagyon jó módszerek elemanalízisre, egy részük roncsolásmentes vizsgálatra is alkalmas: **XRF**³¹: Röntgen fluoreszcens analízis, **PIXE**: Protonindukált röntgensugaras analízis, **PIGE**: Protonindukált gamma sugaras analízis³² **NAAR**: Neutronaktivációs autoradiográfia:³³

³⁰ A **SEM**: szkennelés, azaz pásztázó elektron mikroszkóp van felszerelve **EMA**: (elektronsugaras mikroanalízis) feltétellel. A vizsgálatban elektronsugarakkal pásztázzák a mintát. A mintának vezetőnek kell lennie, amennyiben nem, akkor azt vákuumgőzöléssel szén, vagy fém (arany, réz, alumínium) bevonattal látják el. Az elektronsugarak kölcsönhatására másodlagos elektronok, az elsődleges elektronok háttérsugárzása, Auger elektronok, az elsődleges elektronok átmenete vagy karakterisztikus röntgensugárzás jöhet létre. Ezek kimutatásával az anyagokra jellemző adatokat kapnak.) A létrejött karakterisztikus röntgensugárzás spektrumát hullámhossz / **WDX** (berilliumtól az uránig), vagy energiadiszperzív / **EDX** (széntől az uránig) módszer szerint határozzák meg. (Ferretti M.: Scientific Investigations of Work of Arts (1993, Roma))

³¹ A kémiai elemi összetétel minőségi és mennyiségi meghatározására. Ha mintát vizsgálnak, akkor a gerjesztés röntgensugárzással, ha közvetlenül a műtárgyat (mintavétel nélkül), akkor radioaktív izotópok által kibocsátott sugárzással történik a másodlagos röntgen, vagy fluoreszcens sugarak gerjesztése. Gyors eljárás és egyidejűleg határozza meg a fő és mellékkomponenseket. (A mennyiségi analízishez, amit a sugárzás intenzitásából mérnek, sima felületű minta szükséges.) Csak a Z 9-nél magasabb rendszámú elemeket lehet vele vizsgálni (azaz pl.: O, N, C, H-t nem, amelyek pedig nagyon fontos pigment alkotó elemek) azaz csak egyes esetekben lehet a meghatározható összetevőből következtetni a pigmentre, pl.: ha vörösről van szó, ami higany és kén tartalmú, akkor az *cinóber*, viszont pl. csak a réz jelenlétéből nem lehet meghatározni egy zöld, ill. kék pigmentet. (Riederer J.: Műkincsekről vegyész-szemmel (1984. Budapest), Kriston L.: Műtárgyak fontosabb röntgen és gamma-sugaras vizsgálata (Budapest MKF))

³² A Z 5-nél nagyobb rendszámú elemeket egyidejűleg lehet vele vizsgálni, rendkívül érzékeny, pontos (Az XRF-nél érzékenyebb, főleg az alacsonyabb atomszámú elemeknél) és nagyon kis mennyiségű mintát igényel. (A vizsgálathoz használt sugár 1 µm átmérőjű területre fókuszálható.) (Ferretti M.: Scientific Investigations of Work of Arts (1993, Roma) Kriston L.: Műtárgyak fontosabb röntgen és gamma-sugaras vizsgálata (Budapest MKF))

³³ Roncsolás mentes vizsgálat is lehet Az időben egymás után készülő felvételek a különböző felezési idejű izotópok, (pigmentek) felületi elhelyezkedéséről tájékoztatnak. Pl. rövidebb, egy-két napos felezési idejű elemeket tartalmazó pigmentek az *umbra*: Mn⁵⁶, *auripigment*: As⁷⁶, és *azurit, malachit*: Cu⁶⁴, míg több hétig tartó a *csontszén*: P³² és a *cinóber*: Hg²⁰³. Ha az egész képet vizsgálják, akkor az elemek, azaz a pigmentek

Összetevő vagy molekula analízis: Ezeket a módszereket szerves anyagok vizsgálatával kapcsolatban alkalmazzák gyakrabban, azaz szerves pigmentekre, kötőanyagokra inkább, de nagyon sok esetben a szerves pigmenteket is meg lehet velük határozni, a festékvizsgálatok gyakorlatában nagyon hasznosak. Érdekes mérlegelni, amikor a rétegek vizsgálatánál sok kérdés szerves irányú információkkal tisztázható inkább, akkor célszerű ezekből a módszerekből választani. Érdekes megkérdezni, hogy a szerves pigmentekből, ha már a mikroszkópos vizsgálaton túljutottunk és kizárásos módszerrel csak egy-két alternatívánk maradt, hogy a kérdéses egy-két pigmentet az adott műszerrel ki lehet-e mutatni.

IS (IRS): infravörös spektrofotometria, **FTIR:** Az IS eljárásnak legkifinomultabb változata.³⁴, vagy a **RAMAN spektroszkópia.**

Kristályszerkezet analízis XRD: röntgen diffrakció³⁵

A szerves kristályos pigmentek legpontosabb meghatározási lehetősége, mert a kristályszerkezeti eltérő változatokat is el lehet vele különíteni. Ezzel a módszerrel nagyon pontos válaszokat is lehet kapni, speciális kérdésekre, alapos, pontos kutatási eredmények alapjait is adhatja.

A kérdés a vizsgálattal kapcsolatban, hogy szükséges-e a pigmentek pontos kristályos összetételét megtudni, vagy elegendő lenne egy elemvizsgálat. Tudunk-e a diffrakcióhoz megfelelő mintát preparálni, illetve nem érdemesebb-e más, egy vizsgálattal több kérdésre választ adó vizsgálati módszert választani.

A fenti példákkal annyit szerettem volna illusztrálni, hogy a restaurátoroknak, illetve akik a műtárgyakkal kapcsolatos kutatásokat végzik tisztában kell lenniük a vizsgálati módszerekkel, azok lehetőségeivel, és korlátaival, mert az **eredményeket** csakis a kapott adatok **együttes kiértékelése** adja, soha nem egy módszer, vagy egy gép. Csak a megbízható eredmények képezhetnek **szakszerű kutatási alapot.**

eloszlását is feltérképezhetik ezzel az eljárással. Kriston L.: Műtárgyak fontosabb röntgen és gamma-sugaras vizsgálata (Budapest MKF))

³⁴ Az infravörös spektrofotometria a molekulászerkezet vizsgálatára alkalmas módszer. Az infravörös sugárzásból a vegyület a molekulászerkezetétől függően különböző, jellemző hullámhosszú sugárzást abszorbeál, a kapott spektrumból a molekula csoportokat azonosítani lehet. Szerves és szerves anyagok vizsgálatára is alkalmas, pl.: földfestékek, viaszok, olajok, gyanták, textilszínezékek stb. (Riederer J.: Műkincsekről vegyész-szemmel, 1984. Budapest),

³⁵ Röntgen-finomszerkezet vizsgálat a kristályszerkezet meghatározására alkalmas. Az anyagba belépő röntgensugarak az anyag kristályrácsával kölcsönhatásba lépnek, ennek következtében elhajlanak, és az így kapott röntgensugárkép jellemzi az anyagot. Pigmentek vizsgálatánál a kémiaiilag hasonló, de kristályszerkezeti eltérő pigmenteket is meg lehet különböztetni, (előhelyek, előállítási módok, elváltozások meghatározása). (Riederer J.: Műkincsekről vegyész-szemmel (1984. Budapest),

III. A feldolgozott pigmentek polarizációs mikroszkóppal történő azonosításának gyakorlati tapasztalaton alapuló lehetősége, és a feldolgozott pigmentek listája

Itt sorolnám fel az általam a „palettába” sorolt legfontosabb színes³⁶ szervetlen pigmenteket. Mindegyikről néhány szóval leírnám, mennyire lehet őket mikroszkóposan meghatározni, személyes gyakorlati tapasztalatom alapján. A táblázatban sorolom fel az azonosításhoz szükséges adatokat és tulajdonságokat.

Egy szabadon kezelendő **öt kategóriából álló besorolást** alkalmaztam a polarizációs mikroszkópos (PLM) és az alapvizsgálatok alapján történő meghatározásra:

5 - nagyon jól meghatározható

4 - kisebb gyakorlattal, kémiai teszttel is alátámasztva, de jól meghatározható

3 - gyakorlattal, kémiai teszttel alátámasztva, a többi kizárására alapozva eseteként meghatározható

2 - csoportba³⁷ sorolható

1 - csoportba is túl sok bizonytalansággal sorolható, csak nagyműszeresen határozható meg.

Általánosan elmondható, hogy a **kék pigmentek** a legkönnyebben mikroszkóposan meghatározható csoport. Ez részben azért van így, mert a csoport törésmutató átlaga alacsony, másrészt a többségük nagy szemcsézetű, azaz mikroszkóposan jól vizsgálható.

Kék pigmentek: *Han kék (4),*

Egyiptomi kék (5/4),

Vivianit (5),

Azurit (5),

Mesterséges azurit(3),

Ultramarin (4),

Mesterséges Ultramarin (3),

Smalte (5),

Porosz kék (4),

Kobalt kék (3),

Cölin kék (3),

Mangán kék (4).

³⁶ A fehér pigmenteket csoportját kihagytam ebből a dolgozatból. A terjedelmi korlátok miatt is, ugyanakkor ennek a csoportnak a feldolgozást, úgy tartom ésszerűnek, ha a pigment töltőanyagokkal és alapozó anyagokkal együtt kezeljük, mivel nehéz élesen elválasztani ezektől. Néhány barna és lila pigment létezik még, ezek feldolgozása is folyamatban van.

³⁷ A csoport fogalmán olyan gyűjtőfogalmakat értek, mint a vas-tartalmú vörösek, réz-zöldek, krómát-sárgák csoportja. A vas-oxid tartalmú vöröseket például csak néhány speciális kutatási szempont miatt érdemes további vizsgálatoknak alávetni, de a restaurálás folyamatát vagy a tárgy kutatását nem feltétlen befolyásolja a pontos összetétel meghatározásának hiánya. Más esetekben pedig a csoportba sorolás, éppen azt a célt szolgálja, hogy kiválasszuk a megfelelő műszeres vizsgálati technikát a pontosabb analízishez, de ez általában az „1” besorolású pigmentekre a jellemző.

A **zöld pigmentek** között még sok azonosítható ezen a módon. A zöldek között viszont vannak olyanok, melyek a mai napig rengeteg tisztázatlan kérdéssel bírnak, mint például a *réz zöldek csoportja*, vagy a *scheele zöld*. Azaz a „történelmi palettába” a zöldek közé, még újabb pigmentek is belekerülhetnek majd, melyek kutatásához mindenképp műszeres vizsgálatok szükségeltetnek.

Zöld pigmentek: Zöldföld (4),

Malachit (4/2),³⁸

Mesterséges malachit (3),

Egyéb rézzöldek(1)³⁹,

Verdigris (5),

Scheele zöldek (2/1),

Smaragd zöld (5),

Kobalt zöldek (2),

Króm-oxid zöld (3/2),

Króm-oxid-hidrát zöld(5).

A **vörös pigmentek** általában magasabb törésmutatójúak, kevés van, ami jól átvilágítható lenne, és a szemcsézetük is nagyon apró, ezért azonosításuk nehezebb, de kémiai tesztekkel és kizárásos alapon azért jól behatárolhatóak. (Szerencsére kevés is van belőlük, ami a kizárásos módszer miatt előnyt jelent, nem jellemzően kormeghatározóak, azaz további műszeres vizsgálatot csak indokolt esetben igényelnek.)

Vörös pigmentek: Vörös okkerek (3),

Realgár (4),

Cinóber (4),

Mínium (4),

Mesterséges cinóber (3),

Mesterséges vas-oxid vörösek (3),

Króm vörösek (2/1),

Kadmium vörösek (2).

³⁸ Az egyéb rézzöldektől való megkülönböztetések okozhat gondot.

³⁹ Az egyéb rézzöldek csoportjába több, olyan pigment is lehet, ami mikroszkóposan jól azonosítható, de amíg ezek nincsenek a kellő mélységig feldolgozva, a csoport egységesen a „nem azonosíthatók” közé tartozik.

A **sárga pigmentek** az egyszerűbb restaurátori vizsgálatokkal – fototechnikai, mikroszkópos, és kémiai nalízis - általában csak a **fő összetevőről elnevezett csoportba sorolás** lehetséges. Ilyen a vas-oxid-, a kromát-, a kadmium tartalmú és nagyrészt az ólom tartalmúak csoportja is.

Korábban, mivel nem voltak pontosabb analízisek, ezek a csoportok/gyűjtőfogalmak sok problémát, félreértést okoztak a kutatóknak. Ide vezethető vissza, hogy a sárga pigmentekre alkalmazott elnevezések is teljesen összekavarodtak az idők folyamán. Ezeknek a kiboncolgatása a mai modern vizsgálatokkal kezdődtek el, az eredmények rendszerezése még ma se ért véget.

Mivel egyes sárga pigmentek nagyrésze túl apró szemcsészetű a mikroszkópos vizsgálathoz, és összetételüket tekintve is alfajtákra osztható, a legtöbbjük pontos analízise műszeres vizsgálatot igényel. Kivétel: az *auripigment*, a *mozaikarany*, és talán egy-két *kobaltsárga* fajta.

Mindenesetre a sárga pigmenteket műszeres vizsgálatainak szakszerű kiértékelésében is nagy segítséget jelent, ha a lehetőségekkel, azaz a „paletta” pigmentjeinek összetételével és azok variációival tisztában vagyunk.

Sárga pigmentek: *Vas tartalmú sárga pigmentek: Természetes vas-oxid sárgák (3/2),*

Mesterséges vas-oxid sárgák (2),

Jarosit (2),

Ólom tartalmúak: Masszikot (3),

Ólom-ón sárgák(2),

Nápolyi sárgák (2/1), fajtánként eltérően azonosítható

Turner sárga, ólom-klorid-oxid (3)

Auripigment (5),

Mozaikarany (4),

Kobalt sárgák (4/2 változó)

Kadmium sárgák(2/1),

Krómát tartalmúak (2/1): Króm sárgák (2),

Cink-sárgák (1),

Stroncium sárgák, (3/1 változó)

Barit sárga (1),

Kalcium-kromát sárga (1),

Modern Nikkel-titán sárgák (1)

SZERVETLEN KÉK PIGMENTEK:

Han kék (mesterséges bárium-réz szilikát)



Mikroszkóposan azonosítható (besorolás: 4), kémiailag is az *egyiptomi kék*hez hasonlít, a két pigmentet csak műszeresen lehetne elkülöníteni. A *han kékben* a bárium elemanalízises kimutatásával vagy XRD-vel, mert kristályszerkezetileg eltér. (Ha kérdéses a tárgy eredete, akkor szükséges a műszeres vizsgálat.)

Mivel eddig csak kínai tárgyakon azonosították (innen származik a neve is, Han-dinasztia korabeli festett kerámia és fémtárgyakon), és 1899-ben Németországban szabadalmaztatták az előállítási módszerét, de műtárgyakon még nem azonosították, ez a jövőben várható.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁴⁰ Olykor fejlett szabályos kristályoktól a teljesen, szabálytalan tömegű szemcsék kristályok, a korai verziókban nem valószínű, hogy szépen fejlett kristályokat találni, de a modern változatokban igen. Átmenő fényben az áttetszőtől az átlátszóig változó fakó kék, erősen pleokróos (kéktől a színtelenig), szabálytalan és egyenetlen eloszlású, zárványokat tartalmazó szemcsék. Közepes vagy nagyobb méretű szemcsék. Színtelen vagy lilás, sokszor opak bárium-réz szilikát (szennyezőanyagok vagy a kiindulási anyagok maradványai) lehetnek a mintában. Ráeső fényben fakó kékek a szemcsék. Gyakran a színtelen vagy lila réz-szilikátok és opak fázisok is vannak a mintában. A történelmi mintákban más szennyezőanyagok is gyakoriak, sárgás-barnás szemcsék, és rokon szilikátok.	
Polarizációs tulajdonságok magasan kettőtörő (0,04), magas harmad-, és negyed-rendű interferencia színeket produkál, de a szemcse saját színe ebből sokat kitakar. A nagy szemcséknek egyenes a kioltása, de a polikristályos csomókban a kioltás nem figyelhető meg.	
Törésmutató: $n_0=1.633$ $n_e= 1.593$ (egy tengelyű)	Kristályrendszer: tetragonális
Chelsea filter: Nagyon gyengén átengedi a vörös színt (lilás-szürkén jelenik meg), de a lilásabb szemcsék vörösen.	
Infravörös: Nincs adat, de valószínű sötétén a réztartalom miatt, de függhet a szemcsék színezettségétől is.	
Lumineszcens tulajdonság: Nincs adat, de mivel réztartalmú, valószínűleg sötétén jelenik meg.	
Kémiai analitikai módszerek: Nincs adat, de valószínűleg stabil, nedves analitikai módszerekkel nehezen lehet azonosítani, mert gyakorlatilag az ehhez használt savakban-lúgokban nem oldódik.	
Műszeres azonosítás: Elemanalízis: EDX, ESA, XRF, és, XRD: biztosan azonosítható	

⁴⁰Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
FitzHugh, E.W.; Zycherman, L. A "An early man-made blue pigment from China - barium copper silicate" *Studies in Conservation* **28** IIC, London (1983) 15-23
Fitzhugh, E.W.; Zycherman, L.A. "A purple barium copper silicate pigment from early China" *Studies in Conservation* **37** (1992) 145-154

Egyiptomi kék (mesterséges kalcium-réz-szilikát)

Mikroszkóposan a könnyebben azonosítható pigmentek közé lehet sorolni, (besorolás:5/4) a szemcsék, színe, morfológiája, és jól vizsgálható optikai tulajdonságai alapján. Azonban előfordulása szorosan összefügg a tárgyak korával, mert legkésőbb római vagy kora középkori tárgyakon azonosították eddig.⁴¹ (A *han kék*hez hasonlít, de ez még európai és egyiptomi tárgyakon eddig nem fordult elő, ld. előző oldal.)

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁴²	
A szemcse viszonylag nagy méretű, élénk, általában intenzív kék színű, (de ez függ az összetételtől, a réz aránytól, az előállítási hőmérséklettől és a szemcsemérettől), szabálytalanul szögletes és nem kagylós törésfelületű, mint az örölt üveg, (de lehetnek benne üveges fázisú szemcsék is). A szemcsék felülete a sima üvegszerűtől a szivacsosig változhat. Zöldes és lila szemcsék is lehetnek a mintában, de az amorf és opak szemcsék se ritkák, amelyek a kiindulási anyagokból maradhattak, pl. <i>kvarc</i> , <i>trisimit</i> , <i>wollastonit réz-oxid</i> , <i>kuprit</i> vagy <i>tenorit</i> formájában. Gyakran felfedezhetőek csapott sarkú négyzet formájú kristályok, vagy azok töredékei, ez alapján biztosan lehet azonosítani. Kísérőásványa lehet a <i>wollastonit</i> ⁴³ .	
Polarizációs tulajdonságok: mérsékelten magasan kettőtörő, magas harmadrendű interferencia színeket mutat, de a saját színe ezt sokszor kimaszkolja. Kioltása egyenes, ha ép a kristályforma.	
Törésmutató: n ₀ =1.636, n _e =1.591 (egytengetyű)	Kristályrendszer: tetragonális
Chelsea filter: Tompa vörös, de változó , attól függ, hogy mennyire kék a szemcse.	
Infrában: A réztartalom miatt sötéten jelenik meg, de ez is függ a vastagságtól, színezettségtől.	
Lumineszcens tulajdonságok: Változó megjelenésű. Sötéten jelenik meg, mert réztartalmú, de ha vékonyan hordták fel, és nem erős a fedőképessége lehet, hogy a kötőanyag, az alatta, mellette lévő anyagok lumineszcenciája átvilágítja és kéknek látszik.	
Kémiai analitikai módszerek: Nedves analitikai módszerekkel nehezen lehet azonosítani, mert gyakorlatilag az ehhez használt savakban nem oldódik. Csak hidrogén-fluorid savban oldható, más hideg, vagy meleg savra nem reagál. A NaOH vagy koncentrált maró lúgok hatására bomlik, és aztán már oldható salétromsavban is. Réz, kalcium, szilikát, és más fémek azonosíthatóak gyorsesztekkel. 1050°C fölé melegítve szétbomlik réz és réz-oxidok keverékére.	
Műszeres azonosítás: Elemanalízis: EDX, ESA, XRF, XRD: biztosan azonosítható, (A <i>wollastonitot</i> egyiptomi mintákban találtak, de a rómaiakban nem.) és a többlet réz érc maradékként réz-oxidok, mint a <i>kuprit</i> (Cu ₂ O) és <i>tenorit</i> (CuO) is kimutatatható. NAA: nyomelemek azonosítása, bizonyos fajták meghatározása. (Például a kimutathatóan magas ón, ólom, vagy arany jelenlétéből kiderül, hogy néha bronz volt a réz összetevő forrása.)	

⁴¹ 9. századi falképeken még azonosították, illetve egy kivételes esetben egy 12. századi szobron, de itt lehet, hogy újrahasznosított római anyagról van szó. Bizonyára, ahogy egyre több pontos vizsgálati eredmény születik ez a kérdés tisztázódni fog.(Howard H. 2003, 40.o) Létezik modern változata is a XIX századtól.

⁴² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Crown D. & Crim M.: *The Forensic Examination of Paints and Pigments: Egyptian Blue* (USA, 1968) 48o
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 112-113o.
Howard H.: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 39-40 o.

Riederer J: *Egyptian Blue / Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.: E. W. Fitzhugh* (Oxford 1997), 23-45. o.

⁴³ *wollastonitot* az egyiptomi mintákban találtak, de a rómaiakban nem. (Kriston László személyes közlése, 2001)

Vivianit (természetes kék vas-foszfát ásvány)



Mikroszkóposan a jól azonosítható pigmentek közé lehet sorolni. (Besorolás: 5) Szemcsekaraktere nagyon egyedi, pleokroizmus jellemző azonosító jegy, illetve optikai tulajdonságai is jól vizsgálhatóak. Nagyon ritka műtárgyakon, feltehetően a lelőhelyek közelében volt használatban, de nyilván nem túl kedvező tulajdonságai miatt nem terjedt el szélesebb körben, és **a modern vizsgálatok hiánya miatt nem azonosították eddig** túl sok esetben. Ausztriai falképeken (17-18. századi) már több esetben meghatározták, ebből következtethetünk, hogy Magyarországon is előfordulhatott, csak esetleg a vizsgálatok hiánya miatt nem volt eddig rá példa.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁴⁴

Átmenő fényben kékes-lilás színű, idiomorf, léces, pálcás megjelenésű, vagy ennek töredezett formáit mutatja. Sokszor akár 40-60 µm hosszúságot is elérhetik a szemcsék. Ezekből sokszor sugarasan elhelyezkedő aggregátumokat alkot, de teljesen „alaktalan” csoportokat is. Jól hasad, a kristály hosszanti irányában.

Megkülönböztető sárgás-kéktől a színtelenig terjedő pleokroizmust mutat.

Polarizációs tulajdonságok: Egyenes kioltású, de sokszor **hullámzóan**, söprés-szerűen jelenik meg, ahogy a szálakon végigfut. A saját szín kimaszkolhatja az interferencia színeket, erősen kettőtörő, a negyed-rangú interferenciaszínek helyett gyakran rendellenes kékes, rózsaszínes és bronzos árnyalatokat is mutathat.

Törésmutató: $\alpha= 1.5809$, $\beta=1.6038$
 $\gamma=1.6361$ (0.053)

Kristály rendszere: monoklin
Optikai jellege: (+) Meghosszabbítása:
gyors

Chelsea filter Kék-zöld színt mutat, nem engedi át a vöröset

Infravörös: sötétben jelenik meg, elnyeli a sugarakat, feltehetően a vastartalom miatt.

Lumineszcens tulajdonságai: sötétben jelenik meg, feltehetően a vastartalom miatt.

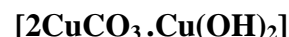
Kémiai analitikai módszerek: savakra érzékeny, vas tesztek.

Műszeres azonosítás:

Elemanalitikával (EDX, XRF): Fe, P kimutatása,
XRD: azonosítható.

⁴⁴ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Howard Helen: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 35-39 o.
http://webmineral.com/Alphabetical_Listing.shtml

Azurit (természetes bázisos-réz karbonát)



Mikroszkóposan talán a legkönnyebben azonosítható pigmentek egyike, (besorolás:5) mind szemcsekaraktere és optikai tulajdonságai alapján, és mind a réz, mind a karbonát kimutatható egyszerű kémiai tesztekkel, de ezekre általában már nincs szükség, mert az azonosítása mikroszkóposan is lehetséges. Az egyik leggyakoribb pigment, szinte minden középkori tárgyon megtalálható. Keresztmetszeti képen is felismerhető, és a gyakran jelenlevő kísérőásványok (*malachit*, *kuprit*) is segítik az azonosítást, másrészt típusos elváltozása, (gyakran falképeken, kőszobronon só károsodás okozta elzöldülése) is karakteres jegye.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁴⁵:

Változatos méretű, szabálytalanul, kagylósan törött szemcsék. A nagyobb szemcsék a 20-30 μm -t is elérhetik, sőt még nagyobbak is lehetnek. Átmenő fényben a durvább szemcsék mélykékek, a finomabbak halvány kékek, azaz a szemcsevastagság összefügg a színnel.

Alacsonyabb törésmutatójú kötőanyaggal (pl. kanadabalzsam) a szemcsék széle sötét a viszonylag magas törésmutató miatt. Erőteljes a pleokroizmusa különféle kék árnyalatokban, a melléktónusa zöldes (ellentétben az *ultramarin* bíbor, lilás melléktónusával) Kísérőásványai a *malachit* (zöld), *kuprit* (vörös vagy ráeső fényben arany színű), *kalkopirit* és más rézásványok is lehetnek.

Polarizációs tulajdonságok: erősen kettőtörő, másod-, harmad-rendű interferencia színekkel, de a saját szín kitakarása miatt sokszor kékes árnyalatokat is látni. Kioltása egyenes.

Törésmutató: $\alpha=1.730$ $\beta=1.758$ $\gamma=1.838$ mérsékelten magas	Kristályrendszere: monoklin Optikai jellege: (+)
--	---

Chelsea filter: Kékesen, sötétén jelenik meg. (Mivel alacsony az átengedése a látható spektrum vörös végénél.)

Infravörös: Sötétén jelenik meg, mert elnyeli a sugárzást.

Lumineszcens tulajdonságai: Általában nagyon sötét foltként jelenik meg, ha erősen lumineszkáló kötőanyag vagy lakk át nem világítja, mert akkor kékesebb árnyalatban is megjelenhet.

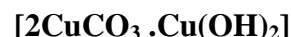
Kémiai analitikai módszerek: A réz azonosítható (ferrocianid teszt, háromszoros nitrit teszt, kálium-higany-tiocianat teszt). Oldható híg savakban, mert karbonát. Hőre (200-500°C) elfeketedik, fekete réz-oxidá (CuO tenorittá, vagy kuprittá) alakul.

Műszeres azonosítás:

Elemanalízisekkel (EDX, XRF) a réz, XRD: azurit kristály azonosítása. NAA: bizonyos kísérőelemek kimutatásával nagy szerepet játszhat az egyes lelőhelyek meghatározásában.(arany, holmium, samárium, rénius, palládium, higany.)

⁴⁵ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens R.J, Fitzhugh: E. W: Azurite and Blue Verditer/ Artists' Pigments Vol. 2 / szerk.:A. Roy (Oxford 1993), 23-36. o.
Gettens R. J. - Fitzhugh E.W.: Azurite and Blue Verditer / Studies in Conservation 11 évf. 1966 /2
Gettens J. R.- Stout L. G.: Painting Materials (New York 1942) 95-96 o.
Howard Helen: Pigments of English Medieval Wall Paintings (London, 2003) 40-50 o.

Mesterséges azurit (mesterséges bázisos-réz karbonát)



Mikroszkóposan kisebb gyakorlattal azonosítható, (besorolás:3), mert aggregátumokat alkotva fordul elő.

Az egyik olyan pigment amelynek a biztos azonosításához **mindenképp polarizációs mikroszkópos vizsgálat** is szükséges, mivel csak szemcsézetében tér el a természetes változattól, ezért a két fajta elkülönítése műszeresen, se elemvizsgálattal, se kristályszerkezeti (XRD) alapján nem lehetséges.

Használatával kapcsolatban sok kérdés van, az irodalom is bizonytalan adatokat közölnek, leginkább a pontos vizsgálati eredmények hiánya miatt. Biztosan ismerték már a középkorban is, de leghatározottabban a 17-18. században lehetett.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁴⁶

^{PC} A mesterséges azurit a természetes analógiája, de a szferolitos habitusa, megjelenése nagyon eltér az őrlt természetes azurittól. 5-10 μm átmérőjű, karakteres szferolitos megjelenése van, sokszor aggregátumokat alkotva, vagy a töredezett szferolitok darabkái lehet azonosítani. A szferolitokon esetenként a növekedési zónák megfigyelhetőek, és gyakran karakteresen fekete kerek folt látható a közepén. A színe kék, de kicsit fakóbb a természetes azuriténál, a pleokroizmus is kevésbé nyilvánvaló, a nagyon finom rostos megjelenés miatt.

Amivel a legkönnyebben összekeverhető, az a zöld malachit szerkezetű analógiája, amivel gyakran társul is.

Színe hasonló a finomra őrlt *azurit ásványéhoz*, nincsenek benne az *azurit*ra jellemző kísérőásványok.

Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő, másodrendű interferenciaszíneket mutat, de gyakran kimaszkolja a saját színe. A szferolitok közepén, álló kereszt formát lehet látni, de a szferolitok se mindig szépen fejlettek, sokszor hosszabb megfigyelés alatt lehet felfedezni ezeket, első ránézésre foltos, furcsa kettőtörést látni csak.

Törésmutató: magas $\alpha=1.730$, $\beta=1.758$, $\gamma=1.838$	Kristályrendszer monoklin
--	----------------------------------

Chelsea filter: ld. azurit

Lumineszcens tulajdonságai: ld. azurit

Infravörös: ld. azurit

Kémiai analitikai módszerek: ld. azurit

Műszeres azonosítás ld. azurit, de csak polarizációs mikroszkóppal lehet a *természetes azurittól* megkülönböztetni!

⁴⁶ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens R.J, Fitzhugh: E. W: Azurite and Blue Verditer/ Artists' Pigments Vol. 2 / szerk.:A. Roy (Oxford 1993), 23-36. o.
Gettens R. J. - Fitzhugh E.W.: Azurite and Blue Verditer / Studies in Conservation 11 évf. 1966 /2
Gettens J. R.- Stout L. G.: Painting Materials (New York 1942) 95-96 o.
Howard Helen: Pigments of English Medieval Wall Paintings (London, 2003) 50-57o.
Mactaggart, P.; Mactaggart, A. "Refiners' Verditer" *Studies in Conservation* 21 (1980) 37-45

Ultramarin (lapis lazuli)

természetes kén tartalmú nátrium-alumínium-szilikát komplex



Mikroszkóposan kisebb gyakorlattal azonosítható (besorolás:4), főként ha a többi izotróp pigmentet kizárjuk. Kémiai tesztet egy szemcsén is végezhetünk a feltételezés megerősítésére. (Nem lúg érzékeny, de savaktól elszíntelenedik, hőálló, vörösödésig melegítve nem változik.) Gyakran használatos, de mivel ára nagyon magas volt, előfordulása inkább csak a valamilyen szempontból kiemelt tárgyakon valószínű, és inkább kisebb felületeken. Festéstechnikailag nagyon érdekes tanulmányozni.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁴⁷

A jellegzetes kék színű szemcsék szabálytalan méretűek, formájúak, inkább kerekdedek, de olykor akár szögletesek is, tipikusan egyenlő kiterjedésűek, ritkán meghosszabbodottak. Nem szabályosan, tökéletlenül, kagylósan hasadnak és keverednek a kísérőásványokkal, a főleg színtelen szilikátokkal, kalcittal, és az átmenő fényben pirosas, ráeső fényben arany színű pirittel (vas-szulfid). A pigment mintában általában nem lehet kristályra emlékeztető formát látni, a kék szemcsék gyakran laposak, konkáv törésfelülettel.

Átmenő fényben tiszta kék, ráeső fényben átlátszatlan mélykék színűek a szemcsék. A kisebb szemcsék is erős kékek, azaz nem függ össze a szín és a vastagság. (A mesterséges ultramarintól mikroszkópi kép alapján el lehet különíteni, mert annak szabályosabb a szemcsemérete, formája, és nincsenek benne szennyező ásványok.)

Polarizációs tulajdonságok: izotróp, de a kísérőásványok, zárványok lehetnek kettőtörők.

Törésmutató: 1.5+/- (alacsony)

Kristályrendszere: szabályos (izotróp)

Chelsea filter: Erős vörös színben jelenik meg, ami segítheti a többi izotróp pigmenttől való elkülönítését.

Infravörös: Az *ultramarin* világosnak látszik, mivel az infra sugárzást átengedi és ezzel megkülönböztethető az *azurittól*, mert az elnyeli a sugárzást és sötét foltként jelenik meg.

Lumineszcens tulajdonságai: Irodalmi adatok alapján a valódi lápisz lazuli (fehér) fluoreszcenciát is mutat UV sugárzásban, de ez annyira gyenge, hogy általában nem észlelhető, még keresztmetszet-csiszolatban se, de nem gátolja a kötőanyagok lumineszcenciáját, így a réteg világosan, gyakran világos-kékes színben jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek:

Más kéktől megkülönböztethető, a hőállósági teszt alapján, vagy savval, amitől elszíntelenedik és a hidrogén-szulfid gáz kimutatásával.

Nátrium-hidroxid teszttel az *azurittól*, *porosz kéktől* lehet megkülönböztetni, esetleg nátriumra lehet még tesztek végezni.

Műszeres azonosítás: XRD: tökéletesen lehet azonosítani, az egyéb ásványi összetevőket is meg lehet határozni. (szennyező anyagok; pl.: kalcit)

Elemanalízisekkel (XRF, EDX): Si, Al, Na, S elemek kimutatásával.

Bár szabad szemmel nem lehet elválasztani a természetes és mesterséges ultramarint, tömeg-spektrometriával (MS) lehet azonosítani a kén izotóp arányt (³²S és ³⁴S) és ez esetleg a hamisítások kiderítésénél fontos lehet.

⁴⁷ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 165-167o.

Howard Helen: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 27-35 o.

Zöldföldi J., Kasztovszky Zs., Mihály J., Richter S.: Honnan származik a Lápisz lazuli? Roncsolásmentes eredetvizsgálat Prompt Gamma Aktivációs Analízis segítségével / Archeometriai Műhely 2004/1. 16

Plesters J. *Ultramarine Blue, natural /Artists Pigments Vol.2/ szerk.: Roy A.(Oxford 1993) 37-55o.*

Mesterséges ultramarin (mesterséges kéntartalmú nátrium-alumínium-szilikát komplex)



Mikroszkópos azonosítását nehezíti, hogy mesterséges pigment lévén a szemcséi nagyon apróak, de az aggregátumok vizsgálatával azonosítható. (Besorolás: 3) Ennek a pigmentnek, ami a mesterséges változata a korábban használt természetes eredetű *lapis lazulinak* az egyik fő azonosító jegye a különleges kék színe. Nagyon elterjedt volt (1828 fedezik fel, kormeghatározó pigment), gyakran átfestés rétegekben is azonosítható. Ha kizárjuk a többi izotróp pigmentet azonosítása lehetséges, amit teszttel igazolhatunk is.

Mikroszkópos tulajdonságok⁴⁸:

Finoman eloszló, homogén por, (általában aggregátumokat képeznek a szemcsék) szabályos méretű, kicsi kerekded formájú, nagyon kicsi szemcsék, 0.5-5µm-ig, átmenő fényben tipikus ultramarin kék színűek.

(Érzékeny ibolya segédlemez alatt is ugyanolyan élén kék színűek, ez segíthet az izotróp tulajdonsága megállapításában is.)

Polarizációs tulajdonságok nem kettőtörő és nem is tartalmaz olyan kettőtörő kísérőanyagokat, szennyeződések, mint a *természetes ultramarin*, pl.: *kalcitot*, ellenben lehet benne töltőanyag, ami kettőtörő pl. *baritfehér* és ezt figyelembe kell venni.

Törésmutató: 1.50-1.54 alacsony,

Kristályrendszere: szabályos

Lumineszcens tulajdonságai: ld. *természetes ultramarin*.

Chelsea filter: Erős vörös színben jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek ld.: *természetes ultramarin*

Műszeres azonosítás:

Elemanalízis: ld. természetes ultramarin

XRD: kimutatható, és nem tartalmaz kísérő-, szennyező anyagokat, mint a *természetes ultramarin*, de lehet benne töltőanyag, és ez nagy körültekintést igényel.

⁴⁸ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 163-165o.
Harley R. D.: *Artists' Pigments c.1600-1835* (London, 1970) 55-56o.
Laurie A.P.: *The Painter's Methods and Materials* (New York 1967) 94-95o
Plesters J. *Ultramarine Blue, artificial /Artists Pigments Vol.2/szerk.:Roy A. (Oxford 1993) 55-65o.*

Smalte (kobalt-oxid-szilikát, őrölt kék színű, általában kálium-üveg)

[CoO.SiO₂ + K, As, esetleg Zn]

A *smalte* könnyen mikroszkóposan azonosítható pigment. (besorolás:5) A legtöbb analitikus teljesen megbízik a közvetlen részecske és optikai karakteren alapuló mikroszkópos vizsgálatban, szemcsekaraktere, üvegszerű megjelenése és izotróp tulajdonsága alapján. A *smalte* nagy szemcséi már a keresztmetszet-csiszolatokon is nagyon jól láthatók. Kémiailag stabil, azaz tesztekkel nem lehet elemeket kimutatni benne, de ez is azonosító jegye. (A kobalt mikrokémiai azonosításához elegendő minta általában nem elérhető, és a tesztek túl komplikáltak). XRD-vel, mivel amorf, nem kristályos, nem érdemes vizsgálni.

Középkorban már használt, és a barokkban nagyon gyakori.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁴⁹

Durván őrölt üveg (mert ha túl finomra őrlik, még gyengébb a fedőképessége), könnyen felismerhető kis nagyításban is. A szemcsék üvegszerűek, áttetszők, élesen, kagylós felülettel töredezetek, esetenként kis légbuborékokat látni a szemcsékben, vagy a törésfelületnél. A nagyobb szemcsék liláskékek is lehetnek, a kisebbek tiszta kéknek, vagy akár színteleneknek látszanak átmenő fényben. Szemcseméret: gyakoriak a 10-30µm közötti szemcsék. Sokszor látni a kagylós törésfelületre jellemző koncentrikus vonalakat, redőzést. A leggyakrabban *kvarcot* látni a mintákban, ami kiindulási anyag maradéka, sokszor ez zárványként jelenik meg a szemcsében. Ezek kettőtörők az izotróp szemcsékben, vagy mellettük.

Polarizációs tulajdonságok: A szemcsék izotrópok, (mert az üveg amorf anyag), de lehetnek a szemcsékben buborékok, kettőtörő zárványok.

Törésmutató: 1.46-1.55, (változó az egyes fajtáknál) alacsony. **amorf**

Chelsea filter: Átengedi kissé a vörös fényt, így vöröses színben jelenik meg, de a szemcsék széle gyakran lilás-kék, és jóval fakóbb ez a vörös, mint az *ultramarin* esetén.

Infravörös: Nagyrészt átengedi az infravörös sugarakat, de a vastagabb rétegek vagy az erőseben színezett szemcsék kissé elnyelik.

Lumineszcens tulajdonságai: Önmaga nem lumineszkál, de az alacsony törésmutató miatt a kötőanyagok lumineszcenciáját se nagyon takarja el, így azokkal összeadódva valamilyen lumineszcenciát általában mutathat a *smalte* réteg, ha erősebb kék a pigment kékesen jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek: Savban lúgban nem oldódik. (oldhatatlan 3M HCl-ban, koncentrált HNO₃-ban, és 4M NaOH-ban) Előfordult olyan minta, ami híg sósav hatására is bomlott. Ennek a mintának valószínűleg magas volt a kálium-tartalma, ami a légnedvesség és a szén-dioxid együttes hatására már módosult. Vörösödésig melegítve olvad, amivel megkülönböztethető a nem olvadó *kobalt kéktől*, a kobalt-alumináttól. Kobaltra általában nem lehet kémiai tesztet végezni, mert a minta kobalt tartalma túl alacsony, és a tesztek általában nagyon időigényesek.

Műszeres azonosítás: Elemanalitikával: ESA, EDX: kobaltot, alumíniumot lehet kimutatni (A *kobaltkék*ben is van kobalt, de a mikroszkópos vizsgálat alapján meg lehet különböztetni.) XRF: (mintavétel nélkül), de az eredmény még nem biztos, hogy elegendő a *kobaltkék*től való megkülönböztetésre. Ha arzén és nikkell szennyező anyagok is kimutathatóak, akkor az megerősítés a 19. századi *kobalt* és *cölinkékkel* szemben.

⁴⁹ Binger H.: *Smalte/ Restauro* 1996/1

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier
Mühlethaler B. és Thissen J.: *Smalt /Artists Pigments Vol.2/ szerk.: Roy A. (Oxford 1993)*

Porosz kék (mesterséges hidratált vas-hexacianoferrát komplex)

[Fe₄[Fe(CN)₆]₃ x H₂O, esetenként tartalmaz nátrium-, ammónium-, és/vagy kálium-iont]

Mikroszkópos vizsgálata kémiai tesztekkel kiegészítve biztos azonosítási lehetőséget ad. (Besorolás:4) Mikroszkópi képe alapján még összetéveszthető a *szerves eredetű ftalo-cianin* kékkel és az *indigóval*, de nagyon egyszerű kémiai tesztekkel a másik kettőt ki lehet zárni, esetleg még a *mesterséges ultramarinnal* lehetne összekeverni, de a színük és kémiai tulajdonságai alapján meg lehet különböztetni őket. 1704-ben fedezik fel, és a 1720-30-as évektől már nagyon elterjedt.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁵⁰

A nagyon kis méretű, mikronnál kisebb szemcsék (0,01-0,2µm átmérőjűek, ami jóval a mikroszkóp optikai felbontása alatt van) aggregátumokká kapcsolódnak össze, kötőanyagban egyáltalán nem lehet szemcséket látni, esetleg csak azt, ahogy más szemcsék felületére kiül, (színezék hatása van). A szétosztatott pigment átmenő fényben átlátszó zöldes kék, de az aggregátumok lehetnek átlátszatlanok, ebben a tekintetben hasonlít az *indigóhoz* és a *ftalocianin* kékhez, (viszont ezeknek alacsonyabb a törésmutatója). Az aggregátumok mind színükben, min átlátszóságukban nagyon eltérőek lehetnek, a mélykéktől, az éphogy átlátszón keresztül az átlátszatlanig. Az aggregátumok is lehetnek mikronhoz közeli méretűek, lapos pehely, vagy szabálytalanul szögletes formájúak. Keverékekben különösen nehéz azonosítani pl. *ólomfehérben* jól elosztatott 5 térfogat % *Porosz kék* alig, vagy nem fedezhető fel átmenő fényben, pár százszoros nagyításnál.

Az összetételükben eltérő fajtákat mikroszkóposan megkülönböztetni nem nagyon lehet.

Polarizációs tulajdonságok: nem kettőtörő, izotróp, de az adalékanyagok lehetnek kettőtörők!

Törésmutató: n=1.56 alacsony

Kristályrendszere: szabályos

Chelsea filterrel:

Szinte feketének látszik, mert nagyon alacsony az átengedése a vörös és a közeli infra tartományban. Bár felszínesen nézve hasonló az *indigóhoz*, és annak magas az átengedése a vörös tartományban, de ez már inkább a láthatatlan infra tartományba esik, ami viszont már nem érzékelhető a szemmel, a Chelsea filteren keresztül se, ezért a két pigment ilyen módon való megkülönböztetése nem feltétlenül megbízható.

Infravörös:

Sötéten jelenik meg, mivel nem engedi át az infra sugarakat, azaz nagyon magas az elnyelése infravörös sugárzásban (700-900nm). (Kevesebb mint 1% *Porosz kéket* elég az erősen visszaverő fehérhez adni, és a fehér visszaverése 50%-kal csökken.)

Lumineszcens tulajdonsága: Sötéten jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek:

Jól elkülöníthető a többi kéktől, mivel érzékeny a lúgokra és nem reagál a híg savakra. 4M NaOH hatására gyorsan barna csapadékká alakul át, ami sav hatására (HCl) visszaalakul. Az alkálikus oldatban a Fe^{III} kimutatható, ammónium-tiocianát hozzáadásával, vörös szín jelenik meg. (Ezzel a teszttel megkülönböztethető az *ultramarintól*, *ftalocianintól* és

⁵⁰ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Berrie B. H.: Prussian Blue / Artists' Pigments vol.3 / szerk.: E. W. Fitzhugh (Oxford,1997) 191-218 o
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 149-151 o.
Harley R. D.: *Artists' Pigments c.1600-1835* (London, 1970) 65-69 o.
Laurie A.P.: *The Painter's Methods and Materials* (New York 1967) 93-94 o

indigótól. Az indigó csak melegítés hatására reagál a lúgokra, a többi pigment nem reagál lúgokra.) (A modernebb változatok nem, vagy kevésbé lúgérzékenyek) 140°C-ig hevítve stabil, a fölött meggyulladhat.

Műszeres azonosítás:

XRD: Röntgen diffrakcióval azonosítható, hogy pontosan milyen fajta, a töltőanyagai is. Ha más pigmenttel kevert, pl. *ólomfehérrel*, a nagyon jó színezőképessége miatt, előfordul, hogy nagyon kis mennyiségben van a keverékben, ezért gyakran (10 tömeg% *poroszkék* *ólomfehérbe* keverve még) nem detektálható. Az azonosítás feltétele a pigment viszonylag magas koncentrációja a keverékekben.

IS: a cianid csoport infra elnyelési sávja azonosítható, ami utal a *Porosz kék* jelenlétére. (5 tömeg %-nál kevesebb kéket tartalmazó zöld keverékben is azonosították ezzel az eljárással.) A barna *poroszkék* nem mutatható ki, mert más az elnyelési sávja.

XRF: önmagában nem elegendő vizsgálat, mert gyakran az eredmények alapján összetéveszthető a keverékekkel.

NAA: nem a legmegfelelőbb vizsgálat, mert a ferri-ferrocianid egyik fő eleme se azonosítható, csak az alkáli fémek nátrium-, káliumionok. A gyakori töltőanyagok sem, csak az alumínium (alumínium-oxidból), ami esetleg lehet a *Porosz kékben*.

Kobaltkék (mesterséges kobaltoxid és kobalt-aluminát keveréke)



Mikroszkópos képe alapján kisebb gyakorlattal már azonosítható, (besorolás: 3) Sav-lúg tűró és hőálló. A *smalte* szintén olyan izotróp pigment mely színében hasonlíthat, de karaktere és törésmutatója alapján elkülöníthető. A módosított változatai, melyek krómot, cinket is tartalmazhatnak csak műszeresen különíthető el, de ennek csak indokolt esetben van jelentősége (például valamilyen gyártási technológia kutatása, vagy származási hely pontos azonosítása adhat erre okot).

1775-ben fedezték fel (Leithner) 1804-től kezdik gyártani (Thénard, fr.) fejlesztette ki az eljárást), ma is használatos. Az impresszionisták egyik legkedveltebb pigmentje.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁵¹

Nincsen túl karakteres jellege a szemcséknek, jellemzően nem élesek a törésfelületek és a hasadása se nagyon konkáv, szilánkos. (Mint a *smalténak*, amihez esetleg színében hasonló.) A kisebb szemcsék is kékek, amiben szintén eltér a *smaltétól*. A szemcsék sokszor „felhőszerű” megjelenésűek, és ritkán teljesen átlátszóak. A felületük ragyásnak, érdesnek, kérgesnek mondható. Mérsékelt finom, (2-20 μm) szabálytalan szemcseméret eloszlásúak. **Polarizációs tulajdonságok:** izotróp, azaz nem kettőtörő, nincsenek benne általában zárványok vagy kísérőásványok.

Törésmutató: n=1.7körüli (1.69, vagy 1.72), **Kristályrendszere:** szabályos

Chelsea filter: Vörösen jelenik meg, mert magas a vörös átengedése, de a szemcsék szélei kékes-lilásak is lehetnek.

Lumineszcens tulajdonságai:

Nagyon gyengén a pigment is lumineszkálhat, de ez nem látható, viszont a kötőanyagok lumineszcenciáját nem takarja el és ezért világoskéken jelenik meg.

Infravörös: Infrában világosan jelenik meg, a fehér alapon, mert átengedi a sugarakat.

Kémiai analitikai módszerek:

Erős lúgokkal és savakkal szemben is ellenálló. Bonyolultabb tesztekkel a *kobalt* kimutatható, de nem igazán indokolt.

Műszeres azonosítás:

XRD: azonosítható. A krómot és cinket tartalmazó variánsaitól nehezen különböztethető meg, (ezeket vagy hiányukat elemanalízissel érdemes kimutatni). Elemanalízis (EDX): kobalt és alumínium kimutatásával, és a szilikon és kálium kizárásával (mert az a *smaltéra* jellemző). FTIR: megkülönböztethető a többi kobalt tartalmú pigmenttől.

⁵¹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 108-109o.

Harley R. D.: *Artists' Pigments c.1600-1835* (London, 1970) 53-55 o.

Laurie A.P.: *The Painter's Methods and Materials* (New York 1967) 94o

Roy A.: *Cobalt Blue / Artists' Pigments vol.4 /szerk.: Berrie H. B.* (Oxford, 2007) 151-165 o

Cölin kék (mesterséges kobalt-ón-oxid)

[CoO nSnO₂]

Mikroszkópos képe alapján nehezebben azonosítható (besorolás: 3) a kicsi szemcseméret miatt, de a kék pigmentek közül a *cölin* kéken kívül, csak a *smalte*, a *kobaltnék* izotróp, illetve sav-, és lúgtűrő. Azonban ezeknek a mikroszkópos képe jellegzetesebb, szemcseméretük nagyobb. A *cölin kékre* nagyon jellemző türkizes szín segítheti az azonosítást. Műszeres analízissel biztosabban azonosítható.

1789-ben publikálta először (Höpfner), de az irodalomban inkább az 1805-ös dátum szerepel, majd elfelejtették. 1860 óta újra gyártják (Rowney) *Coelin* névvel jelölve.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁵²

Átmenő fényben kicsi, (nagyra 5µm alatti) homogén, gömbölyű szemcsék, de általában aggregátumokat képeznek. Nem olyan szilánkos, mint a *kobalt kék*, és türkizesebb kék színű. Magas a törésmutatója, (a legmagasabb a kékek közül), szabálytalan formájú, általában lekerekített éllel, aggregátumokban. A szemcsék felülete simának látszik. A szemcseméret eloszlás viszonylag egyenletes.

Polarizációs tulajdonságok: Izotróp anyag, azaz nem kettőtörő, de sokszor tartalmaz kettőtörő adalékanyagot, amelyek gyakran polikristályos csomókba rendeződnek.

Törésmutató: n=1.84, magas törésmutató

Kristályrendszer: szabályos

Chelsea filter: Sötét fakó vörös, mérsékelten enged át a vörös tartományban.

Infravörös: Átengedi az infravörös sugarakat, ezért világosan jelenik meg a fehér alapon.

Lumineszcens tulajdonságok:

Nem gátolja a kötőanyagok lumineszcenciáját, és magasabb törésmutatója ellenére is átengedi azokat, azaz kékesen is megjelenhet.

Kémiai analitikai módszerek: Sav és lúgtűrő.

Műszeres azonosítás:

Elemanalitikával pormintából: EDX: a kobalt tartalom mellett, ha az ón is kimutatható, akkor következtethetünk *cölin kékre*, (mert csupán a kobalt tartalom miatt még *kobalt kék*, *smalte* is lehet).

XRD: azonosítható, de előállítástól függően tartalmazhat egyéb anyagokat is (*gipsz, ólom-szulfát, szilícium-dioxid*, stb.).

⁵² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. The Pigment Compendium (Elsevier, 2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: Painting Materials (New York 1942) 103 o.

Mangán kék (mesterséges bárium-manganát-szulfát)



Mikroszkóposan elég jól azonosítható, tipikus színe, szemcsekaraktere és különleges interferencia színe alapján. A többi kettőtörő pigmenttől nagyon eltér a megjelenése, és korban is jóval később használták, mert csak 1935-ben szabadalmaztatták.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁵³ Durva szabálytalan szemcsézetű, szögletes, de, lekerekített sarkokkal. Az áttetsző szemcsék, fakó türkizkék színnel, pleokroósak, a sötét és a fakó türkiz között. Sok szemcsének van a közepén egy fekete pont, és sokszor jól megfigyelhetőek a koncentrikus növekedési zónái. A kristályok nagy része szépen fejlett, lapos, hexagonális, de nem látszanak élesen a szögek, ettől a formája kerekdednek hat. Több szemcse gömbszerű, de vannak meghosszabbodottak is. A szemcsék felszíne sima.	
Polarizációs tulajdonságok: Kettőtörő, de a saját szín kimaszkolja az interferencia színeket, ezért szabálytalan élénk-zöld, fakó kék és vöröses barna színeket produkál, és ez karakteres azonosító jegye. A középső sötét folt jól kivehető keresztezett polarizátoroknál. Egyenes kioltású.	
Törésmutató: $n= 1.65$ körül, de nincs pontos adat	Kristályrendszere: rombos ⁵⁴
Chelsea filter: Fakó kék, szürke színben jelenik meg, mert nem engedi át a vörös fényt.	
Lumineszcens tulajdonságok: Sötéten jelenik meg a lumineszcens képen, azaz nem engedi át a kötőanyag lumineszcenciáját.	
Infravörös: A közeli infrát elnyeli, sötéten jelenik meg, de a hosszabb hullámhosszokat már gyengén átengedi.	
Kémiai analitikai módszerek: Sem savra, sem lúgra nem érzékeny.	
Műszeres analízis: Elem analízissel (EDS, XRF) a mangán kimutatása, vagy XRD.	

⁵³ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

⁵⁴ Sajó István személyes közlése, 2007

SZERVETLEN ZÖLDEK:

Zöldföld (természetes kétértékű agyagos vas-szilikát)

[Fe₂O₃.SiO₂ és Al, K, Mn, Mg, SiO₂, és esetleg Cu]

Mikroszkóposan kisebb gyakorlattal azonosítható. Egyes fajtáit könnyebben, másokat nehezebben. (Besorolás: 4) Földpigment lévén nagyon sokféle kinézetű lehet a szemcséje, de egy-két típusos szemcse azonosítása egyértelművé teszi, (barázdált, lamellás felület, jellegzetes hullámzó kioltású, barnás-sárgás interferenciaszint mutató szemcsék) Vastesszel egyértelművé tehető, mert nincs más vastartamú zöld pigment. A fajták pontos ásványi összetevőit csak XRD-vel lehet meghatározni. Két fő fajtája van a *szeladonit* és a *glaukonit*.

(Pontos műszeres vizsgálatokkal, a heterogén összetevők meghatározása egy igen tág kutatási területnek adhat teret, főként lelőhelyek azonosítására, de a pigmenteket tisztítják felhasználás előtt, ami bonyolítja a helyzetet.)

Gyakran, az őskor óta máig használt pigment.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁵⁵

Nem lehet megkülönböztetni igazán optikai mikroszkóppal a két fő típust sem (*glaukonitos*, *szeladonitos*). A szemcsék tipikusan kerekdedek, főleg a glaukonitos eredetű zöld homok. 1 μm- 60 μm is lehet, a nagyon kicsik szintelenek, és ha ezekből képződik aggregátum még sokszor azok is szinte szintelenek.

Kerekded áttetsző szemcsék, változatos zöldes árnyalatban. Mindkettő átlátszó az élénk zöldtől a zöldön át az oliva zöldig, a barnáig változik a színük.

Pleokroós, a citromsárgától a sárgás-zöldig, élénk zöld az egyik tengely mentén, sötét- zöld, sárgás-zöld, kékes-zöld vagy oliva zöld a másikon. (α=β zöldes-sárga, vagy sárga, γ= kékes-zöld, vagy sárgás-zöld.)

Az egyedülálló kristályok sokszor nagyon kicsik és **a polikristályos csomókat** lehet inkább vizsgálni. Az aggregátumok is laposak, szálasak, **lamellásak**, barázdáltak, rovátkoltak vagy foltos, egyenetlen felületű tömegek (himlőszerű felülettel). Ritkábban az élükön állnak, ekkor a lemezes, lamellás szerkezet látható (boglya, legyezőszerűen álló tűk vagy lapocskák), ezek a szemcsék sötétebbek és kékesnek látszanak (kobaltkék-szerű). Van, hogy a szemcsék úgy helyezkednek el, hogy nem látható a lamellás szerkezet, pedig az egyik legjellemzőbb tulajdonsága, ekkor a szemcsék általában felfekszenek a tárgylemezre, egymásra rétegződött lemezekék együtt inkább sárgászöld színűek.

Götit, *kvarc*, és agyagásványok a leggyakoribb kísérőásványok.

Egyes *szeladonit* fajtákban sugárszerűen elhelyezkedő tűszerű csoportokat, szépen fejlett penge alakú lemezeket, míg a *glaukonitokban* inkább hosszában rovátkolt, barázdált szabálytalanul hasadt aggregátumokat, a magas vastartalom miatt szinte átlátszatlan szemcséket azonosítottak (ezeket a jellemzőket optikai mikroszkóppal nehezen észlelni, inkább SEM).

A *szeladonit* és *glaukonit* mellett előforduló *montmorillonit*: túl kicsi ahhoz, hogy optikai mikroszkóppal azonosítható legyen, de kettőstörése hasonló, törésmutatója alacsonyabb. A magasabb vastartalmú fajták pleokroikusak, sárga, barna és zöld színben. A *kloritok* a nagyobb lemezes, lapos szemcsék, gyakran kagylós törésfelülettel, kettőstörése és törésmutatója alacsonyabb, mint a *szeladonit* és *glaukonit*, bár a magasabb vastartalmúaké nem mindig. A *klorit csoportba* tartozik a *chamosit*, *klinoklor*, *pennantit*: Átlátszóak, szintelentől a zöldes kékes-zöldes színig előfordul, ezekben a színekben pleokroóások is.

⁵⁵ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Helen H.: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 65-72o.

Grissom Carol A.: *Green Earth / Artists' Pigments / vol. 1* (Cambridge, 1986), 141-167 o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 117o.

Kázmér Miklós, közreműk. Lóczy Dénes: Angol-magyar geológiai szótár - English-Hungarian Geological Dictionary, *ELTE Eötvös*, 1995, <http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>

Szabálytalan, szilánkosak, lamellásak, és szálas szerkezetűek is lehetnek. Gyengén kettőtörők, és alacsony első rendű interferencia szürke és fehér színeket mutat. A vastartalmú *kloritok* rendellenes kékesen, a magnézium tartalmúak rendellenes barnás interferencia színeket mutatnak. Általában hullámzóan oltanak ki. Gyakran megtalálhatóak a zöldföldekben.

Az *égetett zöldföld* szemcséi barnás narancs-színűek. Szemcsemérete 0,5-50 μ m átmérőjű, sokszor a festékrétegből származó mintában 10 μ m-nél kisebbek.

A **kísérőásványok:** *agyag, kalcit, földpát, szilikátok, vas-oxid*, általában változatos mennyiségben felfedezhetőek. Általában a zöld szemcsék mellett sárgák és barnák és sok átlátszó.

Polarizációs tulajdonságok: Kissé, vagy mérsékelten kettőtörő.

A tárgylemez forgatásával általában **rendszeretlen, hullámzó kioltódás** látható. Ez az alacsony, foltos kettőtörés jellegzetes, ha a szemcse az élén áll, akkor figyelhető meg a legjobban, a lemezes szerkezet miatt, mivel a kioltódás a tárgylemez forgatásával lemezkéről-lemezkére történik.

Az interferencia színe általában elsőrendű fehértől a fakó sárgáig terjed, a másod- és harmadrendű interferenciaszínek tipikusak, de a saját szín sokszor kimaszkolja és sárgás-barnás-zöldes színeket látni. A polikristályos csomók foltosan oltanak ki, és hullámzóan a szálas természetűeknél. Mindkét összetevő meghosszabbítása lassú (negatív).

Törésmutató: átlagosan 1.62, alacsony
szeladonit n: $\alpha=1.606-1.644$, $\beta=1.63-1.662$, $\gamma=1.63-1.663$
glaukonit n: $\alpha=1.59-1.612$, $\beta=1.609-1.643$, $\gamma=1,61-1,644$

Kristályrendszere: monoklin
Optikai jellege (-),

Chelsea filter: Sötét kékes-zöldesnek látszik, de néhol a kékesebb szemcsék lehetnek vörösesek is.

Infravörös: Kissé elnyeli az infrát, de ez összefügg a vastartalommal és a kísérőanyagok és szennyezőanyagok mennyiségétől, illetve a réteg vastagságtól is. Általánosan szürkésen jelenik meg.

(Hamis infrán pedig egyes fajták (a jobb fedőképességű, zöldesebb típusok) zöldesebb barnán, mások vörösebb barna színben jelennek meg.)

Lumineszcens tulajdonságai: Sötéten jelenik meg, mint általában a vastartalmú pigmentek, de ha sok a kísérőásvány és szennyezőanyag, akkor azok és a kötőanyag lumineszcenciája is érvényesülhet.

Kémiai analitikai módszerek:

Melegítésre elbarnul, ez lesz az *égetett zöldföld*, (a színváltozás ellenére, ami valószínűleg a kétértékű vas ion három-értékűvé alakulása miatt van, a XRD és IS képen nem lehet megkülönböztetni őket)

Részben oldható savakban és lúgokban (savas kezelésre ferro- (Fe^{2+}) és ferri- (Fe^{3+}) iont fejlesztve, amit mikrokémiai tesztekkel ki lehet mutatni. Legkönnyebb: Kálium-ferrocianid teszt. (Negatív rézpróba emellett azért, hogy kizárjuk nem rézzöld-e.)

Műszeres azonosítás:

A speciális lelőhelyekről származó minták általában összekapcsolhatóak a fő pigment tulajdonságokkal, mint a szín, finomság, tisztaság, de ha már megőrölték az ásványt, a geológiai eredetét (tengeri vagy vulkáni) csak több kifinomult műszeres vizsgálattal lehet meghatározni. XRD és IS a leghatásosabb. A járulékos ásványok, agyagfélék, *kvarc, kalcit, vas-oxid, földpátok* ugyanazok a *szeladonitnál* és a *glaukonitnál* is.

XRD: az ásványos fajták megkülönböztetése (Előfordulhat, hogy a szennyeződés vonala intenzívebb és eltakarja a *zöldföldét*.) IS: de más ásványok eltakarhatják a lényeges sávokat. EPMA: vas jelenléte, elkülöníti a rézzöldektől, és a vas ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) arányból a *szeladonit, glaukonit* elkülöníthető.

Malachit (természetes bázisos réz-karbonát)

Mikroszkópos azonosítása lehetséges. (Besorolás: 4/2) Fő meghatározó karaktere a szemcse fakó zöld színe átmenő fényben (kivéve a kisebb szemcséket, amelyek szinte színtelenek), a nagyobb szemcsékben felfedezhető rétegződés, magas kettőtörés, oldhatósága savakban gázfejlődéssel (pezseg), pozitív réz teszt. (A pozitív réz teszt és a zöld szín még nem kielégítő bizonyíték, mert ez a *verdigrisre*, *réz-rezinátra*, *smaragdözldre*, sőt másokra is utalhat. Ha savakban emellett pezsegnek a zöld szemcsék, akkor az egyértelművé teszi a karbonát jelenléte miatt.) A legbiztosabban XRD vizsgálattal azonosíthatjuk, mert rengeteg más *természetes rézöld pigmentet* használhattak még, (*posnjakit*, *bronchantit*, stb.) amelyekről mikroszkópi úton csak nagy gyakorlattal lehet megkülönböztetni) ezekről, kevés pontos, műszeres vizsgálati eredmény áll rendelkezésre. A középkorban nagyon gyakori.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁵⁶

A kristály megjelenése elég tipikus, kérges, fűrtszerű, finoman szálas, és az aggregátumoknak felülete sokszor himlőszerűen egyenetlen. Ezek sokszor rétegzettek is, olykor a növekedési zónákat is látni. Jó a hasadása, a szépen fejlett „egykristályok” ritkák, ezek laposak, szögletesek, szilánkosabbak. Kékes-zöldes melléktónusa van, pleokroós, közép-zöldtől a fakó zöldig. A szemcsék színének intenzitása összefüggésben van a szemcsemérettel, ezért a *malachitot* általában durvára őrlve használták, de a szemcseméret eloszlása eléggé egyenlőtlen, a finomabb szemcsék majdnem színtelenek. Az ikerszemcse is előfordul. Kísérőásványai *azurit*, *krizokolla*, (kékeszöld réz-szilikát) *kuprit* (vörös réz-oxid), *kalcit* és szennyeződésként v. korróziós termékként bázikus réz-kloridok, mint az *atacamit*, és *paratacamit*⁵⁷ gyakoriak. Szemcsemérete lehet igen durvától az apróig (100µm-5µm).

Polarizációs tulajdonságok: erősen kettőtörő, magas harmad- és negyed rendű interferenciaszíneket produkál, gyengén a saját szín is kimaszkolhatja ezeket, és rendellenes kékes interferencia színek is megjelennek. Egyenes kioltású, de esetenként ferde is lehet. Előfordulnak ikerkristályok is, de általában ez a tipikus kicsi túszerű kristályokon nehezen megfigyelhető.

Törésmutató: α=1.655, β=1.875, γ=1.909

Kristályrendszer: monoklin
Optikai jelleg: (-)

Chelsea filter: sötét, nem engedi át a vöröset

Infravörös: sötétben jelenik, elnyeli a sugárzást, mert réztartalmú.

Lumineszcens tulajdonsága: UV-sugárzásban nem fluoreszkál, sötétben jelenik meg kötőanyagtól függetlenül.

Kémiai analitikai módszerek: Hevítve 200 °C-on kezdődik a vízvesztés és 600° C-nál, széndioxid termeléssel fekete réz-oxidá (CuO, *tenorit*) alakul. NaOH -dal melegítve elfeketedik. Savban könnyen oldódik, **pezseg** (már ecetsavban is, mert karbonát) és CO₂ keletkezik. Hígított HCl-lel kis mintát mikroszkóp alatt megcseppentve, száradás után narancsos barna, túszerű, réz-klorid kristálygyűrű képződik. Hígított HNO₃-ra világos fakó zöld réz-nitrát kristályok alakulnak ki. És réz tesztekkel a réz kimutatható (de több réztartalmú pigment is van): ferrocianid teszt, tripla-nitrit, és kálium-higany-tiocianát teszt.

Műszeres azonosítás: XRD: az ásványi összetevők azonosítása. (bár a mesterséges / természetes változat nem feltétlenül különböztethető meg) Elemanalízis (XRF, EDS): réz azonosítása, de ez nem kielégítő a pontos azonosításhoz. IS: ismertek az infra-spektrumai NAA: a nyomelemek azonosítása, (mint az *azurit*nál) esetleg a lelőhelyek meghatározásában segíthet.

⁵⁶ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 127-128o.

Gettens J.R. & Fitzhugh E. W.: *Malachite/ Artists' Pigments Vol. 2/szerk:A. Roy* (Oxford 1993)183-193o.1
Helen H: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 78-85 o.

⁵⁷ ^{7AP} A bázikus réz kloridok, *atacamit*, *paratacamit*, mint szennyező anyagok, korróziós termékek, vagy mint a *malachit* helyettesítő anyaga jelenhetnek meg. Több helyen azonosították falképeken az eredetileg kék égboltot megjelenítő *azurit*ből a konyhasó (NaCl) formálta korróziós termékként. Ezért a bázikus réz-kloridok gyakran zavarba ejtik a rézöldek kiértékelését végzőket

Mesterséges malachit (mesterséges bázisos réz-karbonát)



Ha nem szépen fejlettek a szferolitok akkor nehezen azonosítható, mert az nagyobb aggregátumok is majdnem színtelenek, és ezekben a szferolitokat is nehezen lehet észrevenni, (besorolás: 3). Nagyobb nagyítás szükséges az alaposabb vizsgálatához. A **természetes változattól viszont csak mikroszkópos úton lehet megkülönböztetni**, mert kristályszerkezetileg és összetételben ugyanazok, azaz műszeres analízissel nem.

Azonosítottak nagyon hasonló szemcsekarakterű pigmentet, mely *réz-cink-karbonát* volt. (Ez kristályszerkezetileg az ásványi *rosasitnak*⁵⁸ felel meg, nem a *malachitnak*), de feltehetően ez is mesterséges eredetű, és a magyarázat a kiindulási anyag cink tartalma lehet. Ettől viszont csak műszeresen különböztethető meg.

Ma úgy tűnik a 15. században jelent meg, de igazán a használatáról, elterjedtségéről még nincs túl sok adat, ez még várat magára.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁵⁹

Fakóbb zöld, mint a *malachit* (sőt gyakran nagyon halvány színű) és pleokroós is, de ezt a kisebb szemcseméret miatt nehezen lehet megállapítani. Finomabb szemcsézetű, mint a természetes, (2-10 µm-es átmérő) és karakteresen szferolitokból áll, aggregátumokat alkot, ezek széttöredezve, vagy ragyás kötegekben vannak. A szferolitokon láthatóak a koncentrikus növekedési zónák, és karakteres fekete folt van a közepükön. (Nagyon hasonló a *mesterséges azurithoz*, de még kisebbek a szemcsék, és a mintában emellett ez elő is fordulhat.) Nincsenek kísérőásványok.

Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő, másod- és harmadrendű interferencia színekkel, de a saját szín gyakran ezt kimaszkolja. A szferolitok polikristályos habitusa látható keresztezett polarizátornál, alacsony nagyításnál foltosnak tűnnek az aggregátumok, de nagyobb nagyításnál a szferolitok, középső, álló kioltási keresztje látható. A kristályosodás határfokától függ a kioltási kereszt élessége. Egyenes kioltású. (Hasonló még a réz-cink-karbonát-hidroxid, az ásványi *rosasit* analógiája, ami szintén előfordulhat pigmentként. Ezt azonosították már képeken, de ezeken valószínűleg nem az ásványi fajtáról van szó, hanem egy mesterségesről, ami annyiban különbözik a *mesterséges malachittól*, hogy a kiindulási anyag sárgaréz (réz-cink) ötvözet lehetett.

Törésmutató: $\alpha=1.655$, $\beta=1.875$, $\gamma=1.909$

Kristályrendszer: monoklin
Optikai jelleg: (-)

Chelsea filter: Sötét, nem engedi át a vöröset

Infravörös: Sötétben jelenik, elnyeli a sugárzást, mert réztartalmú.

Lumineszcens tulajdonsága: UV-sugárzásban nem fluoreszkál, sötétben jelenik meg kötőanyagától függetlenül.

Kémiai analitikai módszerek: ld. *természetes malachit*

Műszeres azonosítás: XRD: az ásványi összetevők azonosítása. (bár a mesterséges / természetes változat nem feltétlenül különböztethető meg) Elemanalízis (XRF, EDS): réz azonosítása, de ez nem kielégítő a pontos azonosításhoz.

IS: ismertek az infra-spektrumai

⁵⁸Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Bognár László Dr.: Ásványnévtár, *ELTE Eötvös Kiadó*, 2007,
<http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b10122/ch01s16.html?highlight=rosasit>

⁵⁹Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 127-128o.
Gettens J.R. & Fitzhugh E. W.: *Malachite/ Artists' Pigments Vol. 2/szerk:A. Roy* (Oxford 1993)183-193o.l
Helen H: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 72-85 o.
Kázmér Miklós, közreműk. Lóczy Dénes: *Angol-magyar geológiai szótár - English-Hungarian Geological Dictionary, ELTE Eötvös*, 1995, <http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>

Egyéb réz zöldek és réz sók:

A középkorban általánosan használhattak mindenféle *rézzöldet*, de ezek pontos azonosítása műszeres analíziseket igényel. Amíg nincs kellő számú, és alapos vizsgálati eredmény addig nem lehet általánosítani, de biztosan kijelenthető, hogy több fajta réz pigmentet fordul elő a festékekben. (Erre már számtalan bizonyíték ma is rendelkezésünkre áll.)

Ebbe a körbe szám szerint sok pigment beletartozhat, ezek lehetnek természetes eredetűek, de mesterségesek, vagy átalakult termékek (pl. átalakult *malachit*, *azurit*, stb.) is, de ezek egymás kísérőásványai is lehetnek, és a vizsgálatok kiértékelésénél erre is figyelmet kell szentelni.

Ide tartoznak például: **posnjakit**, **brochantit** (bázikus réz-szulfát),
krizokolla (réz-szilikát),
gerhardit (bázikus réz-nitrát),
pszeudo malachit (bázikus réz-foszfát),
atacamit, **paratacamit** (bázikus réz-klorid) ...stb.

Ezek rendszerezése a későbbiekben várható. Korábban, az ebbe a csoportba sorolható pigmenteket, a nem kellő pontosságú analízisekkel általánosan „*malachitként*” azonosították. (Feltehető, hogy esetleg a középkori festők se nagyon tudtak különbséget tenni az egyes fajták között, mert tulajdonságaikban, színben és szemcsészetben elég hasonlóak.)

Mikroszkóposan ezek elkülönítése komoly gyakorlatot igényel, de alapos feldolgozottság, megfelelő adatbázis, rendszerezés komoly lehetőségeket nyújthat.⁶⁰

⁶⁰ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) K: 107o.

Gettens J.R. & Fitzhugh E. W.: *Malachite/ Artists' Pigments Vol. 2/szerk:A. Roy* (Oxford 1993)184-185, 193-196o.

Gettens, Rutherford J.; Stout, George L. "A Monument of Byzantine wall painting - the method of construction" *Studies in Conservation* 3 (1958) 107-119 o.

Howard Helen: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 72-78 o

Naumova, M.M.; Pisareva, S.A.; Nechiporenko, G.O. "Green copper pigments of old Russian frescos" *Studies in Conservation* 35 (1990) 81-88 o.

Thompson V. D.: *The Materials and Techniques of Medieval Painting* (New York, 1956) 162o

Seccaroni C., Moiola P.: *Pigmenti Base di Rame: Fonti Storiche e Analisi Scientifiche / O.P.D. restauro* 1995/7 216-252o.

Verdigris (különböző kémiai összetételű mesterséges réz-acetátok gyűjtőfogalma. Két fő változata van: 1. bázikus verdigris, 2. semleges verdigris)

Kémiailag több fajtája van (jelenleg 8 félé⁶¹ azonosítottak.), de ezek két fő csoportba sorolhatóak: a *semleges* és a *bázikus verdigris*.

Mikroszkóposan a két fő fajtát meg tudjuk különböztetni, mert ezek szemcsekaraktere igen eltérő. Könnyen azonosítható pigment lenne, (besorolás: 5), de a *verdigris* szinte minden szerves anyaggal (olaj, gyanta, stb.) reakcióba lép az idő folyamán (vagy feloldódik a festéskor a kötőanyagban annak oldószere miatt), és gyakran eleve nem a tiszta *verdigris* pigmentet használták, hanem a belőle készített a *réz-rezinátokat*⁶².

Ritkán található meg a műtárgyokról származó mintákban tiszta formában, szervesen kristályos alakban. Egy-egy átalakulatlan szemcsét azért lehet találni a tipikus zöld színű, lazúros rétegekben, és a szemcsék körvonala a szervesé vált „rezinát” rétegben gyakran felfedezhető. Mivel elég nagyok a szemcséi, és alakra, színre, (sőt elváltozásait nézve) is annyira karakteresek, jól azonosíthatóak.

Természetesen a pontos összetevők analíziséhez műszeres vizsgálatokra van szükség. (A verdigris kutatása, elváltozásai, hatásai a szerves anyagokra, egy elég széleskörű téma, mely nagyrészt a szerves anyagok vizsgálati területére tartozik inkább.)

Az ókor óta ismert, a középkorban nagyon elterjedt. A hátterek fűződjé, a fák lombja, szinte mindig tartalmaz *verdigris*t, vagy inkább *réz-rezinátot*.

Mikroszkópos tulajdonságok⁶³:

A *semleges verdigris* a legismertebb réz-acetát, ezt nevezik a legáltalánosabban *verdigris*nek. Szemcséi szögletesek (rombikus és hexagonális felülettel, jól kivethető határokkal), hasábosak, piramidális végződéssel. Szép fejlettek, viszonylag nagy szemcséjű (10µm-es nagyságrendű), de az őrlés miatt töredezetek, tipikusabbak a lapos, szögletes szemcsék. A színintenzitása nő a szemcsemérettel. A szemcsék teljes felülete sima, és tiszta. Átmenőfényben átlátszó kékes-zöld. A szemcsék gyakran összenőnek, vagy ikerkristályos szerkezetűek. Erősen **pleokroós** a zöld és türkiz színekben, a világos fakó zöldtől, a telített sötétkélig.

A *bázikus verdigris* gyakran tartalmaz finom tűszerű, vagy finom szálas kristályokat. A nagyobb szemcsék inkább lamellás, szálas aggregátumok, sokszor sugarasan elhelyezkedve, esetenként „ecsetre” hasonlító megjelenéssel. Színében zöldesebb a semleges kékes tónusához képest, és fakóbb is, gyengén pleokroós, a színtelentől a kékes-zöldig.

Polarizációs tulajdonságok:

Semleges verdigris: Mérsékelten magasan kettőtörő, másod- és harmadrendű interferencia színekkel, de kimaszkolva a saját színével. Rendellenes színeket ad: kékes

⁶¹ 8 réz acetát összetevőt azonosítottak (*The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004):

BÁZIKUSAK: A) Réz(II)-acetát-hidroxid-hidrát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

B) Réz(II)-acetát hidroxid- hidrát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$;

C) Réz(II)-acetát hidroxid: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2]$;

D) Réz(II)-acetát hidroxid- hidrát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$;

H) Réz(II)-acetát hidroxid- hidrát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

SEMLEGESEK: E) Réz(II)-acetát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$;

F) Réz(II)-acetát hidrát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;

G) Réz(II)-acetát: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]$

⁶² Sok leírás maradt fenn a réz- rezinátokról, de általában a gyantát olvasztják össze *verdigris*-vel, szárítják, porítják, vagy újra melegítve használják

⁶³ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Helen H: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) 85-97 o.

Kühn H: *Verdigris and Copper Resinates*, *Artists Pigments Vol.2/ szerk: Roy A.* (Oxford 1993) 131-147o

Kühn, H. "Verdigris and Copper Resinate" *Studies in Conservation* 15 (1970) 12-36

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 169-170o.

Mactaggart, P. *A Pigment Microscopists Handbook* (Kiadatlan kurzus jegyzet)

zöldek és barnás árnyalatok. A kioltás egyenes, és teljes, de a hullámzó kioltás se ritka.	
<i>Bázikus verdigris</i> : kettőtörő, gyakran fehéres-kékes szürkés interferencia színnel, a szálak ferde kioltásúak, kicsi kioltási szöggel, a szálakon végigsöpör a kioltás, meghosszabbítása: gyors.	
Törésmutató: <i>semleges</i> : $n_{\alpha}=1.53$ és $n_{\gamma}=1.56$) <i>bázikus</i> : $n_{\alpha}<1,662$ $n_{\beta}<1,662$ $n_{\gamma}<1,662$	Kristályrendszer: <i>semleges</i> : monoklin
Chelsea filter: Szürkés árnyalatban jelenik meg.	
Infravörös: Sötéten jelenik meg, elnyeli az infrát, (esetleg ha nagyon vékony a réteg és lazúros (kevés benne a pigment), akkor a hosszabb hullámhosszt kicsit átengedheti)	
Lumineszcens tulajdonsága: Sötéten jelenik meg. A pigmentek közül ez az egyik, amelyik általában szinte feketének látszik a felvételeken. Annak ellenére, hogy nem magas a törésmutatója a környezete se nagyon tudja átvilágítani, a kötőanyagok lumineszcenciáját meg erősen gátolja.	
Kémiai analitikai módszerek: Híg ásványi savakban könnyen oldódik, lúgokban is, és kék réz-hidroxid lesz belőle. Száraz állapotban, melegítésre, a réz-acetát lebomlik fekete réz-oxidra, vízre és ecetsavra. Gyengén oldódik vízben is. Réz tesztek. Acetát tesztek: (uranil-formát teszt)	
Műszeres azonosítás: AES: érzékenyebb a gyorseszteknél, és egyszerre azonosít minden elemet. Az eredményből általában levezethető, hogy a keverékek milyen pigmentekből állnak XRD. a kristályváltozatok megkülönböztetése (<i>semleges</i> , v. <i>bázikus verdigris</i>), de probléma lehet a kiértékelésnél, hogy gyakran keverték <i>ólomfehérrel</i> , <i>ólom-ón sárgával</i> . (Diffrakciós vonalaik eltakarhatják a <i>verdigrisét</i> .), másrészt legyen a mintában kristályos <i>verdigris</i> , ne csak amorf elrezinátosodott változata. XRF és EPMA, (IS): azonosítható.	

Kobalt zöld (kobalt-oxid és cink-oxid izomorf keveréke)

[CoO. ZnO]

Azonosítása mikroszkóposan nehezebb. (Besorolás: 2) Egyrészt, mert a pigmentnek többféle változata van, mivel kétféle anyag izomorf keverékéről van szó, és ezek változatai szemcsészetben is eltérhetnek. Amellett sok változata olyan apró szemcsés, hogy a szemcsék karaktere nem vizsgálható mikroszkóppal, és a magas törésmutató miatt átmenő fényben a szemcséknek még a színét se látni sokszor, hisz átlátszatlanok. (Ha szerencsésebb, nagyobb szemcsés változat áll rendelkezésre, esetleg akkor meg lehet határozni, és ezekhez is minél magasabb törésmutatójú beágyazó anyagot kell használni.)

Egy modern pigmentről van szó, az ilyen pigmentek pontosabb meghatározásához mindenképp műszeres analízisre van szükség, és ezáltal meghatározható, melyik izomorf változatról van szó. (Pontos mérésekkel a fajta rendszerzése lehetővé válik, amely újabb terület kutatási terület lehet.)

Rinmann svéd vegyész 1780-ban ismertette, de a legtöbb forrás azt írja, hogy a 19. század közepéig a kereskedelemben elérhetetlen volt, mivel a cink-oxidot (alapanyag) csak ekkor kezdték gyári méretekben előállítani, ami az egyik fő összetevője. Ezért már használhatták a 18. század végétől, de gyengébb fedőképessége és borsos ára miatt nem volt közkedvelt pigment.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁶⁴ Áteső fényben apró, nem szilánkos, erősen körvonalazott vagy szinte átlátszatlan, kerekded, „bakteroid” formájú, inkább aggregátumokat (polikristályos csomókat is) alkotó, különböző zöldes árnyalatú szemcsék is lehetnek, a nagyon fakó zöld, szinte szintelentől az intenzív élénk zöldes-kékig változhat az összetételtől függően. Nagyon gyengén lehetnek pleokroósak, szabálytalan, kerekded, foltosak, vagy zárványokat tartalmaznak.

Polarizációs tulajdonságok gyengén kettőtörő, gyenge elsőrendű interferencia színekkel, de a saját színe ezt szinte teljesen kitakarja, ezért zöldes színeket mutat. (mivel magas a törésmutatója, és szinte opak a szemcse, akkor a kettőtörése is csak nyitottabb apertúra mellett jelenik meg!)

Törésmutató: $n=1.94-2.00$ de kettőtörő

Kristályrendszer: nincs megadva

Chelsea filter: vörös, de ennek árnyalata függ a szemcse árnyalatától.

Infravörös: Csak a hosszabb hullámhosszú infra sugarakat engedi át kissé, de nagyrészt sötétben jelenik meg, (de ez a tulajdonság is változó lehet az összetevők arányának változásával).

Lumineszcens tulajdonság: Sötétben jelent meg kötőanyagtól függetlenül.⁶⁵, azaz eltakarta azok lumineszcenciáját, de nyilván ez is függ az összetételtől. Más források szerint viszont gyengén lumineszkál a pigment maga is, azaz nem kellene sötétben megjelennie. (Ezen kérdések tisztázása még várat magára, de nyilvánvaló, hogy az összetevők arányának változása okozza a különböző viselkedést, az általam vizsgált pigment összetétele: 30% ZnO, 50% ZnS, 20% CoO.)

Kémia analitikai módszerek: Híg savaknak, lúgoknak ellenáll. Csak koncentrált savakban oldható, vagy meleg lúgokban. Közepesen magas hőmérsékletnek is ellenáll.

Műszeres azonosítás: EDX: azonosítható, ha a mintából nagyobb mennyiségű kobalt és cink mutatható ki. XRD: kobalt-oxid, cink-oxid, cink-szulfid (az utóbbi lehet töltőanyag is, vagy a gyártási folyamat miatt került bele) azonosítható.

⁶⁴ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004) Crown D. A. and Crim M.: *The Forensic Examination of Paints and Pigments* (USA, 1968) 44/60. Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 109o. Harley R. D.: *Artists' Pigments c.1600-1835* (London, 1970) 77-78o.

Mactaggart, P. *A Pigment Microscopists Handbook* (Kiadatlan kurzus jegyzet)

⁶⁵ Az általam vizsgáltatott (Sajó Isván, XRD) minta cink-oxid, cink-szulfid, és kobalt-oxidot tartalmaz.

Scheele zöld (mesterséges változó összetételű réz-arzenit) [általában CuHAsO₃]⁶⁶

Azonosítása pontosan csak műszeresen lehetséges, mert szemcsekaraktere nem túl jellegzetes, másrészt sokféle összetétele lehet, így többféle a szemcsekaraktere is. (Besorolása: 2/1) Összetétele az előállítás módjától függ, és változatos árnyalatokban fordul elő, egészen a fakó sárgás-zöldtől a mély fű-zöldig. (A réz, arzén arány határozza meg az árnyalatot, a nagyobb arzéntartalmúak világosabb színűek.)

Az első mesterséges réz és arzén tartalmú zöld pigment. 1775-ben találta fel *Carl Wilhelm Scheele*, svéd kémikus, 1778-ban publikálta és ajánlotta művészeti célokra, de a jobb minőségű *smaragd zöld* hamar kiszorította.

Mivel az azonosítása is igen bonyolult, eddig nem sok példa van műtárgyakon való előfordulásáról, de kutatása érdekes terület.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁶⁷: Átmenő fényben általában fakó sárgás-zöldes színűek, foltos megjelenéssel, de vannak mélyebb zöld fajták is. A szemcsék szabálytalan, pelyh alakúak, a felszínük, egyenetlen, lyukacsos, ragyás, a szemcseméret is igen változatos, de általában közepes vagy durva, (de ez inkább az aggregátumokra vonatkozik). Volt olyan minta amiben két fázist különítettek el, az egyik nagy szabálytalan körvonalú pelyheket, a másik az finom egyenetlen tűszerű kristályokat és polikristályos kerekded csomókat alkot.

Scheele zöld gyakran található a *smaragd zöld* mintákban is, (a *smaragd zöld* előállításában a *scheele zöld* az egyik átmeneti fázis). Problémás lehet, hogy reaktív és szerves réz-komplexekeket alkothat, amelyek vizsgálata alaposabb analízist igényel.

Polarizációs tulajdonságok: A *réz-arzenitek* közül sok amorf, de vannak benne kettőtörő fajták is. A pelyhek keresztezett polarizátornál izotrópnak is tűnhetnek, vagy gyengén kettőtörőnek, (de ezek kristályos fázisúak).

A kettőtörő fajta, nagyon kis, egyenetlen méretű, tűformájú kristályokból és kerekded polikristályos csomókból áll, de izolált nagyobb kristályt nem figyeltek meg. Mérsékelt kettőtörő, és a tűformájú szemcsék kioltása párhuzamos. Elsőrendű szürke interferenciaszíneket mutatnak. A polikristályos csomók se mutattak teljes kioltást, a vizsgált mintában nagyon apró (2-3 μm átmérőjű) **szferolitok** vannak, melyek narancsos és zöldes interferencia színeket mutatnak, valószínűleg a saját szín okozta kitakarás miatt.

Törésmutató: n= 1.55-1.749 között, azért ilyen tág ez a meghatározás, mert sokféle lehet a pigment. **Kristályrendszer:** nincs adat

Chelsea filter: Szürkés, nem engedi át a vöröset.

Infravörös: Sötétben jelenik meg kötőanyagtól függetlenül, mint a réz tartalmúak.

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek: Melegítés hatására fekete réz-oxid alakul ki, de a reakciót jelentősen késlelteti az olaj kötőanyag. Vízen rövidebb idő alatt nem oldódik, de ha napokig vízben áll, hidrolízisen megy keresztül, és az arzén 25%-át elveszti. A melegítés elősegíti a hidrolízist, mint a kisebb szemcseméret is.

Ásványi savakban, és lúgokban, nátrium-, kálium-, ammónium-hidroxidban oldható.

Műszeres azonosítás: Többféle vizsgálat kombinációjával azonosítható biztosan. XRD: csak ha kristályos fázis is van benne, akkor jó, inkább FTIR, RAMAN.

⁶⁶ *Réz-arzenit* egy fogalom egy nagy csoportot takar, amit általában a *Scheele zöld* pigmenttel kapcsolnak össze. A keveredés oka az, hogy az összetétel nagyon bonyolult és sokféle lehet. Ma (beleértve a hidratáció fokát, 10 réz-arzenitről tudunk. A *scheele zöld* ezeknek az összetevők keverékéből áll, melyek a réz-diarzenit (2CuO.As₂O₃.2H₂O), réz-metaarzenit (CuO.As₂O₃), semleges réz-ortoarzenit (3CuO.As₂O₃.2H₂O), trippekeit(CuAs₂O₄); réz-arzenát (CuAsO₂); vagy Cu(AsO₂)₂); réz-arzenit sók (Cu₃(AsO₃)₂.3H₂O), vagy (CuHAsO₃). A *réz-aceto arzenát* külön néven *smaragd zöld* szokott szerepelni. A réz-arzén ásvány, amit *tirolitnak* hívunk színén létezik még (Ca₂Cu₉(AsO₄)⁴⁺(OH)₁₀.10H₂O).

A receptek, a róluk szóló tanulmányok, tanúskodnak arról, hogy a pigmentet meghatározta a kiindulási anyagok réz-arzén aránya, ugyanúgy ahogy az előállítási hőmérséklet is. A kereskedelemben előforduló pigmentek általában több fázis keverékéből állnak, ahol általában valamelyik fázis domináns. Emellett nem stabil, reaktív pigment, könnyen át is alakulhatott.

⁶⁷ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 154 o ld.:

Fiedler I. And Bayard A. M.: *Emerald Green and Scheele's Green/ Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.:E. W. Fitzhugh* (Oxford 1997), 219-171o.

Smaragd zöld (mesterséges réz aceto-arzenit)



Mikroszkóppal nagyon jól azonosítható pigment (besorolás:5) a karakteres, gömb alakú kristály együttese, aggregátumai és a szépen fejlett egyedülálló szemcsék ovális hordó alakja alapján. Kémiai és műszeres analitikával megerősíthető.

A *Scheele zöld* továbbfejlesztésekor találták fel. 1800 és 1814 között vezették be, hamar nagy népszerűsége tett szert, fényes zöld színe miatt. 1822 után, mikor felfedték az előállítási módszerét, sok helyen, nagy mennyiségekben kezdték gyártani. Az impresszionisták és posztimpresszionisták kedvelt pigmentje. Az 1960-as években kezdték kivonni a forgalomból, erősen mérgező hatása miatt.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁶⁸

A színárnyalatot a szemcseméret befolyásolja. A kisebb szemcséjű világosabb. A kristály együttesek kerekded formája okozza a szokatlan fényes, telített színt.

A kristályok lemezszerűek, párhuzamos oldalú hasábok, hordó, ovális alakúak. Ritka az egyedülálló kristály, a legtöbb lemez rozettaszerű, vagy kerekded formákba gyűlt, rengeteg féle variációt mutatva, akár egy mintán belül is. A legegyszerűbb forma, amikor két lemez összenő, vagy szöveget zár be. A kerekded együttesek oldalról rovátkolt kinézetűek, felülről pedig a sugár alakban elhelyezkedő kristályok láthatóak. A kerekded kristály-együttesek közepe, a sugáralakban elhelyezkedő lemezek kiindulási pontjaként, sötét foltként jelenik meg, a teljes belső visszaverés miatt, főleg a tökéletes gömböket kialakító kristály együtteseknél. Gyakori a súlyzó formájú, vagy néhány gömb többszörös összenövése. Néha az egyedülálló csoportosulásoknak, sőt lemezeknek is elkülöníthető a határvonal, de van, hogy csak halványan látszik.

Az önálló szferoid (gömb alakú) kristálytársulások 8-40µm-es átmérőjűek, míg a többszörös összenövésűek néhány száz mikrométeresek is lehetnek. Az önálló lemezekből álló csoportosulások 2-20µm szélesek és mikrométer alatti vastagságúak.

Gyenge pleokroizmus jellemző, α' = fényes kékes zöld, β' = fakó világos zöld.

A gyártás, kezelés alatt, a kötőanyaggal való keverés közben gyakran széttöredeznek a kristály együttesek lemezekre, csoportokra, vagy gömbcikk formákra. Amíg a szferoid alakúak zöld színűek, a kiesett lemezek szinte színtelenek.

Mikroszkóposan azonosítható, ha találni érintetlen szferoid kristály-együttest. A mintakészítésnél is vigyázni kell ennek törekenységére.

(A mintákban sokszor található *scheele zöld*, azaz réz-arzenit, ami a gyártás során át nem alakult anyagok maradéka.) A nyersanyagokból maradhat még a mintában *réz-(III)-oxid*, *agyag*, *kalcium-karbonát*, *réz-karbonát*, *magnézium-karbonát*, és *alumínium-oxid*.

Polarizációs tulajdonságok: Keresztezett szűrőknél a kisebbek, a fakó sárgától a kékes szürkéig terjedő színt mutatnak, bár a nagyobbak különféle zöldes polarizációs színe eltakarhatja, és rendellenes kék szín is látható eltérő sűrűségű együtteseknél. Az önálló szemcsék elsősorban elsőrendű szürke-fehér színűek, egyenes (olykor hullámzó), és teljes kioltása van, meghosszabbításuk lassú.

Törésmutató: $n = 1.171-1.78$ $\alpha = 1.71-1.72$, $\beta = 1.77-1.78$

Kristályrendszer: monoklin

Chelsea filter:

Sötétben jelenik meg, nem engedi át a vöröset.

⁶⁸ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York, 1942) 113 o.

Fiedler, I. and Bayard, M.A. "Emerald Green and Scheele's Green" *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics* 3 FitzHugh, E.W. (ed.) (Oxford 1997), 219-271 o

Infravörös:

Sötéten jelenik meg, de ha vékonyabb a réteg, kissé behatol - főleg a hosszabb hullámhosszú - infravörös sugár.

Lumineszcens tulajdonságok:

Maga a pigment, mert réztartalmú, nem lumineszkál, és sötéten jelenik meg. De valószínűleg a szemcsék szerkezete miatt, a kötőanyag és az alapozó (vagy környezete) lumineszcenciáját nem takarja el teljesen, (nyilván ez függ a réteg pigmentáltságától,) kicsit zöldesen is megjelenhet a lumineszcens képen.

Kémiai analitikai módszerek:

Melegítés hatására fekete réz-oxid alakul ki, de a reakciót jelentősen késlelteti az olaj kötőanyag.

Ásványi savakban, és lúgokban, nátrium-, kálium-, ammónium-hidroxidban oldható.

Ha savas oldathoz ammóniát adunk, világoskék, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ csapadék keletkezik, a többlet ammóniából pedig sötétkék cuprammónium-ion keletkezik. Koncentrált savakban réz-acetát és arzén-trioxid keletkezik. Ecetsav gőz keletkezik, ha mérsékelten erős savakban oldjuk.

Oldható 3N HCl-ben majdnem színtelen oldatot adva.

Oldható 4N NaOH-ban fakó kék $\text{Cu}(\text{OH})_2$ csapadékot adva.

Oldható koncentrált HNO_3 -ban kék oldatot adva.

Vízben rövidebb idő alatt nem oldódik, de ha napokig vízben áll, hidrolízisen megy keresztül, és az arzén 25%-át elveszti. A melegítés elősegíti a hidrolízist, mint a kisebb szemcseméret is. Szintén lebomlik vízben szén-dioxid hatására, 48% arzént vihet az oldatba. Réz, arzén, acetát teszt.

Műszeres azonosítás:

XRD: azonosítható. IS: azonosítható és megkülönböztethető a *Scheele zöldtől* (acetát csoport). EDX: arzén-réz arány. SEM: A morfológiai jellemzőkből az előállítási folyamat jellemzőire lehet következtetni. Pl. a teljesen kialakult lemezek, vagy hasábok a zavartalan kristályosodási folyamatra utalnak. Ha tiszta arzén-trioxid van a mintában, akkor az acetát volt a kiindulási anyaga.

Króm-oxid zöld (mesterséges króm-oxid)

[Cr₂O₃]

A festék színe, és erős színezőképesége annyira karakteres, hogy az sokat segít az azonosításban. Mikroszkóppal a túl kicsi szemcseméret miatt nem értékelhető ki, de esetleg kizárható a többi pigment. (Besorolás:3/2) Erős savra és lúgra se érzékeny. Pontos azonosítása mindenképpen műszeres analízist igényel.

A króm elemet 1797-ben ismerte meg Vauquelin, 1809-ben már a zöld oxidról is van említés, kerámiamázként. Általánosan úgy tartják, hogy pigmentként 1860 v.1862-től vezették be, de kisebb mennyiségekben már hamarabb is előállították egyes manufaktúrák, azaz a 19. század első felétől már megtalálható képeken, erre utal, hogy 1812-es Turner képen azonosították.

Mikroszkópos tulajdonságok ⁶⁹

Réa ső fényben a szemcsék tompa zöldek. Átmenő fényben mély (olíva) zöldek, színben, de sokszor átlátszatlanok is a szemcsék. A szemcsék nagyon aprók, majdnem az optikai mikroszkóp felbontási határán vannak, kerekdedek, 0.1-1 µm, de van említés nagyobb szemcsézetűekről is (3-4 µm). Gyakori az aggregátum képződés.

Nagyobb nagyításnál (1000x) megfigyelhetők az ikerszemcsék, illetve hatszögletű alapformák, egyenlő kiterjedésű hasábok, és megkülönböztethetők romboéderes hasadások is, de ezek inkább elektron-mikroszkóppal (SEM) láthatóak.

Polarizációs tulajdonságok: Magasan kettőtörés, harmad-rendű interferencia színekkel. De nem látszik kettőtörőnek, ha alacsony törésmutatójú beágyazó anyagban van, mert szinte opak és nagyon kicsik a szemcsék is. Sokszor keresztezett polarizátornál mérsékelt, zöldes belső visszaverés látható, vagy rendellenes barnák, mert az interferencia színeket erősen kimaszkolja a saját szín.

Törésmutató: n=2.5 magas

Kristályrendszere: trigonális vagy hexagonális
Optikai jellege: (+)

Chelsea filter: átengedi, és mély vörösek a nagyobb szemcsék, de a kisebbeknél ez nem mindig látható.

Infravörös: nagyrészt átengedi az infra sugarakat

Lumineszcens tulajdonságok: nem lumineszkál és nagyrészt eltakarja a kötőanyagok lumineszcenciáját.

Kémiai analitikai módszerek:

Savnak és lúgnak ellenáll, melegítve is. (Ezzel esetleg azonosítani lehet, ha van elég minta)

A minta platina kanálban, nátrium-karbonátba és nátrium-peroxidba olvasztva, két csepp koncentrált kénsavval oldható. A króm így nátrium-kromátként oldatban van, ami már kimutatható tesztekkel.

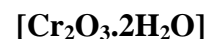
Műszeres azonosítás: XRD: kimutatható. IS: mint más anhidrid fém-oxidnak az infra tartományban csak a közép infra sáv hosszú hullámú tartományában van elnyelése, és mint más, magas törésmutatójú pigment, csak a jól megőrölt minta ad értékelhető spektrumot.

XRF, EDX: króm mutatható ki. A modern változatok 98% felett tartalmazzák a fő összetevőt, szennyezőanyagai általában a vas (0.04%) és kén (0.1-0.2%).

AES: Nyomelemekként a nikkelt, vanádiumot, rezet és/vagy mangánt azonosítottak, amelyek a kiindulási anyag, a króm fém szennyezőanyagai lehettek. Ezen kívül még nagyon kis mennyiségben szilíciumot, vasat, alumíniumot, magnéziumot, kalciumot mutattak ki.

⁶⁹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Newman R: Chromium Oxide / Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.:E. W. Fitzhugh (Oxford 1997), 273-294o.
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 107 o

Króm-oxid-hidrát zöld, viridián (mesterséges króm-oxid-hidrát)



Mikroszkóppal jól felismerhető, (besorolás: 5) a szemcse színe, karaktere és optikai tulajdonságai alapján. Esetleg már keresztmetszetben is felismerhető. Savra és lúgra sem érzékeny.

A króm elem, esetleg bór kimutatásával megerősíthető az eredmény műszeres analízissel.

A 19. század első felében már előfordulhatott, (felfedezés 1838), de szélesebb körben csak a második felében terjedt el, mikor megfizethetőbb áron kínálták. Az impresszionisták palettáján nagyon gyakori.

Mikroszkópos tulajdonságok⁷⁰

Átmenő fényben, szabálytalan, inkább kerekded, (kavicsokra emlékeztető) szemcsék, de lehetnek benne szilánkos jellegűek is, de nincsenek éles hasadások, vagy kagylós felületek. A színe tipikus kékes-zöld és üvegszerűen áttetsző. A szemcsék felülete göröngyös, egyenetlen, szabálytalan, de simának tűnő. A szemcseméret nagyon változatos, a közepes és durva között mozog, 5-50 µm között, de a legutóbbi tanulmányok szerint ezek aggregátumok, amelyek szemcséi szálak és csak 0,07-0,12 µm hosszúak és 0,01 µm szélesek.

Polarizációs tulajdonságok:

Keresztezett polarizátorral látható, hogy magasan kettőtörő, de ez erősen kimaszkolt a saját színétől, ezért a szemcsék fényes élénk tipikus kékes-zöld színt mutatnak. **Hullámzó** kioltással, mely az apró, szálakristályos aggregátum szerkezetre is enged következtetni. (A szabálytalan hullámzó kioltást korábban hibásan (Newman szerint), a gyártás során alkalmazott hirtelen hűtésből eredő feszültségnek tulajdonították). Érzékeny ibolya segédlemezsel is a legtöbb szemcsén látható, hogy nem egy kristályból állnak a szemcsék, hanem különböző irányban együtt növekedtek szálakból. A szálak szemcsék meghosszabbítása lassú.

Törésmutató: $\alpha, \beta = 1.62$ és $\gamma = 2.12$

Kristályrendszere: nincs adat

Chelsea filter: nagyon gyenge vörös, ami csak a nagyobbakon látszik, és az erősebb árnyalatúakon. Nagy része meleg szürke színben látszik

Infravörös: Nagyrészt átengedi az infravörös sugarakat, ezért a fehér alapon világosan jelenik meg.

Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál, de részben átengedheti a kötőanyagok lumineszcenciáját, ezért zöldesnek is látható a lumineszcens felvételeken.

Analitikai módszerek: ld. *krómoxid zöld*, sem savra sem lúgra nem érzékeny

Műszeres azonosítás:

XRD: Nagyon gyenge a képe, néhány vonal a króm-borátot jelöli, ami kétségtelenül a pigment egyik kis mennyiségű komponense.

IS: Hasonló spektrumot ad a közép infravörös sáv hosszú hullámú részében, mint a *króm-oxid zöld*, de megkülönböztethetően a csúcsok eltolódnak a hosszabb hullámhosszok felé, a kristályrácsban lévő víz miatt.

XRF, AES: krómot lehet kimutatni, esetleg bórt.

⁷⁰ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942)173-174o.
Newman R: *Chromium Oxide Greens / Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.:E. W. Fitzhugh* (Oxford 1997), 273-294o.

SZERVETLEN VÖRÖSEK:

Vörös okkerek (természetes vas-oxid tartalmú vörösek)

A színezőanyaguk a **vas-oxid anhidrid (Fe₂O₃)** a hematit.

A **hematit** a vas-oxidok átalakulásának végterméke, nagyon stabil inert anyag. Erősen színezett, főleg vöröses barna, vagy lilás vas-oxidbázisú pigmenteket alkot, ezek általában hematitban gazdag földpigmentek, vagy *okkerek* is néven szerepelnek. Számtalan fajtája és elnevezése van.

Mikroszkópos képe alapján nehéz biztosan azonosítani a nagyon kicsi szemcseméret miatt, (besorolás: 3) de ez egyben jellegzetessége is, ebben különbözik a többi nem sav-lúg érzékeny vörös pigmenttől (kivéve a mesterséges vas-oxidot, nedves eljárású cinóbert). Műszeres vizsgálattal biztosan meghatározható, esetleg lelőhelyek is. (XRD)

Mikroszkópos tulajdonságok:⁷¹ A természetes változat heterogén. A szemcsék változatos méretűek, karakterűek. Áttetszőtől az **opakig**, vörös-narancs-barnás szemcsék, a nagyon finom, kerekded, (1 mikron alatti) az egészen durva, lapos, szögletes (csillámszerű hematit), **forgács**, szilánkszerűek vagy a még gyakoribb szálas (szemléletesebben kukacszerű) aggregátumokig. Néhány fajtában, átmenő fényben kisebb rubin vörös, cinóberhez hasonló szemcsék is látható. A hematitnak nincs hasadása, de enyhén kagylósan törik, amitől a szemcsék határa görbe, ívelt, és hegyes végűek a szemcsék, de olyan apróak, hogy ez csak nagyon erős nagyításnál látható. Gyakran más szemcsékre, **általában kvarc szemcsékre tapadva** fordulnak elő. A természetes változatot a mesterségestől a változatos szemcseösszetétel, és szennyezőanyagok alapján lehet megkülönböztetni. *Kvarc, kalcit, barit* általában van benne. (Ez műtárgyakból származó minták esetén kétséges azonosító jegy, vagy nagy körültekintést igényel.)

Polarizációs tulajdonságok: Nagyon erősen kettőtörő, de az interferenciaszín tipikusan ki van maszkolva a saját színnel, fényes vörös, és sárga színeket mutat. (Nagyon magas a törésmutatója.) Erős vörös belső visszaverése van. Egyenes kioltása, de ez általában átsöpör a szálas aggregátumokon, illetve a túl kicsi szemcsék miatt nem kiértékelhető. Izotróp kristályokkal is asszociálódik, mint a *magnetit* pszeudomorfja, vagy a hematit változatok, mint a *martit*.

Törésmutató: $n_{\omega}=3.15-3.22$ $n_{\varepsilon}=2.87-2.94$
 $n_{\omega}=2.95-3.01$ $n_{\varepsilon}=2.87-2.94$

Kristályrendszer: trigonális
Optikai jelleg: (-)

Infravörös: A rövidebb hh.-t egyes fajták nem engedik át, sötétben jelennek meg, de a hosszabbakat már átengedi, de ez függ a rétegvastagságtól és fajtától. A hamis infrán a többi világos sárgán megjelenő vöröshöz képest mustársárgán, barnásan jelenik meg.

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg kötőanyagtól függetlenül, és mivel nagyon magas a törésmutatója el is takarja azok lumineszcenciáját.

Analitikai módszerek: Csak koncentrált savakban, lúgokban oldható. Koncentrált HCl-ben oldani, és vas teszttel azonosítani a Fe³⁺, kálium-ferrocianiddal. Cinóbertől megkülönböztetés: oldott HNO₃-ben a *cinóber* feloldódik, ha ahhoz egy szemcse KI-t adunk, a hematit nem.

Műszeres azonosítás: AES, IS, de a XRD: legalaposabb analízis a sokféle összetevőre, és olykor a természetes vas-oxid vöröseket és az égetett okkereket meg lehet vele különböztetni.

⁷¹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Helwig K.: Iron oxide Pigments: natural and synthetic, Artists' Pigments vol. 4 /szerk.: Berrie H. B. (Oxford, 2007) 39-95 o
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) /English red:114o., Hematite:118o., Iron red-oxide:122o., Indian red:119o., Light red:124o., Venetian red:169o.

Realgár (természetes, vagy mesterséges vörös ,vagy erős narancs színű arzén-szulfid)

[AsS, As₂S₂ vagy As₄S₄]

A természetes változat könnyen azonosítható lenne mikroszkóppal, nagy karakteres szemcséi alapján, de egy kérdéses pigment, és hogy műtárgyakon ritkán fordul elő, az inkább a pontos vizsgálatok hiányának tulajdonítható. A *realgár* mikroszkópos képe (besorolás: 4) és arzén teszt általában elegendő az azonosításhoz, de a különböző arzén-szulfid ásványokat csak XRD-vel lehet megkülönböztetni.

(As₂S₂) narancs vörös szulfid, ami 70% arzént tartalmaz. Gyakran az *auripigmenttel* társul, amivé át is tud alakulni. A *pararealgár* (AsS), *duranusite* (As₄S), *alacranit* (As₈S₉), *dimorfit* (As₄S₃) és *uzonit* (As₄S₅), amelyekkel szintén társul, vagy kísérőásványai.

Arra vonatkozóan kevés vizsgálati eredmény van, hogy ezek az összetevők milyen százalékban fordulnak elő festékrétegekben, mert ehhez pontos műszeres vizsgálatok szükségesek. A **pararealgárt**⁷², (a realgár polimorfja), már többször azonosították, ami narancsos sárga, vagy narancsos barna színű. Ez gyakran az *auripigmenttel* és a *realgárral* társul, és fény hatására a *realgár* is *pararealgárrá* változik át.

A mesterséges változat megjelenésére nincs biztos adat, de a középkorban már ismert, viszont megjelenésével a természetes változatot nem szorította ki.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁷³ Átmenő fényben sárgás-narancs, pleokroós narancsos-vörös és narancs-sárga színekben. Gyanta, vagy zsírszerűen fénylik. Cseppszerű zárványokat tartalmazhat. Erősen fényszóró. Közepestől a durva szemcséig terjed a mérete. Az őrlési eljárástól függően, és a tökéletes hasadásnak köszönhetően egyenes élű rombusz formát is mutathat. A gyengébb, kagylós törésűek, szilánkosak, görbe körvonalakkal, a felület sima, de hasadási vonalak gyakran vannak rajta. (A mesterséges *realgárról* és optikai tulajdonságairól kevés információnk van, Gettens szerint ma nem használják, mert nagyon mérgező.)

Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő de a saját szín kimaszkolja, erős narancsos belső visszaverése van, emellett leginkább világos kékes-zöldes színeket mutat. Egyenes kioltása van.

Törésmutató $n = \alpha$ 2.538, β 2.684, γ 2.704 magas (kicsit alacsonyabb az *auripigmentnél*)

Kristályrendszere: monoklin
Optikai jellege (-)

Infravörös: Átengedi az infravörös sugarakat.

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg a lumineszcens felvételen.

Analitikai módszerek: Melegítésre elsötétedik, de hűtéssel visszanyeri az eredeti színét. Levegőn hevítve kékes lánggal ég, arzén-trioxid és kén-dioxid keletkezik. Olvadáspontja 307°C, 565°C-on szublimál. Oldható 3N sósavban (HCl), miközben hidrogén-szulfid (H₂S) fejlődik (ez is kimutatható ólom-acetáttal átitatott papírral). Koncentrált salétromsavban (HNO₃) arzén (As) és kénsav keletkezik (H₂SO₄). Oldható még 4N nátrium-hidroxidban (NaOH), híg kénsavban (H₂SO₄), ammónium-karbonát és alkáli-szulfidok oldatában. Vízben lassan oldódik. Tesztekkel az arzén kimutatható.

Műszeres azonosítás: XRD: Azonosítható, de a realgár vizsgálatánál óvatos kiértékelésre van szükség, mert más vöröses *arzén-szulfidok* is jelen lehetnek a mintában. (Lehet hogy ezek is *realgárnak* tekinthetők.) IS: Erős elnyelési sávja van infravörös sugárzásban. XRF, ESA, NAA, MS: arzén .

⁷² Azonosítottak ie 13.sz egyiptomi papiruszon, a realgár bomlási termékeként, illetve 16-17. századi európai festményeken is. Tintoretto: Ember álma c. (Detroit Institute of Art, USA) képén. Leggyakrabba a realgár fény hatására átalakult verziója. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

⁷³ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Fitzhugh E. W.: Oripiment and Realgar/ Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.: E. W. Fitzhugh (Oxford 1997), 47-80 o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 152o

Trentelman, K., L. Stodulski, and M. Pavlosky, *Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy*. Analytical Chemistry 68, 1996, 1755-1761o.

Wallert, A. *Orpiment und Realgar*, Maltechnik-Restauro, 90, 1984, 45 o.

Trentelman, K., L. Stodulski, and M. Pavlosky, *Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy*. Analytical Chemistry 68, 1996, 1755-1761o.

Mínium (mesterséges ólom tetra-oxid)



Mikroszkóposan kisebb gyakorlattal azonosítható (besorolás: 4) az alapján, hogy tipikus kékes-zöld interferencia színe van keresztezett szűrőknél, narancsos színe normál fényben, oldhatósága híg salétromsavban és az ólom azonosítása. Ezekkel a *hematittól* (vas-oxid vörös) és *cinóbertől* (vermilliontól) elkülöníthető. AES, vagy más műszeres vizsgálatok megerősítik ezt, XRD-val biztosan lehet azonosítani. Az ókor óta máig használatos pigment.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁷⁴

Áttetsző, de majdnem opak, narancsostól a vöröses-barnás színekben, pleokroós. A szemcseméret a nagyon finomtól a közepesig változhat. Kerekded, baktériumszerű, formátlan, sokszor nagyon apró, de nagyobb szemcsék és aggregátumok is vannak benne (akár: 10-20 μ m). A szemcsék felülete simának látszik, de domborzatos, nem egyenletes.

Az irodalom szerint többféle típus is van, előállítástól függően:

Pl. (Merwin, Dunn szerint) A litharge oxidációval előállított fajta más néven a "kemence" típusú, szögletes, darabos, durva felülettel, lemezes, szabálytalan 5-10 μ m-es átmérőjűnek, míg a "füst típusú", az *ólomfehérből* készült, pehelyszerű szemcséket ad, sima felülettel, és áttetszőbb, amiben nagy százalékban a szemcsék átmérője 1 μ m alatti.

(Ezek megkülönböztetése nehéz, főleg valós minták esetén, vagy csak nagy gyakorlattal.)

Polarizációs tulajdonságok: mérsékelten kettőtörő, de az interferencia szín erősen kimaszkolt az erős narancs saját színétől, mert nagyon erős a belső visszaverése. Az azonosításban segíthet, hogy gyakran láthatók a harmad-rendű **kékes-zöldes** interferenciaszínek is, ami nagyon kontrasztosan látható a többi szemcse vöröses-narancsos színei mellett. Az egyedülálló szemcsék tisztán kettőtörnek, és keresztezett polarizátornál látható, hogy az egyedülálló szemcsék is tulajdonképpen apró polikristályos aggregátumok.⁷⁵

Törésmutató: $n_\alpha = 2.42$ $n_\beta = 2.41$ magas,

Kristályrendszer: tetragonális

Infravörös: Átengedi az infravörös sugarakat.

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg, gátolja az olaj sárgulását, ezért a lumin. is.⁷⁶

Analitikai módszerek: Erősen melegítve szétesik *lithargitra* (PbO). Lassan melegítve sötétebb vörös, barnás majd lilás lesz, de ha lehül visszanyeri színét. (A *természetes mínium* olvasztható (gyertya lángon 525°C körül) és oxigént ad le.) Híg salétrom savban oldható, gyors párolgatásnál karakteres, színtelen, ágrajzolatú *ólom-nitrát* kristály képződik. Ha koncentrált salétromsavban oldjuk, barna *ólom-dioxid* keletkezik, majd lassú bepárolással, az *ólom-nitrát* erősen fénytörő oktaéder formában jelenik meg. Ecetsavban kicsit melegítve, barna PbO₂ képződik.

3N HCl-lel fehér *ólom-klorid*, (PbCl₂) képződik és Cl₂ szabadul fel. Ha híg HNO₃-ban és hozzáadott HCl-ben oldjuk, színtelen v. fehér *ólom-klorid kristály* figyelhető meg szabálytalan hasáb (prizma), toll v. ágszerű tömegekben, vagy még karakteresebb kereszt (χ) formákban. Híg H₂ SO₄ -tól nehéz, szemcsés PbSO₄ csapódik ki. A NaOH nem támadja meg. Tesztek még ólomra: kálium-jodid, réz-acetát és kálium-nitrit, kálium-kromát, nátrium-szulfid, vagy hidrogén-szulfid...stb..

Műszeres azonosítás: XRD: Az általában jelenlevő *lithargitot* is kimutatja (ami lehet a gyártási folyamat maradéka, vagy mint az elsötétedett pigment összetevője.) IS: azonosítható az elnyelési sávok alapján. AES: néhány szennyezőanyag azonosításával esetleg a származási hely is kikövetkeztethető. (Mint az ólomfehérnél a réz/ezüst arányból, hogy olasz ill. holland eredetű-e.) XRF, EMPA: ólom azonosítása (ha *ólomfehér* kevert *ólom-vörössel*, annak elkülönítése már gond lehet XRF-vel) NAA: A szennyező anyagok meghatározása. MS izotóp arányok meghatározása. Az eredet meghatározás szempontjából lehet fontos.

⁷⁴ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Fitzhugh E.W.: Red Lead and Minium / Artists' Pigments vol. 1 (Cambridge, 1986), 109-140o.

Daniilia S., Sotiropoulou S, Bikiarisa D, Salpistis C, Karagiannisa G, Chryssoulakis Y, Priced A, Carlone J H.:Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination Journal of Cultural Heritage 1 (2000) 91–110 o

⁷⁵ (A teljesen tiszta ólom(II,IV)-oxid ritka, tipikusabb, hogy csak 85-89%-ban, a többi általában ólom-II-oxid. Tipikusan együtt fordul elő a *galenittel* (ólom-szulfid), úgy mint a *cerusszittal*, vagy a *masszikottal*.)

⁷⁶ Kriston L.: A műtárgyvizsgálatok alapjai (Egyetemi jegyzet, MKE, 2002) 142.o.

Cinóber (természetes higany-szulfid)

[HgS]

Mikroszkóposan a színe, optikai karaktere alapján jól azonosítható, (besorolása: 4). A természetes és a száraz eljárással előállított cinóbert nem lehet megkülönböztetni, habár az ásványi szennyező anyagok a természetesre utalnak (ha felfedezhetőek, biztosan kimutathatóak: ICP-MS).

Az ókor óta használták, a középkorban nagyon gyakori, majd a mesterséges változatai kiszorítják.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁷⁷

A színe miatt sokszor a keresztmetszetcsiszolaton is azonosítható, gyakran egy kicsit narancsosabb mátrixban a nagyobb szemcsék mélyvörösnek látszanak.

Átmenő fényben a szemcsék inkább áttetszők, mint átlátszóak, de olykor akár opak is lehet, főleg a kisebb szemcsék. A szemcseméret: 0,5-20µm közötti. Színében erős meggyvörös, a kisebb szemcsék narancsosabbak. Gyengén pleokroós, a fakóbb és a sötét narancs vöröstől. Alacsony törésmutatójú közegben a szemcsék széle sötét a magas törésmutató miatt. Gondos válogatás és ülepítés nélkül a szemcsék mérete eltérő és változatos formájú. Tökéletes a hasadása, de kagylósan egyenetlenül törik. A kristály tipikusan hexagonális lapocskákból áll, a szemcsék leginkább hasábosak, de ez gyakran össze van törve, a szemcsék általában szögletesek és oszloposak.

A természetesben van *kalcit*, *dolomit*, *kvarc*, *auripigment*, *realgár*, *hematit*. A szennyezőanyagok, a bizonyítéka a természetes eredetének. (Szinte csak ez az egy megkülönböztető jel a 'száraz' eljárású és a természetes cinóber között és a SEM kép.)

Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő, erős interferencia színekkel, bár részben kimaszkolt a saját színtől. Ahol látszanak rendellenes vörösek, narancsok, és sárgás színeket mutat. A belső visszaverése nagy, mély vörös. Egyenes kioltása van.

Törésmutató ^{AP} $n_{\omega}=2.819$; $n_{\varepsilon}=3.146$ magas
^{PC} $n_{\omega}=2.905$, $n_{\varepsilon}=3.256$

Kristályrendszer: trigonális(egytengelyű)
Optikai jelleg: (+)

Infravörös: Átengedi az infra sugarakat

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg

Analitikai módszerek: Melegítésre 580 °C körül szublimál, magasabb hőmérsékletnél kékes lánggal elég, nem hagyva észrevehető égéstermékét. Számos módszer van a *higany* és *kén* kimutatására. A legtöbbnél először oldható higany-sóvá kell alakítani a mintát. Higanyra: dupla rodanid, és nátrium-azid-jodid teszt szulfidra, vagy szulfát teszt kénre. Nincs rá hatással a tömény HNO₃, HCl, H₂SO₄. De a *királyvíz* (3:1 HCl:HNO₃) mérsékelt melegítéssel felbontja, a kisebb szemcséket azonnal, a nagyobbakat csak 2x-3x ismételve, fehér opak kristályt, higany-kloridot képezve (HgCl₂). Ha lassan szárítjuk, kristálygyűrű alakul ki a csepp szélén. A cinóber könnyen megkülönböztethető a *hematittól* (*vas-oxid vörös*) úgy, hogy az *cinóber* feloldódik egy csepp HNO₃-ban, amihez kálium-jodid kristályt adunk. (Önmagában a HNO₃ nem oldja fel.)

Műszeres azonosítás: XRD: pozitívan azonosítható a kristályos összetevő, AES: higany azonosítható (határ 0.1%) EDX, XRF: higany azonosítható, IS: (a magas törésmutató megnehezíti) NAA: Nyomelemek azonosítása (cink, arzén, antimon, réz, mangán, /és szinte minden vizsgált mintából hiányzott az ezüst nikkell, króm.) A festékrétegekben lévő ²⁰³Hg éles, de alacsony intenzitású képet adott. (48 nap a felezési idő)

⁷⁷ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Keune K. és. Boon J. J.: Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion in Paintings Anal. Chem. 2005, 77, 4742-4750 o.

Gettens R. J. and Feller R. L. and Chase W.T.: Vermillion and Cinnabar / Artists Pigments 2/ szerk.:A. Roy (Oxford, 1993) 159-182o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: Painting Materials (New York 1942)170-173o..

Mesterséges cinóber vagy vermillion (mesterséges higany-szulfid)**[HgS]**

Kétféle típus van. A **száraz** és a **nedves** eljárással készült. A *száraz eljárással* készült ugyanolyan szemcsekarakterű, mint a természetes, és csak a kísérőásványok hiánya, ami utalhat a mesterséges eredetre, de ezt valós tárgyakból származó mintákon, mikroszkóposan szinte lehetetlen megállapítani. (Besorolása: 4)

A *nedves eljárású* viszont nagyon homogén, apró szemcsézetű. Inkább csak tesztekkel alátámasztva lehet a többi aprószemcsés vörös pigmenttől elkülöníteni, vagy műszeresen. (Besorolása: 2)

A *száraz eljárást* valószínűleg a kínaiak találták fel, amit az arabok hoztak Európába. A legvalószínűbb, hogy a 9. századtól ismert.

A *nedves eljárású* a késő 17. században jelenhetett meg, de a 19. századig nem volt jelentős.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁷⁸ Mind átmenő, mind visszavert fényben karakteres pigment. A 'száraz' eljárású és a természetes cinóber közt, szinte csak az az egy megkülönböztető jel, hogy alkalmanként a természetesnél szintelen szennyező anyagokat is felfedezni. (még SEM kép) A szublimált termék kékes kármin vörös tömegszínű, de a finomra örölt szemcse visszavert színe közelít a narancshoz, visszavert fényben, nagy nagyításnál karakteres viaszos fényűek a vörös szemcsék. Átmenő, erősen összetartó fényben 200x-nál nagyobb nagyításnál fényes meggy színű. A cinóber a hexagonális rendszerhez tartozik, tökéletes hasábos hasadású, de egyenlőtlen törésű. Alacsony törésmutatójú közegben a szemcsék széle sötét, a magas törésmutató miatt.

Szemcseméret: a 'száraz eljárású' szemcsék mérete 0,5-100µm közötti, a 'nedves eljárású' szemcsék átmérője átlagosan 1µm körüli.

A 'nedves eljárással' készült pigment általában egyenletes, finom szemcséjű kerekded, vagy bakteroid formájúak és az egyedülálló szemcsék hajlamosak az aggregátum képződésre.

Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő, erős interferencia színekkel, bár részben kimaszkolt a saját színtől. Ahol látszanak rendellenes vörösek, narancsok, és sárgás színeket mutat. A belső visszaverése nagy, mély vörös. Egyenes kioltása van.

Törésmutató ^{AP}_{n_ω}=2.819; n_ε= 3.146 magas
^{PC}_{n_ω}=2.905, n_ε=3.256

Kristályrendszer: trigonális(egytengelyű)
Optikai jelleg: (+)

Infravörös: Átengedi az infra sugarakat.

Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg.

Analitikai módszerek: Melegítésre 580 °C körül szublimál, magasabb hőmérsékletnél kékes lánggal elég, nem hagyva észrevehető égésterméket. Számos módszer van a *higany* és *kén* kimutatására. A legtöbbször először oldható higany-sóvá kell alakítani a mintát. Higanyra: dupla-rodanid, és nátrium-azid-jodid teszt szulfidra, vagy szulfát teszt kénre. Nincs rá hatással a tömény HNO₃, HCl, H₂SO₄. De a *királyvíz* (3:1 HCl:HNO₃) mérsékelt melegítéssel felbontja, a kisebb szemcséket azonnal, a nagyobbakat csak 2x-3x ismételve, fehér opak kristályt, higany-kloridot képezve (HgCl₂). Ha lassan szárítjuk, kristálygyűrű alakul ki a csepp szélén. A cinóber könnyen megkülönböztethető a *hematittól* (*vas-oxid vörös*) úgy, hogy az *cinóber* feloldódik egy csepp HNO₃-ban, amihez kálium-jodid kristályt adunk. (önmagában a HNO₃ nem oldja fel)

Műszeres azonosítás: XRD: pozitívan azonosítható a kristályos összetevő. AES: higany azonosítható (határ 0.1%) EDX, XRF: higany azonosítható, IS: (a magas törésmutató megnehezíti) NAA: Nyomelemek azonosítása (cink, arzén, antimon, réz, mangán, /és szinte minden vizsgált mintából hiányzott az ezüst nikkelt, króm.) A festékretegekben lévő ²⁰³Hg éles, de alacsony intenzitású képet adott. (48 nap a felezési idő)

⁷⁸ Ld. jegyzet 73.

Mesterséges vas-oxid vörösek

[Fe₂O₃.Al₂O₃.SiO₂, és CaSO₄ és MgCO₃]

Mikroszkóposan, mint a természetes vasoxidok, nehezen azonosítható, az apró szemcsézet miatt, de tesztekkel alátámasztható a vas jelenléte. Inkább a többi pigment kizárásával lehet azonosítani. (Besorolása: 3) A természetestől csak a kísérőásványok hiánya különbözteti meg, amit mikroszkópos vizsgálat alapján nehéz kijelenteni, mivel a töltőanyagok hasonlíthatnak azokra.

Feltehetően a 18. században jelennek meg a *nedves kicsapatással előállított* vas-oxid vörösek. Addig csak az okker égetéséből, vas-szulfát hevítésével, vagy vastartalmú fémek oxidációjával állították elő.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁷⁹ A mesterséges változat szemcséi homogének, aprók (1 mikron alatti) és nincsen karakterisztikus optikai tulajdonságuk, átmenő fényben szinte átlátszatlanok, aggregátumokat alkotnak. A finomra őrölt tisztább természetes és a mesterséges változatot nehéz megkülönböztetni.	
Polarizációs tulajdonságok: kettőtörő, de a saját szín ezt szinte teljesen kimaszkolja, de ez is csak általában nyitott apertúránál látható jobban, a nagyon magas törésmutató miatt.	
Törésmutató: n _ω =3.15-3.22 n _ε =2.87-2.94 n _ω =2.95-3.01 n _ε =2.87-2.94	Kristályrendszer: trigonális Optikai jelleg: (-)
Infravörös: A rövidebb hullámhosszú infrát egyes fajták nem engedik át, sötétben jelennek meg, de a hosszabbakat már átengedi, de ez függ a rétegvastagságtól és fajtától. A hamis infrán a többi világos sárgán megjelenő vöröshöz képest mustársárgán, barnásan jelenik meg	
Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg kötőanyagtól függetlenül, és mivel nagyon magas a törésmutatója el is takarja azok lumineszcenciáját.	
Analitikai módszerek: ld. természetes vas-oxid vörösek	
Műszeres azonosítás: ld. természetes vas-oxid vörösek	

⁷⁹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Helwig K.: Iron oxide Pigments: natural and synthetic /szerk.: Berrie H. B. (Oxford, 2007) 39-95 o
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) /English red:114o., Hematite:118o., Iron red-oxide:122o., Indian red:119o., Light red:124o., Venetian red:169o.

Króm vörösek (ólom-kromát változatai)

A krómvörös elnevezést is gyűjtőfogalomnak vehetjük, mert többféle összetevőjű pigmentet takar:

- A króm narancs, vagy krómvörös egyik formája **ólom-kromát (IV)-oxid, (PbCrO₄.PbO)**
- Másik az **ólom-kromát-hidroxid, PbCrO₄.Pb(OH)₂**⁸⁰.
- Lehetséges az összetevők változtatásával a **bázisos ólom-kromát, (PbCrO₄.4PbO)**
- Az **ólom-kromát-molibdát, molibdát narancs** vagy **molibdát vörösként** szokott szerepelni **(PbCrO₄.PbMoO₄.PbSO₄.)**, ami *ólom-kromát* és *ólom-molibdát* elegy kristályából (szilárd oldatából⁸¹) áll és gyakran tartalmaz *szulfátot* is.

Mikroszkóposan ezek a túl apró szemcse miatt nem értékelhetőek ki, *króm, ólom* tesztekkel a jelenléte azonosítható, vagy más pigmentek kizárhatóak, (pl. a *kadmium-vöröstől* megkülönböztetni igazán csak króm teszttel lehet), de egyértelműen csak műszeresen lehet meghatározni, a fajtákat pedig biztosan csak XRD-vel lehet azonosítani. (besorolása :2/1)

A *krómvörösek* voltak az első pigmentek amelyet a króm felfedezése után (1789) Vauquelin 1809 előállított, a 19. század elején már használták.

Mikroszkópos tulajdonságok⁸²

Az apró szemcsés, (1µm körüli) általában kicsapatással előállított pigmenteket **optikai mikroszkóppal nem nagyon lehet azonosítani**, mert szemcsekarakterük és optikai tulajdonságaik azonosak: általában átmenő fényben a magas törésmutató miatt szinte opaknak látszanak, aggregátumokat alkotnak, illetve az interferencia színeket se lehet általában a belső visszaverés és a saját szín kimaszkolása miatt megfigyelni. Célszerű műszeres vizsgálattal azonosítani, főleg mert a modernebb aprószemcsés pigmentek összetételei elég változatosak.

Esetleg nagyobb nagyításnál (1000x) az alábbiakból valami megfigyelhető:

A **szintetikus ólom-kromát-oxid**, áttetsző, sárgás-narancs-vöröses kristály. A szemcsék tüsek, és lapos lécszerűek, néhány szabályos piramisos végződéssel. A szemcsék felülete egyenes, sima. A szemcseméret eloszlás egyenletes, 1 µm széles pálcák (vagy 1 µm keskenyebbek és 2-3 µm hosszúak).

Polarizációs tulajdonságai: Közepesen kettőtörő, az interferencia színeket a saját szín kitarolja. Narancsos, és szürkés-zöld színeket mutat. Közepesen narancsos színnel belső visszaverést is mutat. Egyenes kioltása van és a meghosszabbítása gyors. ($\alpha=2.38$ $\beta=2.44$ $\gamma=2.65n$, Optikai jelleg: (+) Meghosszabbítás:gyors.)

Az **ólom-kromát-molibdát** átmenő fényben áttetsző, narancs-vörös szemcse, amiből a mélyebb árnyalatok a nagyobb szemcséken látszanak. Nagyon finom szemcsés, kerekded szemcsék vagy bakteroid habitussal. A felületük sima és kúpos. 0,04µ m -1,0 µ m és gyakran aggregátumokat alkot.

⁸⁰ The Colour Index (1971) króm vörös és króm narancs (CI 77601) változó komponensű $xPbCrO_4.yPbO$ (vagy $xPbCrO_4.yPb(OH)_2$),

CI Pigments Orange 21 (sárgás-narancs) és 21:1 (ami szilikátra kicsapatott), CI Pigment Orange 45 (vöröses narancs) és a vörös 103; szintén szerepel a kereskedelmi listán, ami ólom-szulfátot is tartalmazhat.

⁸¹ Két izomorf szerkezet közötti folytonos átmenetsor a szilárd oldatsor, másnéven elegykristály.

⁸² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004) Kühn H. and Curran M.: Chrome Orange-Chrome Red / Artists' Pigments vol.1/szerk.:Feller R. L. (Cambridge, 1986), 208-213o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 106 o.

McCrone, W., et al *The Particle Atlas: An Encyclopedia of Techniques for Small Particle Identification* 2nd ed. Ann Arbor Science, Ann Arbor (1973-1980)

Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84 o.

Polarizációs tulajdonságai: Erősen kettőtörő. Elsőrendű interferencia színekkel, de erősen a saját színnel kimaszkolva, ezért fényes narancs sárgát látni. A kromát és molibdát aránytól függően tetragonális vagy monoklin a legtipikusabb 90% kromát 10% molibdát és ez monoklin.	
Törésmutató: $\alpha=2.38$ $\beta=2.44$ $\gamma=2.65$ ⁸³	Kristályrendszer: vegyes, összetételenként változó
Infravörös: Átengedi az infravörös sugarakat	
Lumineszcens tulajdonság: Nem lumineszkál. Az <i>ólom-kromát-molibdát</i> UV sugárzásban fakó narancs, vagy nem lumineszkál.	
Analitikai módszerek: A sósavban való teljes oldódás is erősen utal a jelenlétére. Híg sósavban forralva oldható, <i>ólom-kromát</i> lesz, narancsos színű oldatban, és túszerű <i>ólom-klorid</i> kristályok keletkeznek a száradás után. Maró szódában (NaOH) forralva sárga oldat lesz. Tesztek: króm azonosítása: difenil-karbazid teszt, ezüst-nitrát teszt.	
Műszeres azonosítás: XRD az egyetlen pozitív azonosítási módja a mikroszkopikus méretű króm-vörösnek és króm-narancsnak. IS: azonosítható	

⁸³ McCrone (1973-80) adata *a fönikokroitra* n: $\alpha=2.42$, $\beta=2.7$, $\gamma=2.7$

Kadmium vörös (kadmium tartalmú vörösek)

[Cd(S, Se)], vagy [(Cd, Hg)S]

Többféle kadmium vörös lehet. A *Kadmium-szelenid* és *kadmium-szulfó-szelenid* változatai. A kadmium-szulfidhoz (*kadmium sárga*)⁸⁴ hasonló, csak néhány kén helyett szelén atomok vannak a hexagonális szilárd oldat szerkezetben. Mivel a két elem közel hasonló tulajdonságú, a pigment tulajdonságai is hasonlóak. Számos kémiai és fizikai változatot fejlesztettek még ki, a világos sárgától a közép narancsig terjedő árnyalatban.

A kadmium pigmentek egyértelmű meghatározása igen nehéz feladat, mert rengeteg fajtájuk létezik. Általánosan a **CdS**, **Cd_xZn_{1-x}S**, **CdS_xSe_{1-x}**, **Cd_xHg_{1-x}S**, **BaSO₄**, és talán **ZnO** jelenlétének, illetve hiányának tisztázása a feladat.

A mikroszkópos vizsgálattal és mikrokémiai tesztekkel kisebb gyakorlati tapasztalattal esetleg megállapítható, hogy *kadmium-szulfid* (*kadmium-szulfó-szelenid*) van-e a mintában, (besorolás: 2). A nátrium-azid-jodid teszt érzékeny kénre. (De nem állapítható meg a *cink* összetevőről semmi speciális információ, a *bárium* mennyisége és ezek kémiai kapcsolata.) A pontos meghatározáshoz XRD, XRF, AES szükséges, attól függően, mekkora minta áll a rendelkezésünkre, és a pontos kiértékelés tapasztalt szakértőt igényel. Az XRD-hoz több minta kell, mint az AES-hoz, amellet a korai amorf változatok vizsgálatára az XRD természetesen nem alkalmas. Az AES viszont nem alkalmas annak a megállapítására, hogy a kimutatott elemek milyen kapcsolatban vannak.

A *kadmium-szulfid-szelenidek*, eredetileg **1910 körül jelentek** meg, majd az 1940-es évektől a pigment stabilabb verzióit is kifejlesztették.

Mikroszkópos tulajdonságok:⁸⁵ A *kadmium-szulfid szelenid* és a *kadmium-szelenid* is nagyon finom szemcsés, kerekded, bakteroid kinézetű, hajlamos az aggregátum képződésre, amelyek nehezen szétszedhetőek. Nagy nagyításnál kerekded és szögletes szemcsék is megfigyelhetőek, de igazán csak SEM-al vizsgálható. A világosabb fajták általában kisebb szemcseméretűek. Régebbi fajták 0.1-1 μm között, de a modern változatok még finomabb, szubmikrométeres méretűek.

Átmenő fényben a szemcsék áttetsző, fényes sárgás-narancs színűek, (a pigment színárnyalatától, a szemcsemérettől függően, de a nagyon kicsi szemcsén is megfigyelhető a szín, ez segítheti az azonosítást, mert a többi pigment jobban opak). A törésmutató változik árnyalatonként. Az élénkebb $n = 2.64$, a mély vörösek $n = 2.77$; ez összefügg a szeléntartalom változásával.

Polarizációs tulajdonságai: Keresztezett polarizátorral megfigyelhető egy elég erős, élénk narancsos belső visszaverés. A szemcsék anizotrópok, közepesen kettöstörők, de az interferenciaszint szinte teljesen kimaszkolja a saját színe. Az apró szemcseméret miatt a kioltást nem nagyon lehet meghatározni.

A régebbi fajták közt találtak *szferolitokat* is, amelyek közepén egy kereszt alak

⁸⁴ Két fontos sárga típus létezik:

1) *tiszta változat*.

Ez lehet világos sárga tiszta (a.) **CdS**,

és hozzáadott cink-oldattal: (b.) **CdS [(Cd, Zn)S]**,

vagy a sötét narancs, vörös szulfó-szelenid (c.) **[Cd(S, Se)]**,

és kadmium-higany vörösek, (d.) **[(Cd, Hg)S]**

2) a *lithoponos változat*, amit a kadmium-szulfid és bárium-szulfát (BaSO₄) együttes kicsapatásával állítanak elő.

⁸⁵ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Fiedler I.-Bayard M.: Cadmium Yellows, Oranges and Reds, Artists' Pigments Vol./1 szerk: Feller

R.L.(Cambridge 1986) 63-108o.

Gettens R.J.-Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 101-102o.

Rie de la, Rene E. "Fluorescence of paint and varnish layers (Parts 1-3)" *Studies in Conservation* 27 1-3

(1982)

figyelhető meg keresztezett polarizátornál. Vannak egészen nagyszemcsés 4-10 μm -es fajták is. Az *amorf változatok* is előfordulhatnak, hasonló színben az előzőekhez, de izotrópok. (Nem ismert, hogyan alakul ki ez a változat.)

A *lithoponos változat* hasonló megjelenésű. (A *bárium-szulfát* rombikus, ($n= 1.637, 1.638, \text{ és } 1.649$) de a kicsi szemcseméret és alacsony törésmutató miatt a kadmium eltakarja. (Savval eltávolítható a kadmium.)

Törésmutató: Az élénkebb színű $n = 2.64$, a mély vörösek $n = 2.77$; ez összefügg a szeléntartalom változásával.
CdS, CdSeS $n: \varepsilon = 2.529, \omega = 2.506$

Kristályrendszere: hexagonális
Szabályos, hexagonális, amorf és egy szferolitikus fajtája létezik. A hexagonális a legáltalánosabb.

Infravörös: Áteresztí az infravörös sugárzást.

Lumineszcens tulajdonságai: Vannak lumineszkáló és nem lumineszkáló fajták is. Az általam felfestett minta (ami Cd(S,Se) + barit) nem lumineszkált egyik kötőanyaggal sem.

Analitikai módszerek:

Azok a sárga, narancs és vörös pigmentek, amelyek feltételezhetően *kadmium alapúak*:
vagy *tiszta kadmium-szulfidot*,
vagy *cinkkel módosított kadmium-szulfidot, kadmium-szulfoszelenidet*,
vagy ezek *lithoponos változatait*,
vagy *kadmium-higany-szulfidot* tartalmaznak.

A legegyszerűbben a kör leszűkítésére *szulfid és kadmium* teszteket végezhetünk. A *lithopon* kémiai kimutatása problémás lehet, habár egyszerű bevezető teszt lehet, hogy feloldjuk cc. sósavban, majd bepároljuk, és újra híg sósavval feloldjuk. Az a csapadék, amelyik oldhatatlan híg savakban, arra érdemes *bárium-szulfát* tesztet végrehajtani. A bárium azonosítható mikrokémiai módszerekkel, (esetleg *nátrium-rodizonáttal* kimutathatjuk a *bárium-iont*, ld. *baritfehér*). Kénre: *nátrium-azid-jodid teszt, szulfidra szulfát teszt, kadmiumra kálium-higany-tiocianát reakció, Di-p-nitrofenil-karbazid reakció, kadmium-klorid kialakulása, reakció oxálsavval*.

Műszeres azonosítás:

XRD: A minták diffrakciós képe is nagyon eltérő lehet, az éles, határozott képtől a majdnem amorf, változatok gyenge képéig. Megkülönböztethetőek a különböző kristályszerkezetű fajták (hexagonális, szabályos), a *cink-kadmium-szulfidok*, a keverékek (*bárium-szulfidos*) stb. Ezüst és réz összetevők megnehezítik a kiértékelést az átfedések miatt.

IS: Információkat ad a fém-szulfid kötésekről, de a különböző fajtákat nehezen lehet megkülönböztetni ezzel a módszerrel, (és nem elég a biztos azonosításhoz).

AES: A fő (Cd, Zn, Ba) és más elemek (Al, Mg Ca, Si, B, stb.) azonosítása.

MA: kadmium, bárium, cink, kén meghatározása.

NAA: szintén elemek azonosítása, de szennyező vagy más anyagok jelenléte nagyon megnehezíti a kiértékelést.

XRF: azonosítható a kadmium, kén, cink, bárium, titán, alumínium.

SZERVETLEN SÁRGÁK:

Sárga okkerek (természetes vas-oxid sárgák)

színezőanyaga főképp $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

A *sárga okkerek* is gyűjtőfogalom. A természetes vas-oxid ásványok közül nagyrészt *goethit*⁸⁶ van benne, ezen kívül természetesen más vas-oxid ásványok (*limonit*⁸⁷, *lepidokrokit*, *hematit*, *akaganéit*, *magnetit*, *pirit*, *jarosit*), és még szilikátok (*agyag*, *kvarc*). Emellett *mangán-oxidok*, amiből ha már 10% felett van, akkor a *sziénákhoz* szokták sorolni, de a két pigment – *okker* és *sziéna* – optikai mikroszkóppal szinte megkülönböztethetetlen. Ha nagyobb mennyiségű *mangán-oxidot* tartalmaz a minta, akkor már az *umbrákhoz* tartozik. Az összetétele nagyon változatos, lelőhelyenként nagyon eltérő lehet, ezért érdemes lehet pontosabban analizálni a mintákat, minőségi és mennyiségi összetétel szerint csoportosítani, de ehhez mindenképpen pontos műszeres analízisek kellene.

Nehezen azonosítható mikroszkóppal, (besorolás:3/2) de vastesztel alátámasztva jól megalapozható a jelenléte. További vizsgálatait csak akkor érdemes elvégezni, ha valamely kérdés szempontjából választ tud adni, mivel nem kormeghatározó, illetve a származási helyek kérdésében, ha van összehasonlító anyag, illetve ha ezzel kapcsolatban lehetőség nyílik egyszer további kutatásba belefogni.

Mikroszkópos tulajdonságok⁸⁸: A sárga okkerek főleg *goethitből* és kevésbé gyakran *lepidokrokitból* állnak. Általában szálas, vagy tűs kristályok alkotják, és finom szemcsés aggregátumok. Más ásványokkal, mint a *kvarc*, *földpátok*, *agyagásványok*, *karbonát* ásványokkal együtt fordul elő. Heterogén összetétel és szemcseméret jellemzi, fajtánként nagyon változó.

A *goethit* a sárga okkerek elsődleges összetevője. A *goethit* ($\alpha\text{-FeOOH}$) nagy nagyítás mellett látható erősen kettőtörő $1\mu\text{m}$ átmérőjű sferolitokként, de lehet szögletes, rovátkolt, vagy szálas is. Az átmenő fényben áttetsző sárga kristály, gyakran szálas habitussal, ezek gyakran meghosszabbodottak, aggregátumokban, vagy apró egyedülálló tűs kristályokban. A *goethit* tökéletes hasadású, de ezt nehezen lehet a szálas kristályokon látni, illetve ha túl aprók a kristályok. Gyakori, hogy az apró *goethit* szemcsék a nagyobb kvarcsemmekre tapadnak. A szemcseméret is igen változatos, a nagyon durvától az egészen finomig terjed. Erős a diszperziója ezért erősen függ a törésmutatója a fényforrástól. A *goethit* átalakulási termékei, és más vas ásványok, lehetnek összetevői a sárga és barna okkereknek, ugyanúgy mint *limonitnak*. Leggyakrabban a *Lepidokrokit* ($\gamma\text{-FeOOH}$) narancsosabb kristály, sötét narancstól a fakó narancsig. Szálas, csomókból, vagy lapos szögletes kristályokból áll, ez idiomorf is lehet, hexagonális, sokszögletű habitussal. Mindkét forma előfordulhat egy mintán belül is. A szálas kristályok felülete finoman rovátkolt, sávozott. A szögletesek felszíne sima vagy lépcsős. Tökéletes hasadása van, és ez az örölt szemcséken is látható marad. Változatos szemcseméretű. A szintetikus verzióban a léces, hasábos vagy csillámszerű, és szálas felületű és aggregátumos csomókkal kell számolni, fűcsomó, sündisznó-szerű aggregátumok, és sferolitok szintén megfigyelhetők.

Polarizációs tulajdonságai: A *lepidokrokit* erősen kettőtörő, nagyon kimaszkolva a saját színnel, fényes narancsos, rózsaszínes, és zöldes színeket mutat. Egyenes kioltással és lassú meghosszabbítással.

⁸⁶ A *goethit* a *limonit* fő komponense. (Bognár L. 1999, Ásványhatározó, Budapest, ELTE)

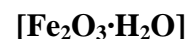
⁸⁷ A *limonit* tulajdonképpen víztartalmú vas-oxid ásványok (*goethit*, *lepidokrokit*) keverékének összefoglaló neve, *hematitot*, *agyagot* és más szennyeződések is tartalmaz. Sok *limonitról* derül ki, hogy valójában tiszta *goethit*. (M Price, K Walsh: Kőzetek és Ásványok, Budapest, 2006, Panemex, Grafo)

⁸⁸ Bognár László Dr.: Ásványnévtár, ELTE Eötvös Kiadó, 2007, <http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>

<p>A <i>goethitnek</i> szabálytalan, magas kettőtörése van, az interferencia színek teljesen kimaszkoltak a saját színnel. Tipikusan vöröses, sárga és narancsos színeket mutat. Egyenes a kioltása, bár ez átseperhet a szálas aggregátumokon. A szálasok meghosszabbítása lassú. A kísérványok nagyrésze is kettőtörő, pl. <i>kvarc</i>.</p>	
<p>Törésmutató: kettőtörő szemcsék: $\alpha=2.260-2,275$, $\beta=2.93-2.409$, $\gamma=2.9.8-2.515$, szennyezett aggregátumok lehetnek izotrópok $n= 2.00-2.15$ is. (És emellett pl. általában <i>kvarc</i> $n_o= 1.544$, $n_e=1.553$)</p>	<p>Kristályrendszer: rombos Optikai jelleg: (-)</p>
<p>Infravörös: Összetételtől függően elnyeli a sugárzást, általában sötétben jelenik meg, de valamennyire átengedi a sugárzást, főleg a vékonyabb rétegben, vagy ha kevesebb vastartalmú összetevője van. Hamis infrában mustársárga, vagy barnás színű.</p>	
<p>Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg, és el is takarhatja a kötőanyag lumineszcenciáját teljesen, de a rétegvastagság és az összetevők aránya ezt befolyásolja.</p>	
<p>Kémiai analitikai módszerek: Csak koncentrált savakban, lúgokban oldható. Koncentrált HCl-ben oldani, és vas teszttel azonosítani a Fe^{3+}, kálium-ferrocianiddal.</p>	
<p>Műszeres azonosítás: XRD: azonosítható a kísérványokkal együtt (ami a lelőhelyre utalhat) és megállapítható, milyen kristályfázisok vannak benne, de a mérések megfelelő kiértékelése ezen a területen jártas szakértőt kíván. AES, IS, segítheti az azonosítást, de a XRD a legalaposabb analízis a sokféle összetevőt illetően.</p>	

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004) Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 134.o.
Helwig K.: *Iron oxide Pigments: natural and synthetic* /szerk.: Berrie H. B. (Oxford, 2007) 39-95 o
Kázmér Miklós, közreműk. Lóczy Dénes: *Angol-magyar geológiai szótár - English-Hungarian Geological Dictionary, ELTE Eötvös, 1995*, <http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>
M Price, Walsh K.: *Közetek és Ásványok*, Budapest, 2006, Panemex, Grafo

Mesterséges vas-oxid sárgák



Mikroszkóppal nehezen azonosítható az apró szemcseméret miatt, (besorolás:2) vastesztel esetleg a többi aprószemcsés kizárható, de biztosan csak műszeresen lehet azonosítani.

Feltehetően a 18. században jelennek meg a *nedves kicsapatással* előállított vas-oxid színek, *mars sárga, vörös, lila* néven. Lehetne valamennyire kormeghatározó, de a megjelenése se konkrétan tisztázott, illetve az azonosítása is nagy körütekintést igényel, úgyhogy sok félreértést hordozhat magában.

Mikroszkópos tulajdonságok: ⁸⁹ Finom szemcsés por, homogén összetétel és szemcseméret jellemzi, kivéve ha töltőanyagokkal kevert. Az ásványi <i>goethit</i> szintetikus változata. Nagyon finom szemcsés, áttetsző sárga színű, de sokszor opaknak látszanak a szemcsék. Ha elég nagy nagyítású a mikroszkóp (1000x) akkor esetleg látható, hogy az apró szemcsék szálasak, kerekdedek, (1µm átmérőjű szferolitokként) bakteroid formájúak, mások szerint tűsek, ikerkristályként csillag alakúak, hatszögletesek, bipramisosak, négyzetesek, vagy apró pálcák. A tús megjelenés lehet néhány tized nanométerestől a néhány mikronosig , esetleg több. A tús megjelenés az előállítás során lévő gyors növekedés miatt lehet. Néhány SEM képen a tús és kerekded megjelenést már bemutatták. A mesterséges változatot a természetestől az egységes szemcseméret és a tisztaság alapján lehet megkülönböztetni.	
Polarizációs tulajdonságok: Erősen kettőtörő, magasrendű interferencia színekkel, de erősen kimaszkolt a saját színével, amitől rendellenes fényes zöld szín a jellemző. Amellett mustár sárga belső visszaverést mutat. A szálas szemcsék meghosszabbítása lassú.	
Törésmutató: kettőtörő szemcsék: $\alpha=2.260-2,275$, $\beta=2.93-2.409$, $\gamma=2.9.8-2.515$, szennyezett aggregátumok lehetnek izotrópok $n=2.00-2.15$ is. (emellett pl. általában <i>kvarc</i> $n\omega=1.544$, $n\varepsilon=1.553$)	Kristályrendszer: rombos Optikai jelleg: (-)
Infravörös: Összetételtől függően elnyeli a sugárzást, általában sötétben jelenik meg, de valamennyire átengedi a sugárzást, főleg a vékonyabb rétegben, vagy ha kevesebb vastartalmú összetevője van.	
Lumineszcens tulajdonságai: Sötétben jelenik meg, és el is takarhatja a kötőanyag lumineszcenciáját teljesen, de a rétegvastagság és az összetevők aránya ezt befolyásolja, illetve a nagyon erősen lumineszkáló anyagok azért át tudják világítani, és akkor egy sárgás-barna színt lehet látni.	
Kémiai analitikai módszerek: Csak koncentrált savakban, lúgokban oldható. Koncentrált HCl-ben oldani, és vas teszttel azonosítani a Fe^{3+} , kálium-ferrocianiddal.	
Műszeres azonosítás: AES, IS, de a XRD: legalaposabb analízis a sokféle összetéveszthető apró szemcsés pigmentek esetén.	

⁸⁹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 129.o.
Helwig K.: *Iron oxide Pigments: natural and synthetic* /szerk.: Berrie H. B. (Oxford, 2007) 39-95 o

Jarosit ⁹⁰ (természetes kálium- és vas(III)-szulfát ásvány) [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆]

Mikroszkóposan nehezen azonosítható (besorolás:2), mert a szemcsék színe és karaktere nem túl tipikus, nehezen felismerhető. Műszeresen is inkább diffrakcióval lehet pontosan azonosítani. A kálium a *jarositban* KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ helyettesíthető nátriummal, amitől kialakul a *natrojarosit* NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆, ami optikailag megkülönböztethetetlen. Kémiaailag nagyon közeli rokona a *hidronium-jarosit*, ami *karfosziderit* néven ismert. (H₂O)Fe₃(SO₄)₂{(OH)₅H₂O}, de ez se megkülönböztethető optikai úton.

Infravörös képen, ha a fakó sárga réteg, sötétben jelenik meg világos alapozón, akkor fennállhat a gyanú, hogy *jarosit* van jelen, bár festményeken eddig nem fordult elő festékként csak alapozóban, vagy kísérőásványként. Előfordult Francia paleolitikus képeken, neolitikus festett kerámiákon,⁹¹ perzsa falképeken, egyiptomi falképeken, és kőtárgyakon, (mind a *jarosit* és a *natrojarosit* is), görög tárgyakon, és Pompejiben *hidronium-jarositot* is azonosítottak. Egyes vélemények szerint az egyiptomi tárgyakon azonosított *jarosit* és *natrojarosit*, lehet hogy egy vas-tartalmú üveg pigment, káliummal és kénnel való bomlásából ered, de mások ezt a feltevést elutasítják, a feltételezett kiindulási pigmentek hiánya miatt (már ami lebomlott), és kétlik, hogy ez általános összefüggés lenne.⁹²

Más vasoxidokkal együtt későbbi műtárgyakon is azonosították, pl. diffrakcióval barnás-vörös alapozó rétegben, flamand 17. századi képen, és kísérőásványként más vastartalmú pigmentekben gyakrabban is előfordulhat. További vizsgálati eredményekkel még feltehetően bővül az előfordulási köre.⁹³

Mikroszkópos tulajdonságok⁹⁴: Átmenő fényben nem túl karakteres főleg közepes nagyításnál (400x). Majdnem színtelen, halvány sárga, apró szemcsék, 2-5 µm, de kevés mutat saját alakot, inkább kerekded, lapos bakteroid alakú szemcsék, és nagyrészt aggregátumokban. Nagy nagyításnál azért láthatók (1000x) a változatos formák. Az egyik véglet a tökéletes hatszög alakú idiomorf lapocskák, a másik a kriptokristályos aggregátumok és a morzsaszerű szemcsék. A változatok ezek között vannak, a kristályosodástól és szemcsemérettől függően. Átlátszó fakó sárgás-zöld lapocskák, a szemcsék felszíne sima, de zárványok gyakran vannak. Finom és közepes szemcsézetű. A kevésbé fejlettek aggregátumokká állnak össze és finomszemcsés lapocskákat alkotnak. Kriptokristályos szemcsék szintén vannak, ezek kerekded morzsaszerű aggregátumokat alkotnak, piszkos sárga színben, durva, foltos, ragyás, kérges szemcsefelülettel. Ezek nagyon finom és egész durva szemcsések is lehetnek. Természetes ásvány lévén *kvarc*, *földpát*, *vas-oxid ásványok* lehetnek benne.

Polarizációs tulajdonságok: Keresztezett polarizátorral erősen kettőtörő, de a finom lemezek, vagy a kriptokristályos csomók kisebb kettőtörést mutatnak, mint a maximum. Az idiomorf lemezek sokszor felfekszenek a tárgylemezre, tengely irányban, (főmetszetre) ezért a legkisebb kettőtörést mutatják. Interferencia színek az elsőrendű szürkétől, és fehértől a néha rendellenes kékekig, egészen a harmad-negyed rendű színekig mutatják. Egyenes kioltása van. A magasabb rendű fényesebb kettőtörése a

⁹⁰ A neve a lelőhelyre utal Jaroso Ravine, Sierra Almagrera, Spanyolországban. Sok helyen világszerte előfordul, Ausztrália, Mexikón, Kanadán, Oroszországon, és Európán keresztül, de kisebb mennyiségekben. A lelőhelyről adatok: <http://tierra.rediris.es/jarosite/>

⁹¹ Dražďák, K. (1974): Mineralogicka analiza červeného a žlutého barviva neolitické keramiky (MMK) z Těšetic-Kyjovic, okres Znojmo, *Sbornik Praci Fil. Fakulty Brněnské University*, E19: 69-79o) MBK (Mährische Bemalte Keramik) morvaországi-ausztriai csoporthoz szokás sorolni és az ezzel rokon „lengyeli kultúra” festett kerámiáin is *jarositot* használtak a sárga festéshez.

⁹² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

⁹³ Helwig K.: *Iron oxide Pigments: natural and synthetic* /szerk.: Berrie H. B. (Oxford, 2007) 96 o

⁹⁴ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

<p>polikristályos csomóknak van, a fényes sárga tipikus. Ezeknek hullámzó, átseprős kioltása van.</p> <p>A <i>natrojarositot</i> nem lehet megkülönböztetni, tipikusan morzsaszerű polikristályos aggregátumokban fordul elő.</p>	
<p>Törésmutató: $n_{\omega}=1.815-1.820$, $n_{\varepsilon}= 1.713-1.715$</p>	<p>Kristályrendszere: Trigonális (egytengelyű) Optikai jelleg: (-)</p>
<p>Infravörös: Elnyeli az infra sugarak nagy részét, azaz sötéten jelenik meg, ami a sárga pigmentek között ritka, és hamis infrában is sötét barna.</p>	
<p>Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál.⁹⁵</p>	
<p>Kémiai analitikai módszerek: Vízben nem oldódik, de a sósav oldja⁹⁶.</p>	
<p>Műszeres azonosítás: XRD pontosan meghatározható</p>	

⁹⁵ <http://webmineral.com/AtoZ/IndexM.shtml>

⁹⁶ M Price, Walsh K.: Kőzetek és Ásványok, Budapest, 2006, Panemex, Grafo

Auripigment (arzén-szulfid)

[As₂S₃]

Talán a legkönnyebben azonosítható sárga pigment, (besorolás: 5). De ez csak a *természetes* és a *száraz eljárással* készültre vonatkozik. Már keresztmetszet-csiszolatban is jól kivehetőek a nagyméretű, hasábos, csillámszerű szemcsék, sőt olykor olyan nagyok is előfordulnak, hogy szabad szemmel is jól láthatóak. A preparáció alatt is igazolódhat a sejtés, mert kissé viaszos, ahogy szétnyomjuk a szemcséket, ahogy a vékony rétegei szétcsúsznak egymáson. Egyedül a *mozaikarannyal* (SnS₂) lehet összetéveszteni, de óntesztel az auripigment kizárható.

A *természetes változatot* már az egyiptomiak is ismerték, a középkorban keleten elterjedtebb, mint Európában. A mesterséges (*száraz eljárású*) már a reneszánszban ismert, (Cennini is ír róla), de feltehetően a kora 18. századig nem különböztették meg a *mesterséges* és a *természetes változatot*. Sokkal gyakrabban előfordul, mint azt a korábbi irodalom említette, néprajzi tárgyakon is (és például keverékekben is: *porosz késsel* zöld színekben). Elég gyakran használták a 19. századig, mikor kiderült, hogy erősen mérgező.

A *nedves eljárásról* nincs adat, sem arról, hogy mikor fedezték fel, sem arra vonatkozó bizonyíték, hogy pigmentként használták, de lehet, hogy ez azonosítás hiánya miatt van. A kicsapatott eljárású nem, vagy nehezen azonosítható mikroszkópos úton (besorolás: 2/1), ezért lehet, hogy erre a pigmentnek is több figyelmet kell szentelni a későbbiekben.

Mikroszkópos képe és az arzén teszt általában elegendő az azonosításhoz, de a különböző arzén-szulfid ásványokat csak XRD-val lehet megkülönböztetni.

Mikroszkópos tulajdonságok⁹⁷ A szemcsék színe átmenő fényben a sárga árnyalatait mutatja. Durván őrölt, lemezes, réteges, lapos, csillámszerű kinézettel, hasáb alakúak és barázdált felületűek, jól hasadnak. A szemcsék belső szerkezete is jól látható, a keresztbe sávzott szemcséken. A kristályok közt szálak, és tús-hasábos formák, durva, nagy aggregátumok is vannak. Azonnal felismerhető mikroszkóp alatt. Gyanta-, vagy zsírszerűen fénylik. Szemcsemérete változatos, gyakran nagy szemcsés 10-30µm. (Ha durvára őrölt szemcsés pigmentet használtak, akkor a lapos, nagy szemcsékből álló festék fénylő, csillogó felületet ad.) Gyengén sárgás színekben pleokróos. A *természetes* és a *mesterséges száraz eljárással készült pigmentet*⁹⁸ nem lehet mikroszkóp alatt megkülönböztetni. A természetesben lehetnek kísérőásványok, *realgár, sztibnit, kalcit, barit, gipsz* is. A mesterségesben lehet arzén-(III)-oxid. A *mesterséges nedves eljárással* előállított fajta nagyon apró szemcsés, 1 mikronos szemcsékből, kerekded, és izotrópnak bizonyult.

Polarizációs tulajdonságok: Kettőstörő. Rendellenes, zöldes-kékes interferenciaszínek, amelyek segítik az azonosítást. A interferencia színeket eltakarja a sárga belső visszaverődés. Egyenes kioltású, gyors meghosszabbítású.

Törésmutató: $n = \alpha 2.4 \pm \beta 2.81, \gamma 3.02$ magas

Kristályrendszer: Monoklin (kéttengelyű),
Optikai jellege: negatív

Infravörös: Vissza is veri az infra sugarakat, kifejezetten világosan jelenik meg, világosabban, mint az alapozó. (a hamis infrán is világos citromsárga színű)

Lumineszcens tulajdonsága: Nem lumineszkál.

Kémiai analitikai módszerek: Oldható 3N sósavban (HCl), miközben hidrogén-szulfid (H₂S) fejlődik. Oldható még 4N nátrium-hidroxidban (NaOH), híg kénsavban (H₂SO₄), ammónium-karbonát és alkáli-szulfidok oldatában. Vízben lassan oldódik. Melegítésre elszíntelenedik, arzén-trioxid alakul ki. Koncentrált salétromsavtól, szintén arzén-trioxid jelenik meg a csepp szélén kicsi csomókban. (Nem rendeződik dentrikus, ágrajzolatú formába, mint az ólom-nitrát, habár összekeverhető a száradás előtti ólom-nitrát oktaéderekkel.). Tesztekkel az arzén kimutatható⁹⁹

Műszeres azonosítás: XRD: Azonosítható, a mesterséges tartalmazhat arzenolitot. Más arzén tartalmú szulfid ásványok is lehetnek az auripigmenttel együtt. IS: Erős elnyelési sávja van infravörös sugárzásban. XRF, AES, NAA, MS: arzén azonosítása.

⁹⁷ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Fitzhugh E. W.: Oripiment and Realgar/ Artists' Pigments Vol. 3 / szerk.: E. W. Fitzhugh (Oxford 1997), 47-80 o.

Gettens J. R.- Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 152o 1

⁹⁸ De a XIX.-XX. században nem valószínű, hogy *természetes* használtak.

⁹⁹ *Ammónium-molibdát, és ón-klorid teszt.*

Ólom tartalmú sárgák:

Az ólomsárgákról szóló szakirodalomban is említik, hogy sok még a bizonytalanság ezek körül a pigmentek körül. Egyrészt, mert korábban ezekre vonatkozólag nem végeztek pontosabb vizsgálatokat, illetve a történeti szövegekben (festéstechnikai kéziratokban stb.) a sárga pigmentek elnevezése volt a legkaotikusabb. Például mit hívhattak *giallolinonak* vagy *giallorinonak*? (Erre a kérdésre ez a dolgozat nem hivatott válaszolni, csak a figyelmet akarom felhívni, hogy az irodalmakban is nagyon nehéz eligazodni, pontosan utána kell járni, ha ólomsárgákról írnak, akkor az mit fed, milyen vizsgálatok alapján, és *ólom sárga* (*masszikot*), *ólom-ón sárga*, vagy *ólom-antimonát* (*nápolyi sárga*). (Esetleg még előfordulhat, hogy *ólom-oxi-klorid*, vagy *ólom-jodidot* is használhattak pigmentként, bár ez utóbbi a hagyományos festészeti technikákban már nem valószínű, eddig nincs rá példa). Ólom tartalmú a *krómsárgák* egy része is, de azok modern pigmentek, és egy másik csoportban, később kerülnek tárgyalásra.

Mindemellett, az *ólom-oxidnak* (*masszikotnak*), az *ólom-ón sárgának*, és a *nápolyi sárgának* se egy változata van, hanem ezeket az elnevezéseket is gyűjtőfogalomnak vehetjük.

Sajnos mikroszkópos vizsgálatuk se viszi túl sokat előre az azonosítás terén, mert nem túl karakteresek, (persze van kivétel), általában bizonytalanul lehet őket meghatározni. Ennek ellenére, az biztosan kideríthető a mikroszkópos analízissel és kémiai tesztekkel alátámasztva, hogy ólomtartalmú sárgáról van-e szó, nagyrészt az is, hogy melyik csoportba tartozik, de tanácsos ezeket a pigmenteket műszeres analízissel pontosan is meghatározni. Főként azért, hogy több adat birtokában az előfordulásuk gyakoriságáról, a használatuk kiterjedtségéről stb. jobb képet kaphassunk, mert a velük kapcsolatos bizonytalanságok tisztázása, csak sok pontos mérési eredmény birtokában történhet meg.

Ólom tartalmú sárgák:

Masszikot: Ólom-oxid *litharge* típus: PbO
Ólom-oxid *masszikot* típus: PbO

Ólom-ón sárgák: I. típus: Ólom-ón oxid: Pb_2SO_4
II. típus: Ólom-ón –szilikon-oxid: $\text{Pb}(\text{SixSn}_{1-x})\text{O}_3$

Nápolyi sárga (ólom-antimonát): Ólom-antimon –oxid- *bindenheimite* típus, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Rosiait típus PbSb_2O_6
Ólom-antimon-ón-oxid: $\text{Pb}_2(\text{Sb},\text{Sn})_2\text{O}_7$
Ólom-antimon-cink-oxid: $\text{Pb}_2(\text{Sb},\text{Zn})_2\text{O}_7$
egyéb izomorfjai, ahol az antimon és az ólom mellett, illetve helyett más elemek (vas, ón, cink, bizmut) is szerepelnek

Turner sárga (ólom-klorid-oxid): $\text{PbCl}_2 \cdot 5-7\text{PbO}$

[A *krómsárgák* között is vannak ólomtartalmúak, de ezt egy külön csoportba soroltam:
Ólom-kromát, *krokoit* típus: PbCrO_4
Ólom-kromát-szulfát: $\text{PbCrO}_4 \cdot x \text{PbSO}_4$]

Masszikot (ólom-oxid litharge típus, ólom-oxid masszikot típus)

[PbO]

A masszikot szó eredetileg az arab „sabb Kubti” szóból ered, ez módosult ‘marzachotto’ (vagy ‘mazacotte’) szóra, de ezt általában a kerámia mázra használták, (ami feltehetően inkább az ólom-ón I. változata), ahogy még ma is használják a kerámikusok, és ezzel összefüggésben van, hogy az *ólom-ón sárga* pigmentre is használt elnevezés.

A 18-19. századi irodalom kezdi egyértelműen az *ólom-monoxidra* használni ezt az elnevezést, amit először 1841-ben Hout írt le.

Már az elnevezés magyarázatán is érezhető, milyen félreértésekbe ütközhetünk, az ólomtartalmú sárgák elnevezését kutatva. Ma az ólom-monoxidra a *masszikot* elnevezést használják leginkább, vagy a *masszikot* elnevezés alatt az ólom-monoxidot értik.

Ezentúl használják még, a *masszikot* elnevezés mellett a *litharge* elnevezést is, amit néha szintén ugyanarra a kristályszerkezetű anyagra, a rombikus változatra értenek (ami a sárga festék), de a máskor az ásványtanilag eltérő *lithargitra*, ami szintén ólom-oxid, csak tetragonális rendszerű (azaz egy kristályszerkezetileg eltérő anyag). Ez is előfordulhat a festékekben (*masszikot, minium szennyezője, vagy szikkatívként*), mivel a *masszikot*, a rombikus ólom-II-oxid, alacsony hőmérsékletű polimorfja.

A *masszikotot* számos műtárgyon azonosították, bizánci, posztbizánci ikonokon, orosz, román, lengyel, jugoszláv területen (11-18. század), egyiptomi tárgyakon, de európai középkori tárgyon, falképen is. Előfordul, hogy a *minium* szennyezőanyaga, a helytelen előállítás miatt kialakult termék¹⁰⁰. A kérdés mindig az, hogy ténylegesen egy sárga rétegben, pigmentként használt anyag, vagy csak mint szennyeződés, vagy átalakulási termék van jelen.

Mikroszkópos képe sokszor jellegzetes, (besorolás:3) de biztosan csak műszeres (XRD) vizsgálattal azonosítható. Elemanalízissel az ólom azonosítható, de az nem elegendő.

Mikroszkópos tulajdonságok¹⁰¹

Az *ólom-monoxid* többféle módosulatban fordul elő: amorf, romboéderez vagy tetragonális kristályrács. Ettől függ az oxidok színe, amely a sárgától a narancson és pirosra keresztül egészen az ibolyáig változhat. Az amorf és rombos módosulatok sárgák, a rombos rácsba oxigén raktározódhat, ezáltal a rács kitágul, és a színek változhatnak

A *massicot* mikroszkóposan felismerhető. Változó méretű szemcsék, (egész apró, 1-2 µm-től a 20µm-ig) kerekded, viszonylag izometrikus kiterjedéssel, de vannak olyan minták, amelyekben lapos, amőbaszerű szemcséket is látni, növekedési zónákkal, és ezek aggregátumai kicsit összegyűrt lapocskára emlékeztetnek. Vannak benne sárgások, narancsosak vagy a kisebbek színtelenek, de az egész nagyok sokszor szinte opaknak tűnnek, a magas törésmutató miatt. A nagy szemcsék inkább polikristályos csomók, ezek felülete rücskös, pikkelyes.

(A természetes változatban vannak rombikus és vékony lemezes vagy pikkelyszerű szemcsék is.)

Polarizációs tulajdonságai: Magas kettőtörése van, fényes harmad-rendű interferencia színeket mutat, tipikusan **rózsaszínes, türkiz, sárgás, zöldes** színeket látni, (a tipikus rózsaszín és zöld szín nagyon jó azonosító jegy) de a nagy szemcséknél a saját szín miatt sárgás-narancsos színeket is mutat.

¹⁰⁰ Az ólom-karbonát hevítésével, megfelelő oxidáló környezetben, alacsonyabb hőmérsékleten először (400 °C-ig) a *lithargit* alakul ki, tovább hevítve (kb. 400-480°C) a *minium*, majd még tovább a *masszikot*.

¹⁰¹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004) Gettens R.J.- Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942)129o. Harley R.D.: *Artists' Pigments c. 1600-1835* (London 1970) 85o.

Az **ásványi litargit** a tetragonális α -ólom-II-oxid, a rombikus β -ólom-II oxid (*masszikot*) alacsony hőmérsékletű polimorfja. A festményekkel kapcsolatban, mint szikkatív gyakrabban fordul elő, vagy a miniumban, mint gyártási melléktermék, de viszonylag instabil, ezért nem valószínű, hogy számolni kell vele.

Litargit, áttetsző fakó sárgától a sárgás barnás, narancsos árnyalatokig terjedő színben jelenik meg. A kristály szabálytalan vagy részben mutatja a saját alakot, néhol hasábos formákkal vagy szögletes töredékekkel. A szemcsék felülete durva, egyenetlen, néhol a növekedési zónák látszanak a szemcsékben. Lehet nagyon finom szemcsés, kerekded bakteroid formákkal, olyan aprók, hogy majdnem az optikai felbontás határát súrolják. A fakó sárgák között szögletes, tűs, idiomorf formákat mutatókat is látni olykor. A félopak aggregátumok, finomszemcsés kristályokból állnak.

Polarizációs tulajdonságai: Kettőtörő, harmad-rendű interferencia színeket mutat. Egyenes kioltás, a prizmatikusak meghosszabbítása gyors. A polikristályos csomóknak nem teljes a kioltása, csillogóak, ahogy a tárgyasztal körbe forog.

<p>Törésmutató: <i>masszikot:</i> $\alpha=2.51$; $\beta=2.61$; $\gamma=2.71$ <i>litargit:</i> $n_{\omega} = 2.665$, $n_{\varepsilon} = 2.535$</p>	<p>Kristályrendszere: <i>masszikot:</i> rombos (kéttengelyű) <i>litargit:</i> tetragonális (egy tengelyű)</p>
<p>Infravörös: A legtöbb minta kissé elnyeli az infrát, ezért szürkésebben jelenik meg. A 400 °C-on előállított litargit, mely narancsosabb színű normál fényben, vissza is ver valamennyi sugárzást, világosabban jelenik meg, és hamis infrában is élénkebb, sárgás színű, hasonlít a vörös pigmentekhez (de azért mert van is benne <i>minium</i>, amitől narancsosabb a tónusa).</p>	
<p>Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál, olaj kötőanyaggal nagyon sötéten jelenik meg.</p>	
<p>Kémiai analitikai módszerek: Salétromsavban és ecetsavban oldódik, és esetenként szén-dioxidot ad le, az <i>ólomfehér</i> maradékok miatt. Magas hőn elolvad.</p>	
<p>Műszeres analízis: XRD: hogy ténylegesen melyik változat igazán csak a diffrakcióval állapítható meg.</p>	

Ólom-ón sárga (ólom-sztannát) I és II. típus

Kétféle ólom-ón sárga létezik :

I. típus: $[\text{Pb}_2\text{SnO}_4]$, ólom-sztannát,

ez a gyakrabban használatos. Ólom-monoxidot, ón-dioxiddal hevítenek 650-850 °C között.

II. típus: $[\text{PbSnO}_3]$ vagy $[\text{Pb}(\text{Sn},\text{Si})\text{O}_3]$

Szabad ón-oxidokat és hozzáadott szilíciumot is tartalmazhat. Az I. típusút keverik szilícium-dioxiddal és 800-900 °C - ra melegítik

Mikroszkóposan nem lehet biztosan azonosítani, főleg keverékekben (Besorolása: 2). A biztos azonosításhoz az *ólmot* és *ónt* is ki kell mutatni, bár az antimon hiánya is fontos lehet, hogy kizárhassuk, nem *nápolyi sárgáról* van-e szó. A *mozaik arany* (SnS_2 , *ón-diszulfid*) lehet még ón jelenléte esetén, de ettől jelentősen eltér a mikroszkópos képe.

Bár a **II. típusban** megtalálható a szilícium (Si), de ennek kimutatása nem biztosíték, mert a Si más pigmentekben (föld pigmentek) és az **I. típusban** is gyakran előfordul. Az **I. és II. típus** megkülönböztetése: XRD.

Az *ólom-ón oxidot* az üveg és kerámia iparban már 1300 előtt is ismerték (ez a II. típus volt), de addig festményeken és szobrokon festékekben nem találtak rá példát (ekkor még az *auripigment* gyakori). 1300-körüliek az első műtárgyakon pigmentként azonosított példák és 1750-ig gyakran előfordul, majd eltűnik, (utolsó írott forrás 1782).

Az **I. típust** valószínűleg északról importálták, ami a 15. század második felében fokozatosan kezdi kiszorítani a II. típust, és ez az Európában elterjedtebb változat, ekkor van az *ólom-ón sárga* használatának csúcspontja, ami a 17. századig tart.

A **II. típust** inkább az üveggyártó központok körül használták (Firenze, Velence, Cseho.). Ez volt az a fajta, amit először pigmentként használtak, (a legkorábbi példák: *Giotto*, és *di Cione*).

1941 körül fedezték fel újra, amikor a műszeres vizsgálatokkal elkezdték analízálni. (Persze ez nem jelenti azt, hogy nem fordulhat elő 1750-1940 között, de ritka és óvatosságra int!) Már a használatának periódusossága is kérdéseket vet fel. Az egyre több pontos vizsgálati eredmény birtokában körvonalazódhat, mikor és hol használták ténylegesen. De az ilyen jellegű kutatásokhoz körültekintő, nagyon alapos, pontos eredményeket szolgáltató vizsgálatokra van szükség. Századokon át elég nagy kavarodás volt még az elnevezések terén is. A legáltalánosabban a *giallolino/giallorino* néven szerepelt, de helyenként ezt az ólom-oxidra (ma *masszikotra*) is használták.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹⁰²

Az **I.** és a **II.** típus is nehezen azonosítható.

I.-es típus: nagyon finom szemcsés, szabálytalan, szögletes, morzsaszerű szemcsék, a szemcsék felülete egyenetlen durva. Áttetsző fakó sárgától a fakó barnássárgáig változik a színe átmenő fényben, de aggregátumokban szinte opak. Szemcseméret 1-3µm közti.

Polarizációs tulajdonsága: Kettőtörő, de kitakarja a saját színe által (Mivel majdnem opak, a magas törésmutató miatt az élek a sárgás belső visszaverés erős.) A kicsi szemcséken a kioltása azért esetneként megfigyelhető. Ólom-oxid szennyeződés lehet benne, ami harmad-, negyed-rendű interferencia színeket mutat.

A **II.-es típus** közepes szemcsézetű, áttetsző fakó sárgától a narancsosig, a színintenzitás nő a szemcsemérettel. A szemcsék felülete durva, karcos, a szemcsék szögletesre, szilánkosra törtek, de az összetevők aránya hat a megjelenésre, ha alacsonyabb a szilikon tartalom, akkor kevésbé szabályosak a szemcsék, ha több akkor jobban fejlett, hasábosabb

¹⁰² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Kühn H.: Lead-Tin Yellow, *Artists' Pigments Vol.2/* szerk: Roy A. (Oxford 1993) 83-112o.
Kühn, H. "Lead-tin Yellow" *Studies in Conservation* **13** (1968) 7-33

<p>megjelenésűek. Néhány szemcse szilánkosra töredezett, íves szemcsehatárokkal.</p> <p>Polarizációs tulajdonsága Izotróp, de erős világos citromsárga belső visszaverése van, ez elég karakteres és ettől körvonalasan jelenhetnek meg a szemcsék kereszetezett polarizátornál is. Sokszor van benne szabad ón-oxid ami erősen kettőtörő, harmad-, negyed-rendű interferencia színekkel.</p>	
<p>Törésmutató: I. típus: $n_{\omega} = 2.29$, $n_{\varepsilon} = 2.31$ II. típus: $n = 2.3$</p>	<p>Kristályrendszere: I. típus: tetragonális (+) II. típus: szabályos</p>
<p>Infravörös: Infrában 760-1000nm között erősen visszaver (80-95%), a hullámhossztól függetlenül, azaz világosan jelenik meg, de felfestett minta vizsgálata nem történt meg, mintaanyag hiányában..</p>	
<p>Lumineszcens tulajdonságok: (190-350nm UV-ban a visszaverés 3.5- 7% között változik a hullámhossztól függően), UV-ben fakó sárga fluoreszcenciát is megfigyeltek a II-es típusnál, de mivel felfestett minta nem állt rendelkezésemre, gyakorlati megfigyelése nem történt meg.</p>	
<p>Kémiai analitikai módszerek: Az ólom és az ón kimutatható mikro-kémiai tesztekkel, de így az I. és II. típus nem különíthető el. Ónteszt <i>rubidium-kloriddal</i>, Ólomteszt <i>kálium-jodiddal</i>, vagy <i>háromszoros nitrát</i> teszt. Hideg, híg savakra, HCl, HNO₃, H₂SO₄, kissé érzékeny, de forró, koncentrált savakban is csak lassan bomlik. Lúgokra nem érzékeny. Szulfidoktól elfeketedik, ólom-szulfid kialakulása miatt. Hosszas melegítésre, kb. 900 °C-on bomlik, amint növekvő mennyiségű szabad ón-oxid jelenik meg.</p>	
<p>Műszeres azonosítás AES: minőségi analízishez néhány mikro-gramm festékminta elegendő. A mikro-kémiai analízissel szemben nagy előnye, hogy egy analízissel kimutatható bizonyos elemek jelenléte, és hiánya is. XRD: Az I és II típus elkülönítése. (Ugyanaz a minta AES-sel is, vizsgálható.) XRF: A képen, mintavétel nélkül kimutatható az ón és az ólom is, még kevert színeknél is. IS: feltételezhetően megkülönböztethető az I és II típus, a különböző elnyelési sávok miatt. SEM: látható a két típus eltérő szemcseformája. XR: mint az <i>ólomfehér</i>, <i>cinóber</i>, <i>nápolyi sárga</i>, magas az elnyelése, a negatívon viszonylag világosan jelenik meg (opak, átlátszatlan a röntgensugárzásban). Rees Jones szerint az I típusnak a legnagyobb a röntgensugár elnyelése az összes pigment között, még az ólomfehérenél is magasabbnak tartja.</p>	

Nápolyi sárgák (ólom-antimonát)

ólom-antimon-oxid: bindheimit típus, [Pb₂Sb₂O₇]

Többféle ólom-antimon-sárga létezik, azaz ezt az elnevezést is gyűjtőfogalomként kell kezelni. Az alap típus az ásványi *bindheimit*nek felel meg, de sokféle változat létezik, amelyek ennek izomorfjai, ahol az antimon és az ólom mellett, illetve helyett más elemek (*vas, ón, cink, bizmut*) is szerepelnek. Ezek tónusban kissé eltérőek. Pl.: *rosiait* típus PbSb₂O₆ (más kristályszerkezetű mint a *bindheimit*), **ólom-antimon-ón-oxid Pb₂(Sb,Sn)₂O₇, ólom-antimon-cink-oxid Pb₂(Sb,Zn)₂O₇**.¹⁰³

Az *ólom-antimonát* az egyik szervesen izotróp és magas törésmutatójú művészpigment, az *ólom-ón II típus* mellett. (A *kobalt sárga* szintén izotróp, de csak 1.72-1.76 törésmutatójú és gyakran a karakteres ágrajzú (dentrikus) szemcsék is megfigyelhetőek.) Mivel gyakran rendellenes kettőtörést mutat, könnyen összekeverhető más apró szemcsés pigmentekkel is. Felismerése nagy gyakorlatot igényel. (besorolása: 2/1) Ólom és antimon azonosítása fontos, de műszeresen célszerű bizonyítani, hogy nem tartalmaz *klórt* ami a *Marimée sárgában*, – *ólom-antimon oxid és ólom-klorid-oxid együtt* –, vagy *titán sárgában* – *modern ólom-antimon-titán sárga* –, lehet.

Már az egyiptomi 18. dinasztia korában (i.e. 16-14 sz.) használták ezt az anyagot Thébában. Az i.e. 15. században az ókori Egyiptom és Mezopotámia területén az egyetlen általánosan használt sárga szín az *üvegek és mázak előállításánál*. Később az ólom-ón sárga máz (II-es típusú ólom-ón sárga pigmenttel azonos anyag) kezdi kiszorítani, és i.sz. 4. századra felváltja.

Mint pigment többször eltűnik, majd újra felfedezik a történelem során, okának kiderítése még várat magára. Festék pigmentként jóval később jelenik meg, mint máz/üvegszínező, a legrégebb ismert példa a kora 16. századból való, de valóban csak a 17. század második felétől terjedt el, a leggyakoribb 1750-1850 között. (Az *ólom-ón sárgát* váltja fel, majd az *ólom-kromát* és a *kadmium-szulfidok* elkezdik kiszorítani). Tehát a pigment használatának pontos datálása közvetlen összekapcsolódik az *ólom-ón-oxidok* és az *ólom-oxidok* történetével¹⁰⁴. Ezeknek a pigmenteknek a pontos történeti áttekintéséhez valószínűleg még rengeteg vizsgálati eredményre van szükség, mivel a mai kutatások azt már kiderítették, hogy több fajtájuk is létezik, illetve elképzelhető, hogy a pontos analízisekkel esetleg az egyes típusok helyekhez, iskolákhoz is köthetőek lesznek majd.¹⁰⁵

¹⁰³ (Elképzelhető, hogy érdemes külön pigmentként is besorolni a külön változatokat, de a mikroszkópos azonosításukhoz jelenleg nincs mintaanyag, illetve lehet, hogy nincs is értelme a polarizációs mikroszkópos vizsgálatoknak, mert túl apró szemcsések, de ehhez további kutatások szükségesek.)

¹⁰⁴ A legkorábbi középkori írások, elméletek szerint, egy természetes anyag, ami Nápoly eredetű, a Vezúv környékéről származik (Ez a tévhit, hogy a nápolyi sárga vulkanikus eredetű, talán onnan ered, hogy Nápolyban építőkönek sárga tufát is használtak), vagy úgy emlegették, mint egy mesterséges szín, amit Nápolyban állítottak elő. Pl. 1785 (Watin) azt írja a Nápolyi sárgáról, hogy “természetesen alakul ki a kén bányák környékén a Vezúv hegyen”, de 1766-os forrás szerint (M. Fougereux de Bondaroy) az összetétele a gialloino-nak egy nápolyi titok. Úgy gondolták, hogy cerussit, timsó, ammónia-só és antimon keverékéből áll. Harley szerint az első, aki meghatározta, az Passerti volt, aki viszont az információit Piccolpasso (1556-1559) receptjeiből vette. (A legkorábbi említés Cipriano Piccolpasso: *Li tre libri dell'arte del vasaio* (1556-1559) ahol 7 féle összetételét adja meg majolikához. Vanaccio Biringuccio: *Pirotechnia* (1540) szintén említi az ólom-antimon sárgát kerámiákhoz, üveghez, zománchoz használt pigmentként.)

Utólagosan interpretálva az irodalmi adatokat, és összevetve azzal, hogy a reneszánsz idején mennyire nagy zavar volt az ólom összetevőjű sárgák körül, (Régebbi irodalmakban keverik a nápolyi sárgát, (ólom-antimonátot), a giallorinó, (ólom-ón sárgával), és a masszikottal, (ólom-oxiddal) is). A korábban ólom-ón sárgának tartott pigmentek közül bizonyára sok valójában nápolyi sárga, melyek kiigazítása Jacobi (1941) kutatásaival kezdődik el.

¹⁰⁵ Megjegyezném, hogy ha a sárga pigmentekről egyre több vizsgálati eredmény áll majd rendelkezésünkre, és egyre jobban körvonalazódik a használatuk kiterjedése, mind időben, mind térben, egyre jobban lehetnek kor, illetve esetleg mesterek, vagy körük meghatározására is használhatók. Másrészt ezeknek a pigmenteknek a pontos összetételét csak komolyabb műszeres analízissel lehetséges meghatározni, érdemes a **hamisítványok kiszűrésénél** is figyelni rá, mivel emiatt a hamisítók is könnyebben lebukhatnak.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹⁰⁶

Az ólom-antimon-oxid nagyrészt az ásványi *bindheimit* szintetikus változata. Fakó sárga szemcsék magas törésmutatóval. Mivel a szemcsék nagyon aprók és a törésmutatójuk magas, sokszor szinte opaknak látszanak, de nagyobb nagyításnál látható a fakó sárga színük. A szemcsék a kerekdedtől vagy a pamacs szerű formától a szögletesebb, szabálytalan kristályokig váltakozhatnak.

Polarizációs tulajdonságok: Szabályos kristályrendszerű, ezért izotróp, de a szemcsék erős belső visszaverése miatt, a szemcsék határa világít, és fényes sárgának jelenik meg keresztezett polarizátorral is.

(1000x nagyításnál hullámzó kioltás figyelhető meg az érzékeny ibolya kompenzátor betolásával.)

Sokszor más kettőtörő szemcséket is látni a mintákban, amelyek lehetnek különböző kiindulási anyagok maradékai, vagy az előállítás során kialakult *ólom-, antimon-oxidok, kloridok, oxi-kloridok*. Ezek megkülönböztethetők az *ólom-antimonáttól*, mert kettőtörők. (Megjegyzendő, hogy a gyakorlatban a sárga pigmenteket nehéz megkülönböztetni.)

(A mintákban lehet nyomokban a *rosiait* típusból is, ami viszont szabályosabb, szebben fejlett kristály, léces formájú, sárga átmenő fényben, és keresztezett polarizátorral pedig magas negyed-rendű interferencia színeket mutat.

Egyes mintákban még szabad antimon-oxidok is lehetnek (*sénarmontit*), ami szintén kettőtörő lapocskánként jelenik meg. A nápolyi sárgát elég nehezen lehet megkülönböztetni az *ólom-ón II.* típusú sárgától, de az abban lévő szabad ón-(IV)-oxidok alátámaszthatják hogy az *ólom-ón sárga.*)

A szakirodalom és minták vizsgálata alapján elmondható, hogy mivel az összetevők változatossága miatt nagyon sokféle változat lehet, azokban is többféle fázis lehet jelen egyszerre, amelyek eleve nehezen azonosíthatóak mikroszkópos úton, másrészt a műtárgyról származó mintákban más adalékanyagok, vagy szennyeződések is lehetnek, célszerű mindenképp műszeres vizsgálatokat is végezni a pontos azonosításhoz.¹⁰⁷

¹⁰⁶ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Bomford, és Roy, A. *Canaletto's "Venice: The Feastday of S. Roch"*, National Gallery Technical Bulletin, 6, 1982, s. 40-43 o.

Wainwright I.N.M.-Taylor J.M.-Harley R.D.: Lead Antimonate Yellow, *Artists Pigments* szerk: Feller R.L. (Cambridge 1986) 219-254o.

Gettens J.R.-Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 133o.

Kühn H.: *Farbmaterialien, Reclams- Handbuch der künstlerischen Techniken* (Stuttgart, 1985) 27o.

¹⁰⁷ ^{pc} A régebbi receptek alapján elkészített pigmentekben többféle fázis keveréke van.

Roy and Berrie (1998) szerint a nagyrésze tiszta sárga, melegebb tónusú, mint az ólom-ón sárga. A szemcseméret 10-40 µm. A szemcsekaraktere nagyon hasonló az *ólom-ón-II* típusúval.

- A **történelmi receptek alapján elkészített verziók 3 fázist** tartalmaznak.

1 fázis: színtelen, áttetsző, vagy átlátszó kristály, hipidiomorf vagy szabályosabb kristály, szögletes, de lehet szabálytalan, szögletes töredezett is. A szemcsék felszíne domború, sávozott. Polarizációs tul: magas elsőrendű interferencia színeket mutat, egyenes teljes kioltása van, gyors meghosszabbításúak.

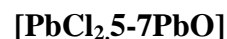
2 fázis: gyengén áttetsző vagy opak, alacsonyabb a törésmutatója, mint az előzőé. Szabálytalan darabos, durva, érdes szemcsefelülettel. Polarizációs tul: erős szürkés-sárga belső visszaverése van, ami nagyon kimaszkolja a közepes interferencia színeket. Polikristályosak a szemcsék, ezért teljes kioltás nem látszik.

3. fázis: ritkább, sötétebb sárga áttetsző szemcsék, szögletes, üvegszerű szilánkos megjelenés. Polarizációs tul: izotróp, de gyengén sárga belső visszaverése van.

- Az **ólom-antimon-cink pigmentek** ennél még komplexebbek, összetettebbek, **legalább 5 fázissal**. A legtisztább változatban sok a gyengén áttetsző, piszkos szürkés-sárga szemcsék közepes törésmutatóval. A szemcsék nagyon szabálytalanok, morzsaszerű aggregátumokban és némelyik külön álló szemcsében finom arany-sárga zárványok. A szemcseméret változó, durvától a nagyon finomig terjed. Polarizációs tul: A legtöbb szemcse izotróp, de néhány gyenge elsőrendű szürkés interferencia színeket mutat, de ezt nagyrészt a belső visszaverés kimaszkolja. A szemcséknek erős a szürkés sárga belső visszaverése.

Törésmutató: $n = 2.01-2.28$,	Kristályrendszer: szabályos (izotróp)
Infravörös: Átengedi a sugarakat, világosan jelenik meg (közeli infrában (800-1200nm) magas a visszaverése)	
Lumineszcens tulajdonságok: a felfestett minta sötéten jelent meg, kivéve ha a kötőanyag erősen lumineszkál, de a szakirodalom szerint gyengén, kékes fehéres színben lumineszkál (365nm-nél), és sárgásan kékes-lila sugárzásban.	
Kémiai analitikai módszerek: Vízben, híg lúgos oldatokban (5% Na_2CO_3) oldhatatlan, kissé oldható 3N HCl-ban (ólom-klorid képződik), és 4N NaOH-ban, oldható koncentrált HNO_3 -ban (antimon-oxid maradékot hagy) és H_2SO_4 -ben, <i>Jodid és kromát teszt ólomra, Rodamin B teszt antimonra.</i>	
Műszeres azonosítás: XRD: jól meghatározható, IS: <i>Ólom-ón-, króm-, kadmium- és króm-titán sárgától jól elkülöníthető.</i> XRF: roncsolásmentes vizsgálat, de a felszínen kell lennie a pigmentnek. SEM / EPBM: szemcse és keresztmetszet-csiszolatban is meghatározható. XR: A sugárzás elnyelése hasonló az <i>ólomfehérehez</i> , de jobban átengedi a sugárzást az <i>ólom-ón sárgánál</i> . MS: ólom izotóp arány meghatározás. (Ez inkább az ókori tárgyak és az ólom lelőhelyek meghatározására jó, ami a vizsgálati eredmények összevetéséből alakult ki.)	

Turner sárga (ólom-oxi-klorid)



Turner sárga vagy Patent sárga néven ismert leginkább. (A Merimée sárga¹⁰⁸ keverék pigment) Az ólom-klorid-oxid (vagy ólom-oxi-klorid) a citromsárgától fakó kénsárgáig előfordul, az ólom-oxid összetevőtől függően.

James Turner szabadalma volt 1781-ben, ami szerint keverni és hevíteni kell ólom-oxidot és nátrium-kloridot. (Scheele pár évvel azelőtt, hogy felfedezte volna a scheele zöldet, felfedezte a nátrium összetevő készítése közben az ólom-oxi-kloridot mint mellékterméket, és publikálta 1775-ben az ólom-oxi-klorid sárga pigmentet, de nem folytatta a fejlesztését.)

Angliában a források szerint kedvelt volt, víz és olajfestékben is, annak ellenére, hogy vízfestékben napfényre elfeketedett.

Mikroszkóposan gyakorlattal azonosítható, (besorolása:3) mert a szemcsék nagyobbak és jól hasadnak, de műszeres analízis szükséges a pontos összetevők meghatározásához.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹⁰⁹

Átmenő fényben áttetsző citromsárga. A mintában egészen nagyszemcsés 10-20 μm szemcseméretetek is lehetnek, de apróbb szemcsés változat is előfordulhat. A kristályok töredezett, szögletes formájúak, a megjelenést erősen meghatározza az ásvány tökéletes hasadása. A szemcsék felülete sávozott, megmutatva a hasadási éleket. A szemcsék párhuzamosan hasadnak, lépcsős felszint mutatva. Inkább kötegesnek, szálasanak is tűnhet, a felszín apró rovátkái miatt. Gyakran kagylósan is törik. Sárgás és fakó sárga színben pleokroós.

Polarizációs tulajdonságok: magas kettőtörést mutat, harmadrendű interferencia színekkel. Bizonyos szemcsék első- és másodrendű interferencia színekkel, ezek **rendellenes kék** színeket is produkálnak, és feltűnő rendellenes **lila** színek is előfordulnak az erősen kettőtörő szemcsék között, ez főleg a finom és közepes szemcséken látszik. Egyenes a kioltása, és teljes. A szemcsék meghosszabbítása gyors.

Törésmutató: nincs megadva pontosan, de magas $n > 2$ ¹¹⁰

Kristályrendszere: rombos₁₁₁

Infravörös: nincs adat

Lumineszcens: UV-ban a szemcsék gyenge zöldes fluoreszcenciát mutatnak, de sajnos nincs felfestett minta, ennek megjelenését nem ellenőriztem.

Kémiai analitikai módszer: nincs adat

Műszeres azonosítás:

XRD biztosan azonosítható, esetleg ha több fázis is van benne. Elemanalízissel (EDS,XRF) az ólom és a klór egy szemcsében kimutatva igazolhatja a jelenlétét.

¹⁰⁸ A Merimée sárga ólom-antimon-oxid és ólom-klorid-oxid keveréke. (Gyakran összetévesztik a nápolyi sárgával.)

¹⁰⁹ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Harley R.D.: Artists' Pigments c. 1600-1835 (London 1970) 99-100o.
Webmineral: <http://webmineral.com/AtoZ/IndexM.shtml>

¹¹⁰ a legközelebbi összetételben az ásványi *Chubutit* (Lorettoit) $\text{Pb}_7\text{O}_6\text{Cl}_2$, rombos, törésmutatója > 2.2 , illetve a ásványi *Mendipite*, $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ van, annak: $a=2.24$, $b=2.27$, $g=2.31$, (rombos). Sajó István közlése és Pigment Compendium (2004)

¹¹¹ Sajó István közlése (2007)

Mozaik arany (ón-szulfid)

[SnS₂]

A *mozaik arany* a ón-(IV)-szulfid, kristályszerkezetileg a *berndtittel* egyeznek azok a fajták, amelyeket pigmentként vizsgáltak. Feltehető, hogy a kínaiak már korán ismerték, az első említés isz. 300 körüli. Az arany helyettesítésére használták. Feltehetően a 13. században már Európában is használták, a 14-15. századi kéziratokban sok helyen emítik ("Purpurino" néven írtak róla), és illuminált, festett kéziratokon több helyen azonosították is.

Mikroszkóposan felismerhető, (besorolása: 4) csak az *auripigmenttel* lehetne összekeverni, de az kéttengelyű, és magasabb a törésmutatója. (bár ez alacsony törésmutatójú közegben nem jelentős különbség.) Mindkettő szemcséi elég nagyok, és általában felfekszenek a tárgylemezre, ezért a tengelyképet meg lehet állapítani.

Mikroszkópos tulajdonságok: ¹¹² Átmenő fényben átlátszó, erős sárga színe van, szabálytalan lapocskákból áll, kevés szépen fejlett hexagonális kristály is lehet benne. A szemcsék felülete töredezett, repedezett, karcos, kissé egyenetlen. Néhány szemcsén gyengén láthatók a koncentrikus növekedési zónák. Nagy és közepes méretűek a szemcsék. Megfigyelhető gyenge pleokroizmus.	
Polarizációs tulajdonságai: Mérsékelt a kettőtörése, néhány szemcse izotrópnak is tűnhet. Alacsony első rendű interferencia színe van, de a saját színe kimaszkolja. Néhány szemcse lemezesen ikres. A kioltása rendellenes, hullámzó (seprős), és gyors meghosszabbítású.	
Visszavert fényben az aranyhoz képest fakó, bronzosabb színű, és a lemezes szemcsék jól láthatóak.	
Törésmutató: n ₀ =1.93 n _e = 1.705	Kristályrendszere: trigonális (egytengelyű) optikai jellege:(-)
Infravörös: nincs adat	
Lumineszcens tulajdonságai: nincs adat	
Kémiai analitikai módszerek: Ellenáll savaknak, de oldható nátrium-hidroxidban és királyvízben. Óntesztek.	
Műszeres azonosítás: Elemanalízis (EDS, XRF), vagy XRD	

¹¹²Bognár László Dr.: Ásványnévtár, *ELTE Eötvös Kiadó*, 2007, <http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b10122/ch01s16.html?highlight>
Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Gettens J.R.-Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 132o.
Hans E: Musivgold, rekonstruktion eines historischen pigments, *Restauro* 2005/6 420-425
Kázmér Miklós, közreműk. Lóczy Dénes: Angol-magyar geológiai szótár - English-Hungarian Geological Dictionary, *ELTE Eötvös*, 1995, <http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>

Kobalt sárgák (kálium-kobalt-nitrit vagy kálium-nátrium-hexanitro-kobalt)



Az *Aureolin*, vagy *kobalt sárga* elnevezést általában a káliummal vagy nátriummal helyettesített kálium-kobalt-nitrite használják.

1831-ben találták fel, 1851-ben vezették be, a 19. század vége felé igen népszerű volt, ma már nem nagyon használják, esetleg akvarellben, mert léteznek más, sokkal olcsóbb, jó minőségű sárga pigmentek is.

Mikroszkóposan egészen jól azonosítható, ha nincsenek a szemcsék túl kicsire örölve, összetörve. (besorolás4/2) Több nagyon jellegzetes karakterű változata ismert, az egyik a dentrikus, ágszerű, vagy tollszerű aggregátumokat alkotó változat, másik az izometrikusan, szabályosan kristályosodott sokszögös változata.

Természetesen a pontos kémiai összetétel meghatározása műszeres vizsgálatot igényel. Az XRD-vel a fő összetevőt, az elemanalízissel (AES, IS) a kobaltot és alkáli fémeket lehet azonosítani, a két vizsgálattal együtt elkülöníthető a trikálium a dikálium-nátrium-kobalt-nitrittől.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹¹³

Többféle megjelenése lehet, ez függ az előállítás módjától. Ha nem túl apróra öröltek a szemcsék, akkor ezek közt sokszor nagyon karakteres szemcseformákat találni:

A szemcsék áttetsző sárgák átmenő fényben, olykor rombusz, vagy gyémánt formájúak, négy háromszögű lapocskával határolva, vagy ágrajzolatúak (dentrikus), ami további közvetlen bizonyítéka a *kobalt sárgának*.

Főleg finom szemcsés, bakteroid vagy kerekded formájúak, gyakrabban aggregátumokat alkot. A durvább szemcsések rombikusak és rozettaszerűen helyezkedő négyes rombosok. Emellett négyszögletes, nyolcszögletes formái is lehetnek. A szemcsék felszíne gömbölyded sima lehet.

Ha a jól felismerhető közepes méretű dentrikus, tollszerű megjelenésű, vagy sugarasan elhelyezkedő aggregátumokat alkot, az azonnal felismerhetővé teszi.

Törésmutató: n= 1.72-1.76

Kristályrendszer: szabályos (izotróp)

Infravörös tulajdonságai: Átereszt az infravörös sugárzást, és visszaveri, világosan jelenik meg.

Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál, de az olaj kötőanyag lumineszcenciája átvilágítja, barnás sárga színben jelenik meg.

Kémiai analitikai módszerek:

Kissé oldható vízben, alkoholban, éterben, szén-diszulfidban. (25°C-on alkoholban egy tizede az oldhatósága, mint vízben). Forró vízben bomlik, miközben nitrogén-oxid gáz fejlődik, és lúgos rózsaszín oldat keletkezik. Hidrogén-szulfidnak ellenáll, de az ammónium- és nátrium-szulfid azonnal bontja, fekete maradékanyagot hagy maga után. Koncentrált salétromsav és híg lúgok is bontják, az utóbbiaktól sötét maradék képződik. Ha híg salétromsavval, vagy sósavval melegítik, rózsaszínű oldat keletkezik. Ha a mintát bóraxsal hevítik platinalemezen, kék üvegyöngy képződik. *Kobalt azonosítása:* - α -nitroso- β -naphtol, vagy rubeán savval

Műszeres azonosítás

XRD, IS: pozitív, AES: kobalt, kálium, nátrium azonosítása

¹¹³Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)
Cornman M.: Cobalt Yellow (Aureolin), *Artists' Pigments* szerk:Feller R.L. (Cambridge 1986) 37-46o.
Kühn H.: *Farbmaterialien, Reclams-Handbuch der künstlerischen Techniken* (Stuttgart, 1984) 29o.
Gettens R. J.-Stout L. G.: *Painting Materials* (New York 1942) 109-110 o.
Bazzi M.: *The Artists' Methods and Materials* (London, 1960) 45o.

Kadmium-sárgák (kadmium-szulfidok)

[CdS vagy CdS [(Cd, Zn)S],

Számos kémiai és fizikai változatot fejlesztettek még ki, a világos sárgától a közép narancsig terjedő árnyalatban. A kadmium sárga elnevezést is gyűjtőfogalomnak vehetjük. Több sárga típus létezik:

1) *tiszta változat*. Ez lehet világos sárga tiszta CdS,

2) *szilárd oldatokban*, hozzáadott cink oldattal: CdS [(Cd, Zn)S],

(szilárd oldatban változatok még a: sötét narancs vagy vörös, szulfo-szelenid [Cd(S, Se)], és kadmium-higany vörösek, [(Cd, Hg)S], de ezeket *kadmium vörös* elnevezés alatt szerepelnek)

3) a *lithoponos változat*, amit *kadmium-szulfid és bárium-szulfát* (BaSO₄) együttes kicsapásával állítanak elő.

A *természetes kadmium-szulfid* a *greenockit* és a *hawleyit*. Egyes források szerint ezeket is használták pigmentként, de nincs rá bizonyíték.¹¹⁴

Stromeyer fedezte fel 1818-ban, de a kereskedelemben az 1840-es évek közepén jelent meg. Először egy középsárga árnyalata létezett, a világosabb árnyalathoz *ólomfehéret* kevertek, vagy esetenként *cinkfehéret*. Az ára miatt 1917-ig csak kevesen használták, de később már sokkal nagyobb mennyiségben állították elő, és közkedvelté vált. Az előállítási módok gyorsan fejlődtek, ami tartós, jó minőségű, sokféle árnyalatú, és olcsóbb pigmentet eredményezett. 1921-ben (USA) szabadalmaztatták a *lithoponos* (5% bárium-szulfáttal) változatot. Ma is az egyik legfontosabb pigment. (Emellett az üveg (pl.: jelzőlámpa vörös üvege), a műanyag, a kozmetikai és a kerámia iparban is általánosan használják.)

A kadmium pigmentek egyértelmű meghatározása igen nehéz feladat, mert rengeteg fajtájuk létezik. Általánosan a CdS, Cd_xZn_{1-x}S, CdS_xSe_{1-x}, Cd_xHg_{1-x}S, BaSO₄, és talán ZnO jelenlétének, illetve hiányának tisztázása a feladat.

A mikroszkópos vizsgálattal és mikrokémiai tesztekkel esetleg megállapítható, hogy kadmium-szulfid/szulfo-szelenid) van-e a mintában. A nátrium-azid-jodid tesz érzékeny kénre, de nem állapítható meg a cink összetevőről semmi speciális információ, a bárium mennyisége és ezek kémiai kapcsolata. Emellett a kémiai analízis roncsolásos, és nagymennyiségű mintát igényel. A pontos meghatározáshoz XRD, XRF, AES szükséges, attól függően, mekkora minta áll a rendelkezésünkre, de a pontos kiértékelés tapasztalt szakértőt igényel. Az XRD-hoz 3-4x akkora minta kell, mint az AES-hoz, illetve a korai amorf változatok vizsgálatára az XRD természetesen nem alkalmas. Az AES viszont nem alkalmas annak a megállapítására, hogy a kimutatott elemek milyen kapcsolatban vannak.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹¹⁵

A szintetikus típusokat nem lehet megkülönböztetni, *greenockit* és a *hawleyit* együtt is lehet, mert a *greenockit* pörkölésével állítják elő a *hawleyit*et.

Átmenő fényben nagyon finom szemcsés 1 μm, vagy kisebb, de a modern változatok szemcsemérete 0.1-3-4 μm is lehet, és általában elég egyenletes szemcseméreteloszlással. A világosabb fajták általában kisebb szemcseméretűek. A régebbi fajták 0,1-1 μm közöttiek, de a modern változatok még finomabb, szubmikrométeres méretűek. A szemcseforma a méret miatt igazán meghatározhatatlan, kerekded bakteroid formák, igazán csak SEM-al vizsgálható. A ritkább

¹¹⁴ *Természetes kadmium-szulfid: greenockit*, a szemcséi rideg, konkáv törésfelülettel narancs, vagy téglaszínű csíkozással, sárga, vagy narancsos viaszos fényű szemcsék. Optikailag egytengelyű, pozitív vöröstől a kékeszöldig, negatív a spektrum többi részén. Gyengén pleokroós. ε = 2.529, ω = 2.506.

A másik változata a *hawleyit*, ami szabályos rendszerbe tartozik. A törésmutatója 2 alatti.

A két ásvány kémiai és fizikailag hasonló a mesterséges változathoz.

¹¹⁵ Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Fiedler I.-Bayard M.: Cadmium Yellows, Oranges and Reds, Artists' Pigments Vol./1 szerk: Feller R.L.(Cambridge 1986) 63-108o.

Gettens R.J.-Stout L.G.: Painting Materials (New York 1942) 101-102o.

Harley R.D.: Artists' Pigments c. 1600-1835 (London 1970) 95-96o.

durvább szemcsés fajták szögletesek. A hexagonális a legáltalánosabb. A száraz eljárással készült pigmentek, (szublimációval előállítottak), lehetnek szálalakúak, tűsek, hasábosak és ikreszek. Pszeudo szferolitikusakat is megfigyeltek (összeolvadt aggregátumokat, melyekben a szemcséknek nincs specifikus irányultsága, de rozettaszerűek) és igazi szferolitikus formákat is. A szemcsék áttetszőek, de erősen színezettek, és ez mintánként az egészen zöldes árnyalattól a narancsos sárgáig változhat, az árnyalat a szemcsemérettől is függ. A szemcséken a pleokroizmus nem látható, de a kadmium-szulfid gyengén pleokroos.

Polarizációs tulajdonságai: Keresztezett polarizátornál **feltűnően erős sárga színben jelenik meg**, a nagyon erős belső visszaverése miatt, ettől világítanak annyira a szemcsék. Csak a szemcsék széle látszana, de annyira picik, hogy ez csak nagyobb nagyításnál látszik. A kettőtörése mérsékelt de teljesen kitakart a saját színével. A finoman kristályos szemcsék pislognak, ahogy a tárgyasztal forog, de az egyes szemcsék kioltás változó. Az aggregátumokon gyenge kioltás talán látható.

A *kadmium-litophonok*, (a bárium-szulfáttal kicsapatott kadmium-szulfidok) mikroszkoposan nehezen meghatározhatóak, hasonló megjelenésűek. (A *bárium-szulfát* rombusz, ($n= 1.637, 1.638,$ és 1.649) de a kicsi szemcseméret és alacsony törésmutató miatt a kadmium eltakarja. (Savval eltávolítható a kadmium).

A *mesterséges hawleyit* típus nagyon finom szemcsés, ugyanaz mint a *greenockit*, de keresztezett polarizátornál izotrópnak látszik, nem látható belső visszaverés, vagy nagyon gyenge.

A korai változatokban lehet kadmium-karbonát (otavite) amitől fakóbb árnyalata volt.

Amorf fajta kadmium szulfid szintén létezik, ezek izotrópok.

Szferolitikok: vannak köztük nagyobb méretűek, ezek elsőrendű fehér színnel mutatnak kettőtörést, de a sárga abszorpciós szín gyakran eltakarja. Az elsőrendű vörös segédlemezzel vörös és kék színt mutat (A nem igazi szferolit variációk nem).

(A *szulfo-szelenidek* és *higany-kadmium* pigmentek is hasonló megjelenésűek, csak színben a vörös felé tolódnak.)

Törésmutató:

greenockit: $\epsilon = 2.506, \omega = 2.529.$

hawleyit : $n > 2.0,$

Kristályrendszer:

greenockit: hexagonális egytengelyű (-)

hawleyit: szabályos, van amorf típus is

Infravörös: Átereszi az infravörös sugárzást.

Lumineszcens tulajdonságok: Vöröses színben lumineszkál, olaj kötőanyaggal sárgásan. Fluoreszkálhat, de ez fajtánként változhat, és vannak olyan típusok melyek egyáltalán nem. A kibocsátás csúcsa a vörösből van.

Kémiai analitikai módszerek: Azok a sárga és narancs pigmentek, amelyek feltételezhetően kadmium alapúak, vagy tiszta *kadmium-szulfidot*, vagy *cinkkel* módosított *kadmium-szulfidot*, *kadmium-szulfoszelenidet*, ezek *litophonos változatait*, vagy *kadmium-higany-szulfidot* tartalmaznak. A legegyszerűbben a kör leszűkítésére szulfid és kadmium teszteket végezhetünk. A lithopon kémiai kimutatása problémás lehet, habár egyszerű bevezető teszt lehet, hogy feloldjuk cc. sósavban, majd bepároljuk, és újra híg sósavval feloldjuk. Az a csapadék, amelyik oldhatatlan híg savakban, arra érdemes bárium-szulfát tesztet végrehajtani. A bárium azonosítható mikrokémiai módszerekkel, (esetleg nátrium-rodizonáttal kimutathatjuk a bárium-iont, ld. *baritfehér*). Tesztek: *Nátrium-azid-jodid teszt kénre, szulfát teszt szulfidra, kálium-higany-tiocianát reakció, di-p-nitrofenil-karbazid reakció, kadmium-klorid kialakulása, reakció oxál savval.*

Műszeres azonosítás: XRD: A minták diffrakciós képe nagyon eltérő lehet, az éles, határozott képtől a majdnem amorf, változatok gyenge képéig. Megkülönböztethetőek a különböző kristályszerkezetű fajták (hexagonális, szabályos), a cink-kadmium-szulfidok, a keverékek (bárium-szulfidos) stb. Ezüst és réz összetevők megnehezítik a kiértékelést az átfedések miatt.

IS: Információkat ad a fém-szulfid kötésekről, de a különböző fajtákat nehezen lehet megkülönböztetni ezzel a módszerrel, (és nem elég a biztos azonosításhoz).

AES: A fő (Cd, Zn, Ba) és más elemek (Al, Mg Ca, Si, B, stb.) azonosítása.

NAA: szintén elemek azonosítása, de szennyező, vagy más anyagok jelenléte nagyon megnehezíti a kiértékelést. XRF: azonosítható a kadmium, kén, cink, bárium, titán, alumínium.

Krómát tartalmú sárgák csoportja:

Nicolas Louis Vauquelin 1797-ben hozzájutott vörös ólomérc¹¹⁶ mintákhoz. Sósav hatására sikerült előállítani a krómoxidot (CrO_3). Egy évvel később, az előállított krómoxidból, szénkemencében hevítve sikerült kinyerni a krómot. Az 1800-as évek folyamán a króm nagy részét a pigment gyártás és a bőripar használta.¹¹⁷

A 19. század elején *Berthollet* és *Vauquelin* mutatta be azokat a vegyületeket, amelyeket pigmentként lehet alkalmazni. Az elterjedésüknek csak az szabott határt, hogy a krómot a ritka *kromit* (FeCr_2O_4) ásványból nyerték.

A *kromátok* előállítása nagyrészt fém sók (általában klorid, nitrát, acetát) oldatok alkali-kromát oldatokhoz (általában nátrium- vagy kálium) adagolásával történik. A pigmentként használt kromátok: az ólom-, cink-, kalcium-, bárium-, stroncium-kromát.

A króm neve az ógörög: **chroma** szóból ered, ami színt, színességet jelent. A króm elem azért kapta ezt az elnevezést, mert vegyületei különböző színűek.

Krómsárga: (ólom-kromát): Ólom-kromát, *krokoit* típus PbCrO_4
Ólom-kromát-szulfát $\text{PbCrO}_4 \cdot x \text{PbSO}_4$

Cink sárga (cink-kálium-kromát komplex): Cink-kromát hidroxid $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$
Cink-kálium-kromát-hidrát $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Stroncium sárga: Stroncium-kromát SrCrO_4

Barit sárga: Bárium-kromát BaCr_2O_4

Kalcium-kromát sárga: CaCrO_4 , bázikus, hidrat vagy hidroxid-hidrát

¹¹⁶ Johann Gottlob Lehmann, 1761. július 26-án felfedezett az Ural hegységben egy vöröses narancssárga ásványt, amit elnevezett *szibériai vörös ólomnak*. A tévesen meghatározott ásvány, mint ólom, vas és szelén vegyülete, tulajdonképpen vörös ólomérc (krokoit vagy kallochrom) és ólom-kromátot (PbCrO_4) tartalmaz. (<http://hu.wikipedia.org/wiki/Kr%C3%B3m>)

¹¹⁷ <http://hu.wikipedia.org/wiki/Kr%C3%B3m>

Krómsárgák: (ólom-kromát, és ólom-kromát-szulfát)

Ólom-kromát, krokoit típus [PbCrO₄]

Ólom-kromát-szulfát [PbCrO₄ · x PbSO₄]

A sárga és sárgás narancs pigmenteket, amelyeket *króm sárgának* neveznek, általában PbCrO₄-nek adják meg.

A *bázikus ólom-kromátok* (ólom-(IV)-kromát-oxid), PbCrO₄·PbO képlettel a narancs és vörös árnyalatúak.

A világosabb, hidegebb árnyalatok együtt kicsapva szilárd oldatban: *ólom-szulfáttal*, (karbonáttal, vagy foszfáttal), ezeket *ólom-kromát-szulfátok* néven említik, PbCrO₄·PbSO₄ képlettel.¹¹⁸

Az *ólom-kromát-molibdát* pigmentek PbCrO₄·PbMoO₄·PbSO₄, melyek *molibdát narancs és vörös* néven is ismertek a melegebb árnyaltatúak, szintén ebbe a csoportba tartoznak.

(Az *ólom-kromát*, megtalálható a természetben is, a ritka *krokoit* ásványként, de nem valószínű, hogy pigmentként alkalmazták.)

A *krómsárga* színét a kémiai összetevők, a kristályszerkezet, a szemcseforma és a szemcseméret befolyásolja.

Az *ólom-kromát pigment* megjelenése 1804-1809 közé tehető, vízfestékként, olajfestékként a 19. század második negyedében terjedt el. Eleinte nem volt olcsó, gyakran töltőanyaggal keverték. A 20. században leginkább az autópályák felfestéshez, és a híres sárga taxik színéhez használták. (Amikor kiderült, hogy nem tartós, a *kadmium sárgák* kezdtek kiszorítani a piacról, de az 50-60-as években kifejlesztettek egy fényálló fajtát, ami jelentős szerepet játszott a művész pigmentek között is.) Hamarosan megjelent a *porosz kékekkel* kevert változata, *cinóberzöld*, majd *krómzöld* néven, ma már inkább *ftalocianin kékekkel* keverve, *monokróm zöld* néven forgalmazzák.

Mikroszkóppal az apró szemcseméret miatt nehezen azonosítható, esetleg nagyobb nagyításmnál (1000x) a tús kristályok felismerhetőek, de az egyes fajtákat csak műszeresen lehet megkülönböztetni. (besorolás:2) A legjobb módszer az XRD a különböző kristályszerkezetek azonosítása miatt, mivel eltér a kromát pigmentek XRD képe, és sok esetben kis mintából is azonosíthatóak a speciális összetevők. A *primrose* (1) és *világos sárga* (2) típusokat nehéz megkülönböztetni a hasonló XRD kép miatt. IS-sel a szulfátok azonosítása segítheti a részletesebb meghatározást.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹¹⁹

A modern változatok 1µm körüli egyenletes szemcseméretű, finom szemcséket vagy kissé nagyobb, hasáb alakú szemcséket tartalmaznak. A túl kicsi szemcsék miatt a kristályos szerkezet nem mindig vizsgálható optikai mikroszkóppal. A különböző előállítási módszerekkel előállított változatok között is lehetnek különbségek.

Átmenő fényben a **krokoit típusú ólom-kromát**, tús és léces kristályok, áttetszők, erős

¹¹⁸ Három típusába szokták sorolni:

1) '*primrose*', minimum 50% PbCrO₄ (Zöld keverékekben ez a leggyakoribb.)

2) *citromsárga, világos sárga*, minimum 65% PbCrO₄

3) *középsárga*, minimum 87% PbCrO₄ (Ez a legjobb minőségű is)

Általában a maradék összetevő az *ólom-szulfát*, amellelt sokszor töltő, vagy térfogatnövelő anyagot is tartalmaz, mint pl. *kalcium-karbonátot, álcium-szulfátot, bárium-szulfátot* stb.

¹¹⁹ Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84o.

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Kühn H.-Curran M.: *Chrom Yellow and Other Chromate Pigments*, Artists' Pigments szerk: Feller R.L. (Cambridge 1986) 187-218o.

Gettens R.J.- Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 106 o.

sárgák, és pleokroószak sárga-arany sárga színekben (de ez a nagyon apró szemcséken nem látható.) A kristályok felszíne sima, vagy sávozott, a hossz tengelyre ferde szögben, amitől domborúnak is látszhat. A szemcseméret nagyon finom, és egységes méretű. Lehet kerekded formájú is. Mérések szerint: 0,3-0,5 μm keverve 0,8-2 μm hosszabbodott szemcsékkel, ezek aránya mintánként nagyon eltérő lehet, de volt olyan minta, ami 0,05-0,6 μm méterese volt és ezek lekerekített romboéderes aggregátumokat alkottak.

Polarizációs tulajdonság:

Erősen kettőtörő. Harmad- és negyedrendű interferencia színekkel, de a saját szín nagyon kimaszkolja. Szürkés, élénk sárgás és az aggregátumok fakó narancsos színeket mutatnak. A mérsékelt sárga belső visszaverés is szerepet játszik. Ferde kioltása van és a tús szemcsék meghosszabbítása lassú.

Sokféle töltőanyag lehet benne, *bárium-szulfát, kalcium-szulfát, kaolinit, diatoma*, és keverve is lehet az *ólom-kromát*, pl a *kromát-oxidokkal, és stroncium-kromáttal* is.

Az **ólom-kromát(VI)-szulfát:** szilárd oldata az ólom-kromát(VI) és az ólom (II)szulfátnak.

Az ólom-kromát-szulfát ami 30-35% több PbCrO_4 , az *monoklin*, mint a tiszta ólom kromát(IV). Ha az ólom kromát koncentráció 10% alatt van, akkor a kristályosodás *rombikus*, mint az ólom-(II)-szulfát.

A szilárd oldat optikai tulajdonságai átmenetiek lesznek a két összetevő tulajdonságai között. Az **ólom(II)szulfát:** átlátszó, színtelen, hipidiomorf, kerekded, és sokszögletes, egyenlő kiterjedésű, kerekded szögletes, vagy hosszúkás szemcsés is lehet. A szemcsék felszíne sima, domború és tiszta. Sok szemcse tartalmaz folyadék zárványokat. Közepes vagy finom szemcsés, egyenletes szemcsemérettel. Mérsékelt kettőtörő, elsőrendű és alacsony másodrendű interferencia színekkel, élénken jelennek meg. Kioltása teljes, a meghosszabbodott szemcsék kioltása egyenes, meghosszabbítása lassú.

Törésmutató: *krokoit* $\alpha = 2.31, \beta = 2.37, \gamma = 2.66,$
ólom-kromát+ólom-szulfát: $\alpha = 1.878-2.31,$
 $\beta = 1.883-2.37, \gamma = 1.895-2.66$

Krokoit: monoklin, kéttengelyű (+)
ólom-kromát+ólom-szulfát:
 (monoklin/rombos)

Infravörös: Átengedi az infravörös sugárzást.

Lumineszcens tulajdonság: Nem lumineszkál

Kémiai analitikai módszerek:

Lúgos körülmények között kromát ion alakul ki, és az oldat szalmasárga színű lesz. Sav hatására narancsos lesz a színe, amit részben a dikromát ionoknak köszönhet. **Sósavtól zöld oldat lesz**, a króm-kloridtól. Ha nagyobb minta áll a rendelkezésünkre, akkor ez utóbbi reakció elég gyors és egyszerű krómteszt lehet.

Hidrogén-szulfidra és fém-szulfidokra érzékeny, elfeketedik, ólom-szulfid kialakulása miatt.

Sav-bázis teszt: Forró sósavban *a tiszta ólom-kromát* teljesen feloldódik, a narancssárga oldatból tüszzerű, színtelen ólom-klorid kristályok válnak ki hűléskor. Forró nátronlúgban, a tiszta ólom-kromát feloldódik, az oldat színe sárga lesz. Tesztek: *Ezüst-nitrát teszt, kromát ionra*

Műszeres azonosítás

XRD: *A krómsárgát és cinksárgát* a mennyiségtől, illetve attól függően lehet pontosan meghatározni, hogy milyen más anyagokat tartalmaz még a minta. *Ólomfehér, kalcit és barit* jelenlétének a kisebb mennyiségű *krómsárga* nehezen azonosítható, mert az erősebb sávok eltakarják a sávjait. A szilícium-dioxiddal kezelt és a bevonatos pigmentek lényegében ugyanolyan képet adnak, mint a többi ólom-kromát. IS: azonosítható, a szilícium bevonat, szulfát is. XRF, AES, NAA: króm azonosítása, esetleg nyomelemek is kimutathatóak.

Cink sárga (két féle cink-kálium-kromát komplex)

1) Cink-kromát-hidroxid [$\text{ZnCrO}_4\text{Zn(OH)}_2$]¹²⁰

2) Cink-kálium-kromát-hidrát [$\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{ZnCrO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$]¹²¹

A régebbi cink sárgák lehetnek *cink-kálium-kromát-hidrátok*, mivel a *cink-kromát-hidroxidot* csak 1941-ben szabadalmaztatták. Régebbi pigmentekben eltérhet az összetevők a $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ aránya, ebből többfajta sárgát állítottak elő.

1800 körül a kromátok tanulmányozása során már előállították (*Vauquelin*), de pigmentként csak később jelent meg. 1850 előtt se kémiai, se technológiai enciklopédiák nem említették. Más adatok szerint 1825 (*Thomson*), 1829 (*Lampidus*), vagy 1847 (*Murdock*) a felfedezés dátuma. 1855 után készült festményeken már azonosították. Napjainkban is gyártják. Modern használatban leginkább fémek antikorróziós bevonata.

Az apró szemcseméret miatt (besorolása:1), biztosan csak XRD-vel azonosítható, vagy elemanalízissel a cink és króm együttes kimutatásával.

Mikroszkópos tulajdonságok¹²²

A *cink-kromát-hidroxid* fakó sárga, gyengén pleokroós. Viszonylag alacsony a törésmutatója. Finom szálak, gyakran kötegekbe rendeződve. A sávozott szemcsék felszíne is a szálak természetére utal. Kicsi a szemcsemérete (mikron körüli) és egyenletes.

Polarizációs tulajdonságok: Mérsékelt kettőtörő, de az interferencia szint erősen kimaszkolja a saját színt, ezért sárgás, vagy rendellenes szürke, kék színeket mutat. A szálak kioltása egyenes, keresztülsöpör az aggregátumokon. A szálak meghosszabbítása gyors.

A *cink-kálium-kromát-hidrát* áttetsző vagy átlátszó fakó sárga. Polikristályos és kerekded, szferolitos, vagy szubszferolitos csomókat alkot, amelyek zöldesebb sárgának látszanak. A szemcsék felülete egyenetlen, szabálytalan. Közepes a törésmutatója, finom vagy közepes szemcseméretű, (1 mikron körüli), de viszonylag egyenletes.

Polarizációs tulajdonságok: a polikristályos természete jobban kivehető, teljes kioltás nem látható. Erősen kettőtörő, negyedrangú és a feletti színeket mutat, de a saját színt kimaszkolja és rendellenes szürkés színeket is produkál.

Törésmutató: 1.84 és 1.90 de pontosan nem meghatározottak a törésmutatók, illetve a fajtáké nincs külön megadva.

Kristályrendszer:
monoklin

Infravörös: Nagyrészt áteresztja a sugárzást.

Lumineszcens tulajdonságai: Vizes kötőanyaggal sötétben jelenik meg, de az olaj kötőanyag lumineszcenciáját nem takarja el, egészen világosan, fehéren lumineszkál.

Kémiai analitikai módszerek: Savakban lúgokban könnyen oldódik. Ecetsavban gyorsan oldódik. *Krómsárgától* megkülönböztethető forró híg nátrium-hidroxiddal oldva, majd ecetsavat kell hozzáadni. Az ólom-kromáttal ellentétben a *cink-sárga* pigment nem csapódik ki. A 19. századi fajták kissé oldhatóak vízben, ezért nem ajánlották művészeti célokra őket. A modern bázikus fajtája még kevésbé oldható vízben. A kissé oldható pigmentből kromát ionok alakulnak ki, amelyek megátolják a vas és más fémek korrózióját. Az enyhén bázikus pigment semlegesíti a festékfilm savas összetevőit. Tesztek: cink és króm azonosítására (de komplikált tesztek).

Műszeres azonosítás: XRD: azonosítható, és az erős kép miatt az ólomfehér, barit vagy kalcit sem zavarhatja meg a kiértékelést. IS: tiszta pigment azonosítására alkalmas, de keverékek, főleg más kromátokkal megnehezítik a kiértékelést.

¹²⁰ *Colour Index* (1971) as and CI Pigment Yellow 36:1 (CI 77956),

¹²¹ CI Pigment Yellow 36 (CI 77955)

¹²² Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84o.

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Kühn H., Curran M.: *Chrome Yellow and Other Chromate Pigments, Artists' Pigments, Vol/1.* szerk.: Feller R.L. (Cambridge 1986) 187-218.o.

Stroncium sárga (stroncium-kromát)

[SrCrO₄]

A *stroncium-kromát*¹²³ fakó sárga, hasonló a *bárium-kromáthoz*, (ezzel keverve is gyakori). Van olyan forrás, ami csak úgy említi, mint más pigmentekhez adott anyag, és gyakori zöld keverékekben, pl. *porosz kéikkel, króm-oxiddal*. De maga a *stroncium-kromát* zöldes is lehet, ha kialakul benne a króm-oxid. Ma, mint korróziógátlót használják leginkább.

Nem tisztázott, mikor jelent meg pontosan, valószínűleg a többi kromáttal együtt fedezték fel a 19. sz. elején, a 20. században használták (például Matisse, Bonnard képein kimutatták).

Ha szemcsék között a tús formájú van többségben, esetleg felismerhető, (besorolás:3/1) illetve meleg vízben való oldódása alátámaszthatja, de pontos analízise inkább csak műszeresen lehetséges.

Mikroszkópos tulajdonságok¹²⁴

Pehely (rombos), vagy tű (monoklin) kristályokból áll, amelyek fakó sárgák átmenő fényben. A tús változata megkülönböztethető pigment, mert közepes vagy nagy szemcsés tús kristályai vannak, szétszórva kazalszerűen jelennek meg. (ha nincsenek összetörve a szemcsék) áttetsző fakó sárga színben. A szemcsék gyengén pleokroóssak.

Polarizációs tulajdonságok Erősen kettőtörő, negyedrangú, vagy magasabb interferencia színeket és fényes sárgákat mutat. Egyenes kioltása van, és a **meghosszabbítása lassú** (pozitív). Mérsékelt a belső visszaverése.

Törésmutató: α, β (vagy ω)=1.92, γ (vagy ϵ)= 2.01

Kristályrendszere: nincs adat

Infravörös: (változó) de részben átengedi az infrát

Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál

Kémiai analitikai módszerek:

Lúg hatására króm ion keletkezik, és oldhatatlan stroncium-hidrát. Híg savakban, ecetsavban is oldódik. Vízben is (jobban oldódik a *barit sárgánál* is), meleg vízben azonnal (emiatt vízfestékként nem is használható).

Műszeres azonosítás

XRD: biztosan azonosítható

¹²³ *Colour Index* as CI Pigment Yellow 32 (CI 77839)

¹²⁴ Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84o.

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens R.J.- Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 96.o.

hn H.-Curran M.: *Chrom Yellow and Other Chromate Pigments*, Artists' Pigments szerk: Feller R.L. (Cambridge 1986) 187-218o.

Barit sárga (bárium-kromát)



A *barium-kromát*, bárium-klorid oldat és kálium-kromát, vagy dikromáttal kicsapatva. Semleges oldatból fakó sárga, savas oldatból világos narancs pigment lesz.

Újabb források szerint (Burnstock 2003)¹²⁶ a *bárium-kromát* létezéshez szilárd oldatban a *krokoittal* (*ólom-kromát*), ahol a bárium és ólom atomok felcserélődhetnek.

Vauquelin 1809-ben írta le a bárium-kromát előállítását, de egy 1860-as forrás szerint (Gentile) még nem kapható. A kereskedelemben a 19. század vége felé kezd elterjedni. Emellett a *bárium-kálium-kromátot* az 1940-es években fejleszték ki, antikorróziós tulajdonságai miatt.¹²⁷

Mikroszkóposan nehezen azonosítható, (besorolás:1) amellet az egyes fajtái is nagyon eltérően jelennek meg, igazán csak műszeresen lehet meghatározni.

Mikroszkópos tulajdonságok:¹²⁸

Átmenő fényben fakó sárga áttetsző kristály, a szemcseméret mintánként nagyon eltérő lehet, a nagyon finomtól a korábbi változatok egészen durva szemcsézetéig. Ha kicsik, akkor kerekdednek látszanak, de a nagyobbak lehetnek meghosszabbodottak, lécesek. Szabálytalan aggregátumokban, polikristályos csomókban gyakori. Szemcsemérete a mikron alattitól az 5 mikronosig terjedhet. A szemcsék felszíne lehet sima, de más mintákon recés felületet is megfigyeltek.

Polarizációs tulajdonságok: gyengén kettőtörő, néhány szinte izotrópnak is tűnhet, vagy kékes-szürke rendellenes színeket mutat. Mérsékelt sárgás-szürke belső visszaverése is van, ami kimaszkolja az interferencia színeket, főleg az aggregátumokban. A kristályok meghosszabbítása lassú. A nagyobb szemcsék kettőtörése az érzékeny ibolya segédlemez segítségével jobban megfigyelhető.

A bárium lehet összetevője a *krokoit struktúrájának* is, *bárium-krokoitot* alkotva, és az optikai tulajdonságai inkább az ólom-kromát(IV)-re hasonlítanak, ezért lehet, hogy egyes mintákban erős kettőtörés figyelhető meg.

Törésmutató: $n_{\alpha\beta\gamma} = 1.94-1.98$, kettőtörő nincs pontos adat

Kristályrendszer: rombos (kéttengelyű)

Infravörös: Átengedi az infravörös sugárzást

Lumineszcens tulajdonságai: Nem lumineszkál, de nem takarja el a kötőanyag lumineszcenciáját.

Kémiai analitikai módszerek: Majdnem oldhatatlan vízben, de oldható lúgokban, és savakban is. Fényre érzékeny.

Műszeres azonosítás

XRD: pontos meghatározás, vagy elemanalízissel a bárium kimutatása a króm mellett.

¹²⁵ Bárium-kromátok közül a legvalószínűbb, hogy pigmentként a bárium-kromát(IV) használatos. *Colour Index* (1971) Pigment Yellow 31 (CI77103) Fakó zöldes-sárga szín.

¹²⁶ Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84

¹²⁷ Colour Indexben szerepel, mint a *bárium-kromát változata*. (CI Pigment Yellow 31:1; CI 77106).

¹²⁸ Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003) 74-84o.

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

Gettens R.J.- Stout L.G.: *Painting Materials* (New York 1942) 96.o.

hn H.-Curran M.: *Chrom Yellow and Other Chromate Pigments*, Artists' Pigments szerk: Feller R.L. (Cambridge 1986) 187-218o.

Kálcium-kromát sárga

(kálcium-kromát fajtái: **bázikus, hidrát** vagy **hidroxid-hidrát**)

Az irodalom szerint inkább más sárga pigmentek, főleg a krómsárgák adalékanyagént szerepel, de a Colour Indexben szerepel¹²⁹, **kálcium-kromátként (CaCrO₄·2H₂O)**, és **kálcium-kromát(IV)-dihidrátként (CaCrO₄·2H₂O)** vagy **(Ca₂(OH)₂CrO₄·2H₂O)** megadva. (A dihidrátból 2 fajta létezik: alfa= monoklin, és a béta=rombikus. a dihidrát az általánosabb fajta.)

A Colour Indexben a *kálcium és cink-kromát* együttes kicsapatásának eredménye is szerepel¹³⁰: úgy, hogy hozzáadják a kálium-nátrium-kromátot a kálcium és cink-kloridokhoz.

A magasabb hőn mélyebb árnyalatokat állítanak elő. A dihidrát összetevő dehidratálódik 200°C-on.

A kálcium-kromát CaCrO₄-t először a 19. század elején állították elő, később (1860, Gentile) úgy írnak róla, mint sárga pigmentek – főleg a *króm sárgák* – adalékanyaga. Fakó színű, de tartós.

Nem sok adat van a mikroszkópos azonosításával kapcsolatban (besorolása:1), és egyelőre mintaanyag se állt rendelkezésemre, de feltehetően olyan apró szemcsés, hogy műszeres analízist igényel.

Mikroszkópos tulajdonságok: Nagyon finom szemcsés ¹³¹ , nincs irodalmi adat és minta nem állt rendelkezésre.	
Törésmutató: nincs adat	Kristályrendszer: A dihidrát (a legáltalánosabb) 2 fajta létezik: alfa: monoklin és a béta: rombos.
Infravörös: nincs adat	
Lumineszcens tulajdonságai: nincs adat	
Kémiai analitikai módszerek: króm, kálcium kimutatható esetleg.	
Műszeres azonosítás: XRD azonosítható, IS: nehezen, mert nincsenek karakteres csúcsok	

¹²⁹ CI Colour Index (1971), Pigment Yellow 33 (CI 77223)

¹³⁰ CI Pigment Yellow 36 (CI 77959)

¹³¹ Kühn H. and Curran M.: Chrome Orange-Chrome Red / Artists' Pigments vol.1/szerk.:Feller R. L. (Cambridge, 1986), 206-207o.

Nikkel-Titán sárgák¹³²

A legmodernebb pigmentek, melyek a 20. század második felében jelentek meg. Általában nagyon jó tulajdonságokkal bírnak és stabilak.

Mikroszkópos azonosítási lehetőségük szinte nincs, mert annyira apróak, (jóval mikronos méret alatt, besorolásuk:1) **csak műszeresen** lehet őket kimutatni. Többféle változatban előfordulnak, és feltehető, hogy más változatok is vannak, mint az itt felsoroltak:

A fő, legismertebb változataik:

Nikkel-rutil (titán)-sárga ($\text{Ti}_{0.85}\text{Sb}_{0.10}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$) más néven **antimon-oxid, nikkell-oxid, titán-oxid** The *Colour Index* (1971; CI 77788/Pigment Yellow 53) Az oxidok együttes hevítésével állítják elő. Ezeknek **króm tartalmú változata** is létezik, amelyek narancsos színűek.

Bárium-titán sárga ($2\text{Ni}_{0.3}\text{Ba}_{0.17}\text{TiO}_2$)

Bárium-titán sárga a természetes *priderithez* hasonló szerkezete van. Főleg kerámia máznak használták, de ma festék pigmentként is előfordul.

Nikkel-foszfát ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) összetevőjük is vannak: Nikkell-szulfát és nátrium-szulfát kicsapatásával állítják elő. Kicsapatott anyaga zöld, ami hevítésre fényes sárga lesz.

Nikkell azo-pigment (nikkell alapú azo-fém komplex), de ez már inkább a szerves pigmentek közé tartozik.

¹³² Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM* Elsevier (2004)

kéktábla

zöldtabla

vörös tábla

sárga tábla

sarga2

IV A mestermunka, az előadások anyagának felépítése

Röviden szeretném bemutatni, hogyan épül fel az általam kivitelezett oktatási anyag. Jelenleg *power point*-os formában, számtalan digitális fotóval és videóval illusztrálva készült el a prezentáció.

A fejezeteket *színenként* csoportosítottam, ez a legalapvetőbb szempont, ami szerint a pigmenteket vizsgáljuk.

A diák szélén mindig egy információs sáv található, amelyen a pigment neve és az adott dia tematikája szerepel.

A dia tematikáját jelző sáv mindig azonos színű, segítheti a keresést az előadás anyagán belül.

Szürke színnel: HASZNÁLATA, TULAJDONSÁGAI

Kék színnel: FOTÓTECHNIKAI VIZSGÁLATA

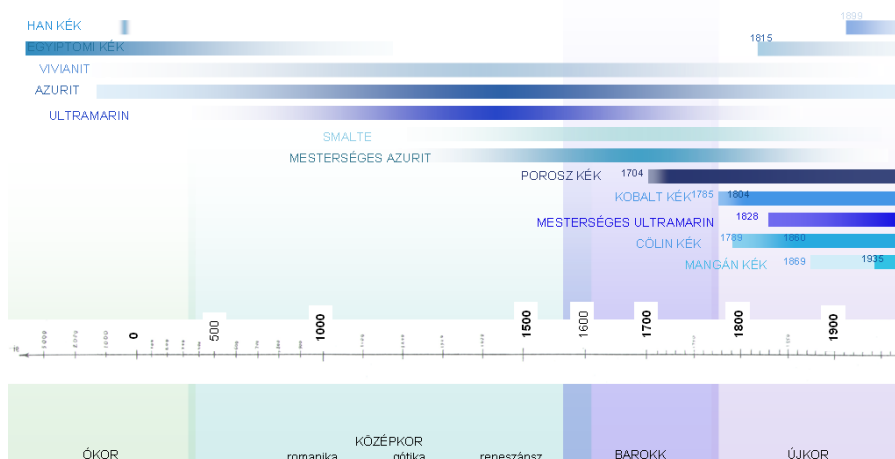
Fehér színnel: MIKROSZKÓPIA

Sárga színnel: KÉMIAI ANALÍZIS

A színfejezetek egy **időrendi táblázattal** indulnak, bemutatva melyik pigmentet mikor használták. A használat idejét jelző csíkok intenzitása az előfordulás gyakoriságára is utal. (A pontos, részletesebb történeti háttér, az egyes pigmenteknél bővebben van ki fejtve.)

Ez az időrendi tábla abban is segítséget nyújt, hogy tisztában legyünk az adott korszakban hány szerves pigment szerepelhetett a „palettán”. A korszakolás (ókor, középkor (alatta: román, gótika, reneszánsz), barokk, újkor) a paletták váltakozása miatt ilyen felosztású, ugyanis az első nagyobb változás általánosan a barokk palettában következik be. A felvilágosodás után, a természettudományok rohamos fejlődésnek indulásával párhuzamosan, főleg bizonyos elemek felfedezésével (pl. króm) jelennek meg újabb és újabb szerves pigmentek. Ezek lesznek a kormeghatározó pigmentek, mivel ezek felfedezésének dátuma általában jól dokumentált. Ez az ábra nagy segítség lehet azoknak, akik először találkoznak a pigmentekkel, hogy nagyjából korban el tudják őket helyezni, feltérképezve mekkora rendszerrel van dolguk.

TERMÉSZETES és MESTERSÉGES ÁSVÁNYI (SZERVETLEN) KÉK PIGMENTEK



Az egyes pigmentekről a **kezdő dián** az alap-adatok szerepelnek, úgymint elnevezés, összetevő, olykor a név eredete is. Ha pigment a ásványi eredetű, akkor az ásványról is néhány mondat, ha mesterséges, akkor az előállításról egy tájékoztatóbekezdés.

A smalte szó az olasz *smaltare*, zománcozni, olvasztani szóból ered.

SMALTE

mesterséges ásványi pigment

kobalt-oxid-szilikát,
örölt kék színű, általában kálium-üveg

$\text{FCoO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{K, As,}$
esetleg **Zn,**

A kobaltércet pörköléssel oxiddá alakítják, ezt összeolvasztják kvarchomokkal és hamuszírral, majd vízben edzik és porítják.
(A kék szín az előállítás során hozzáadott kobalt-oxid mennyiségétől és a szemcsemérettől függ.)

69. kép Smalte pigment nyitólapja

A görög Iróknál *arsenikon* néven szerepel. (Azonosították *arsenikossal*, a férival, mivel úgy tartották, a fémeknek különböző neve van.) Ez az elnevezés kapcsolatban áll a perzsa *zarinkh* szóval, ami a zar, arany szóból ered. Az **auripigmento elnevezést** Plinius használta az I. században, a név utalt a pigment színeire, jelentése aranyszínű, (aranyfesték) emellett azt is hitték, hogy arany tartalmú. Agricola szintén *auripigmentum*nak nevezte, és *opsarmentum* is. A XIX. század elején Kinából importálták Angliába, ezért *kinai sárgának* nevezték.

Auripigment

arzen-szulfid: As_2S_3
Természetes és mesterséges változata is ismert.

A természetes ásványt őrlik, néha üleptik.
A mesterséges változat megjelenésének idejére nincs biztos adat, de a középkorban már ismert, viszont megjelenésével valószínűleg a természetes változatot nem szorította ki.

Az auripigment zöldes-sárga arzénásvány, ami 60% arzént tartalmaz. A természetes auripigment alacsony hőmérsékletű hidrotermális erekben, meleg források környékén, jelenik meg, kapcsolódva más arzénos ásványokkal, sztibnittel (antimonit), pirrittel, fluorittal, realgárral, pararealgárral, duranzittal, alakanittal, dimorfittal, uzonittal, cimberrel, arzénal, kalcittal, barittal gipszsel. Lelelőhelyek: Magyarország (az egyik legfontosabb lelőhely), Románia, a régi Jugoszlávia területe, Görögország, Németország, Svájc, Olaszország, Kozzika, Japán, Ny-USA, Kína, Irak, Irán, Afganisztán stb.

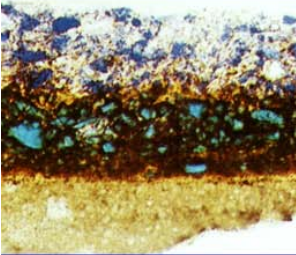
70. kép Auripigment nyitólapja

A kezdőlapok hátttere, ha ásványos pigmentről van szó, akkor általában az adott ásvány képe, ezzel is segítve a vizuális rögzítést, és az érdekesség szempontja mellett, az is számottevő, hogy sokszor az ásvány jellegzetességei, a szemcsepreparátumban látható átmenőfényes képen látott tulajdonságokkal is azonosak, mint például az *auripigment* esetén. Ha mesterséges, akkor az adott pigmentet tartalmazó festékreteget látni és ezzel festék színe is bemutatásra kerül (lásd 69.kép).

Ezután következnek a **pigmentek festéstechnikai jellegzetességei**, ha lehet képanyaggal illusztrálva. Ez azért nagyon fontos, mert sok pigmentet jellegzetesen, akár korok, iskolák szerint, (illetve a pigmentek tulajdonságainak köszönhetően) bizonyos szabályok szerint kezelték a mesterek, melyek akár szabad szemmel is könnyen azonosíthatóak. Ez sokszor annyira jellemző egy-egy pigmentre, hogy a meghatározást is jól alátámaszthatják. A pigmentek felhasználása összefügghet a pigment tulajdonságaival. Az ehhez szükséges szemléltető anyag folyamatosan bővül.

Ezek a diák a pigmenteket „anyagi mivoltukban”, mint festékeket mutatják be, a rétegek jellegzetességeivel, sok keresztmetszeti képpel és műtárgyrészlet fotókkal illusztrálva.


Megérthető a pigmentek tulajdonságai, például, hogy miért neveznek lazúrozónak egy festéket, miért használtak bizonyos effektusok eléréséhez más és más felépítésű rétegeket, és illusztrált ízelítőt kaphatunk a festőkönyvekből ismert technikákra. Ezek a lapok, amelyek a nem restaurátor hallgatók érdeklődését is felkelthetik, például a művészettörténészeknek is. Segíthet a festékek megjelenésének értelmezésében, tanulmányozásában, megismerésében. A példák szemlélése alapján a festés stílusáról írható észrevételeikhez új szemléletmódot adhatnak, anyagismeretüket bővíthetik.

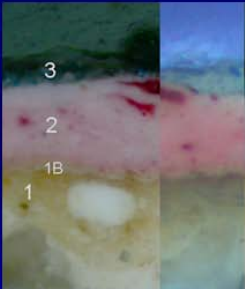



Vékony metszet, átmenő fényben, Dirk Bouts: Mária Gyermekkel c. képéből. (N.G.London)^{AP} II 27o

A drapéria árnyékos részénél egy **azurit rétegre festett ultramarin** réteget látni, olaj kötőanyagban. Látható, hogy elszíneződött a kötőanyag az azurit rétegben, illetve a két pigment szinkulónsége is igen hangsúlyos.

ULTRAMARIN KÉK

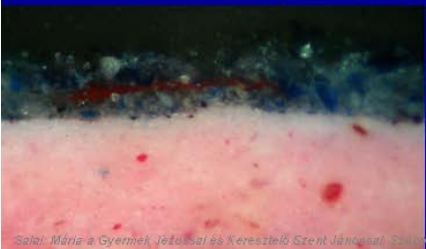





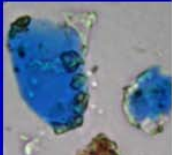


normál lumineszcens

Gyakori módszer a lilás tónus előállítására, hogy egy **átlátszatlan rózsaszín, vagy bíbor színre** kék ultramarin lazúrréteget húztak.







HASZNÁLATA

71. kép Természetes ultramarin használata

Falképből, származó keresztmetszet csiszolat, kék drapéria részből. **Vörös aláfestésen** lévő azurit, a gazdagabb, lilásabb tónus elérése miatt.

Lila drapéria megfestéséhez, ólomfehér alapra azurit, vörös színezék, és ólomfehér keverékét alkalmazták

Lüszter-színekben is használták, pl. vörös színezékekkel keverve, de akár önmagában is.

Őn fólia fölé festett azurit, ólomfehér és vörös színezék keverékéből álló **lilás réteg** keresztmetszete.

Itt két rétegben használták, alul egy rosszabb minőségű, kisebb szemcsésű aláfestés réteg van, azon pedig egy nagyobb szemcsés réteg. A lakkréteg beszívódott az azurit szemcsék közé, és elbarnult ezért a réteg a tisztítás előtt nagyon sötét volt. Ez gyakori probléma, illetve, hogy a réz-pigmentek reakcióba lépnek a szerves anyagokkal. (Szerves réz komplexet alakít ki a szerves agyagokkal, ezért a lakkrétegek tisztítása gondot okozhat.)

Azurit aláfestés viszont az *ultramarin* (drágább pigment) réteg alatt gyakori a középkorban.

Vékony metszet, átmenő fényben,
Dirk Bouts: Mária Gyermekkel c. képéből. (N.G. London)
 A drapéria árnyékos részénél egy **azurit rétegre festett ultramarin** réteget látni, olaj kötőanyagban. Látható, hogy elszíneződött a kötőanyag az azurit rétegben, illetve a két pigment színkülönbsége is igen hangsúlyos.

Artist Pigments II 270

HAZIRIT

HAZIRILATA

72. kép Azurit használata

Kiszebeni főtér, MNG

Az fémfóliák alatti poliment rétegben is vas-oxidtartalmú agyagos földet **bóluszt** használnak, (a polírozhatóság miatt ezeknek magas az agyag tartalma.)

Szombathely, Szily J. u.

TERMESZETES VAS-OKID VÖRÖS

Ez a részlet egy római freskó felületéről készült, ahol szintén mély vörös vas-oxid pigmentet használtak. A felület nagyon egyenletesre besimított.

HAZIRILATA

73. kép Természetes vas-oxid vörösek használata

Ezt követően a **pigment érzékenységét** és **jellegzetes elváltozásait** ismertetem. Ez nagyon fontos restaurátori szempontból.

Felsorolásszerűen szerepel, hogy sav-, lúg-, fény-, hőérzékeny-e az adott pigment, és hogy milyen típusos elváltozásai vannak, ami szintén pigment meghatározó jegyként is értelmezhető.

A sav, lúg, fényérzékenység ismerete lényeges szempont, tudatosítva az elkerülendő, helytelen vegyszerek használatát.

A jellegzetes elváltozások bemutatása pedig azok felismerése, megértése mellett a pigmentre jellemző azonosító, meghatározó jegynek is tekinthető. Például az elzöldült csillagos kék ég szinte biztosan az *azurit* elváltozása miatt kialakuló jelenség, amivel gyakran találkozhatunk a középkori mennyezeteken, és mindez a falban lévő só-károsítókra is bizonyítékot szolgáltat.

Ezeket a diákon bemutatom, az olyan gyakran hallott fogalmakat mint a '*smalte betegség*', vagy '*ultramarin betegség*', összegezve a szakirodalomban talált leírásokat, ha van képes illusztrációs anyaggal.

Fényálló, és normál atmoszférikus körülmények között stabil.

Melegítéstől, melegített lügmentől **elfeketedik** és savakban oldható. (Az azurit karbonát, ezért **érzékeny a savakra**, de mégis olaj és tempera kötőanyaggal ellenállónak bizonyul.)

Hőre (200-500°C) **elfeketedik** fekete réz-oxidá (CuO tenoritá, vagy kupritá) alakul.

Tenorit (CuO) opak, átlátszatlan fekete foltokban látható az azurit szemcsékén. A tenorit kiserősványa és átalakulási terméke is lehet az azuritnak.

A levegőben található **kén-hidrogéntől sötétedik** (ennek falképek eseténi nagyobb a veszélye)

Gyakori főként falképeken, hogy **zöld bázisos réz-kloriddá, paratacamittá** (Cu₂(OH)₂Cl) alakul át, a falakban lévő klondok hatására. (Ezt említi egyes források úgy mint az azurit malachittá alakulását, de itt nem arról van szó.)

Az **azurit Curjelben** a bejáratnál csomóiban az azurit egy része már át alakult, illetve a folyamatos nedvesedés le is mosta a vizoldható zöld réz-kloriddá. Látható, hogy az azurit alatt sötét aláfestés van.

Atmenő fényben, beágyazó anyag n=1.51

Atmenőfényben és a keresztmetszet csiszolaton láthatók **felig átalakult szemcsék** is

lumineszcens felvétel, Bv szűrő

keresztmetszet csiszolat, felső megvilágítás

HASZNÁLATA - TULAJDONSÁGAI - ÉRZÉKENYSÉGE - ELVÁLTOZÁSA

74. kép Azurit elváltozása

Atmenő fényben, beágyazó anyag n=1.51

Atmenőfényben és a keresztmetszet csiszolaton láthatók **felig átalakult szemcsék** is

lumineszcens felvétel, Bv szűrő

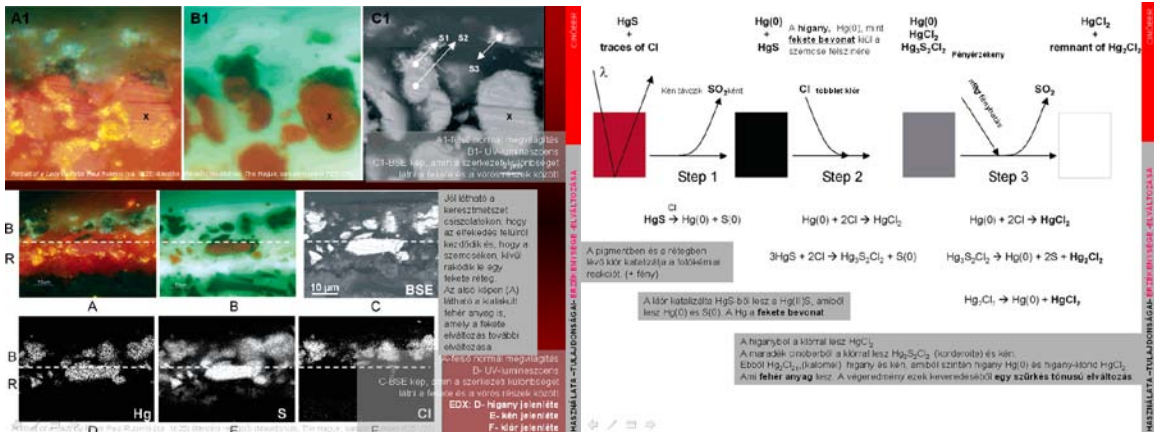
keresztmetszet csiszolat, felső megvilágítás

HASZNÁLATA - TULAJDONSÁGAI - ÉRZÉKENYSÉGE - ELVÁLTOZÁSA

75. kép Azurit elváltozása



76. kép Cinóber elváltozása



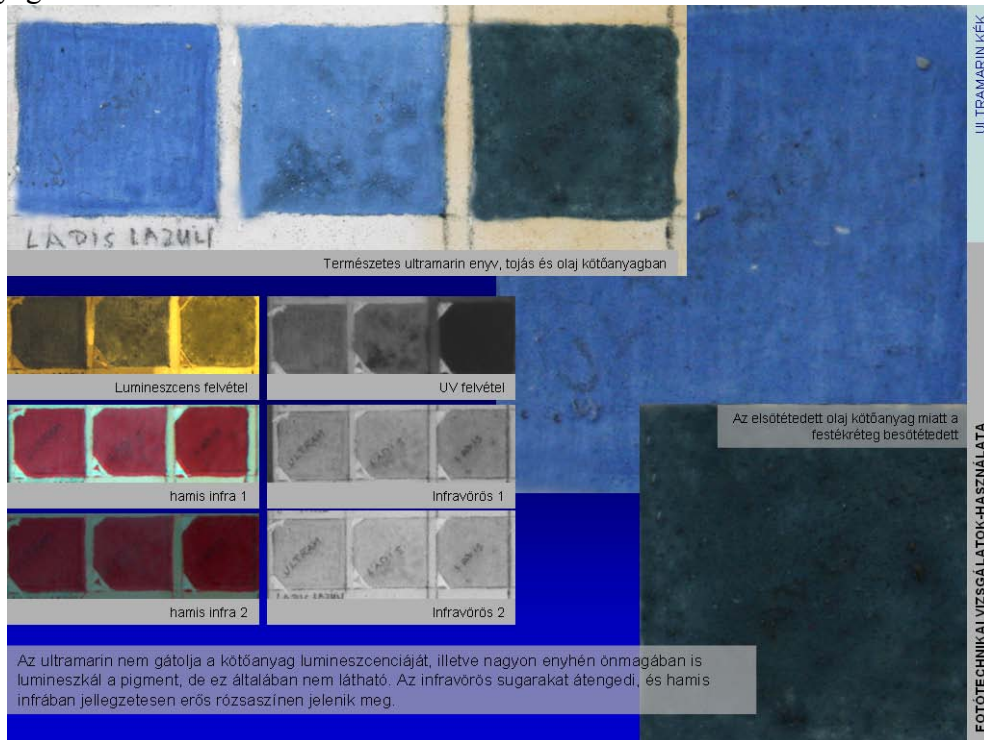
77. kép 78. kép Cinóber elváltozása

Például a *cinóber elfeketedéséről* megjelent szakirodalmi feldolgozás képanyaga is belekerült az előadásba, mely szemléletesen elmagyarázza az átalakulási folyamatot. ¹³³

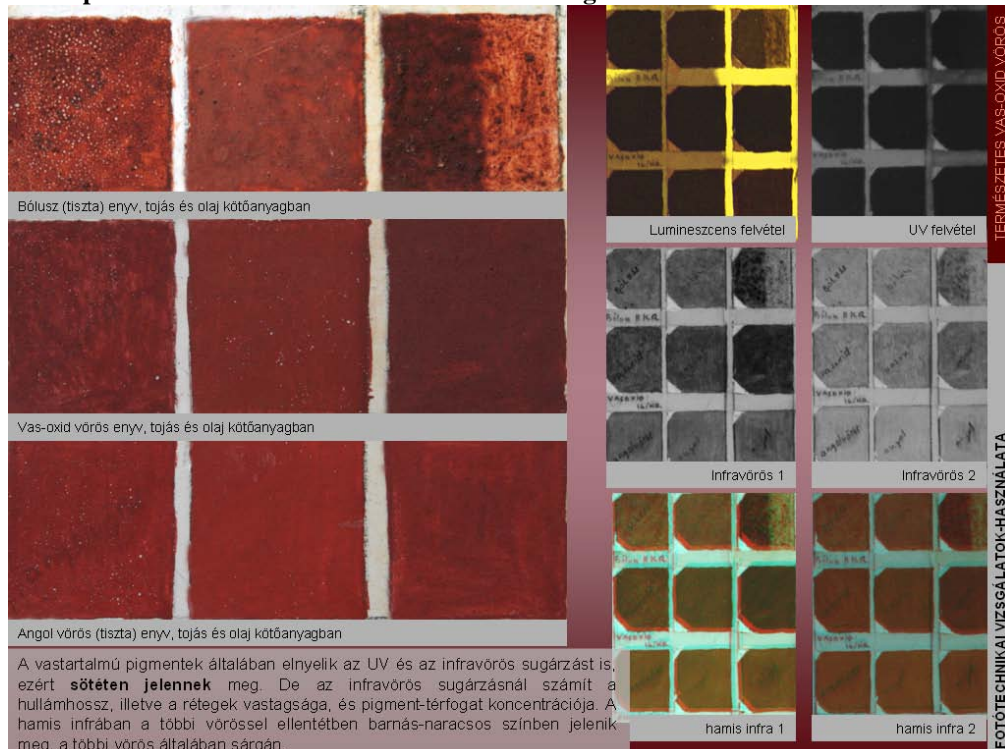
¹³³ Keune K. és. Boon J. J.: Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion in Paintings Anal. Chem. 2005, 77, 4742-4750 o.

Az Egyetemen kiépített „pigmentkönyvtár” színeivel felfestett mintákról, az összehasonlító anyagról készült digitális felvételek szerepelnek ezután. A pigmentekből felfestett minták **fototechnikai vizsgálatait, normál, UV, lumineszcens, infra és hamis-vörös felvételek.** Ezt azért tartottam fontosnak, mert szinte lehetetlen adatokat találni az egyes pigmentek különböző sugárzásokban való megjelenéséről, itt viszont a pontosan (XRD) bevizsgált minták, különböző kötőanyagokkal felfestett (enyv, tojás, olaj) festékfoltjai jól tanulmányozhatóak.

Jól látható a színhelyes felvételen a pigment színe, megjelenése a különböző kötőanyagokban.

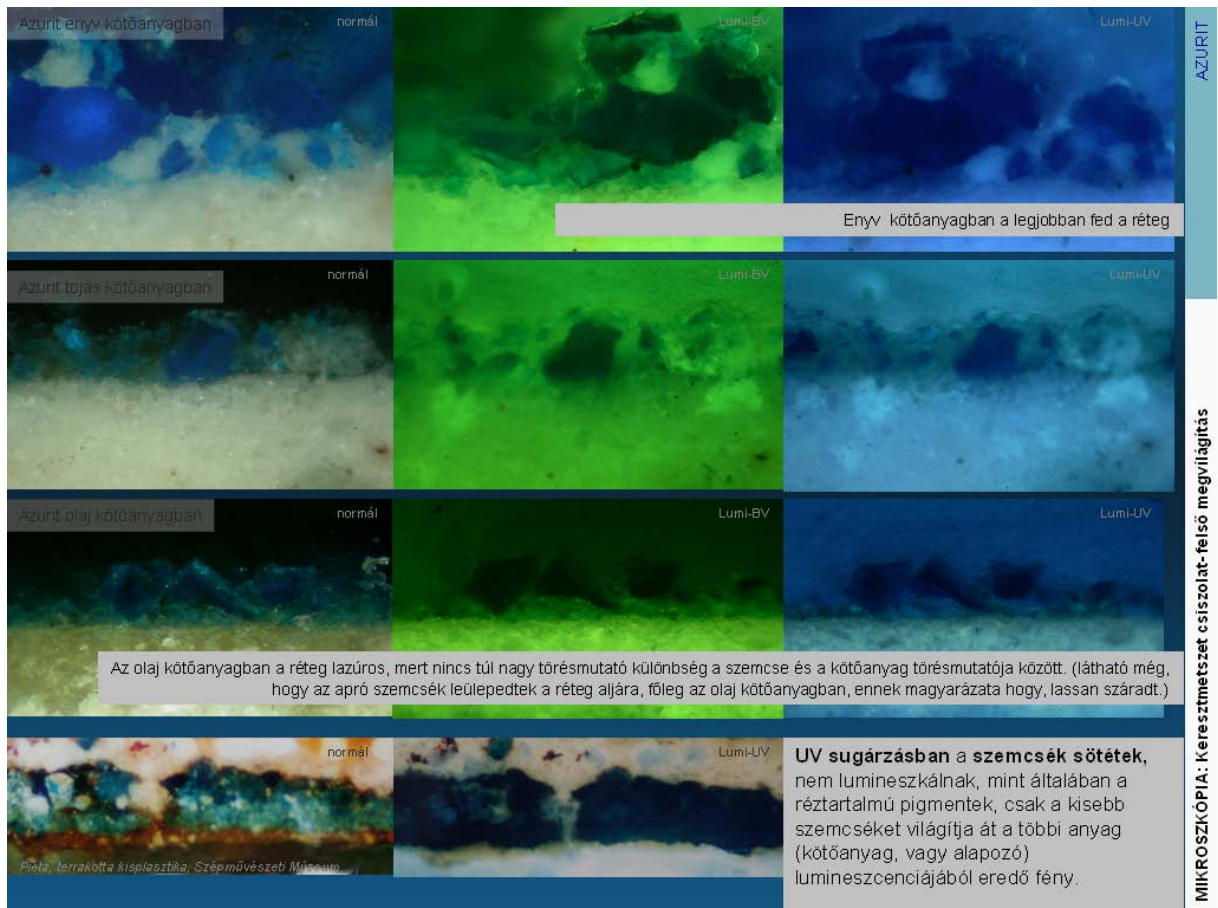


79. kép Természetes ultramarin fototechnikai vizsgálatait

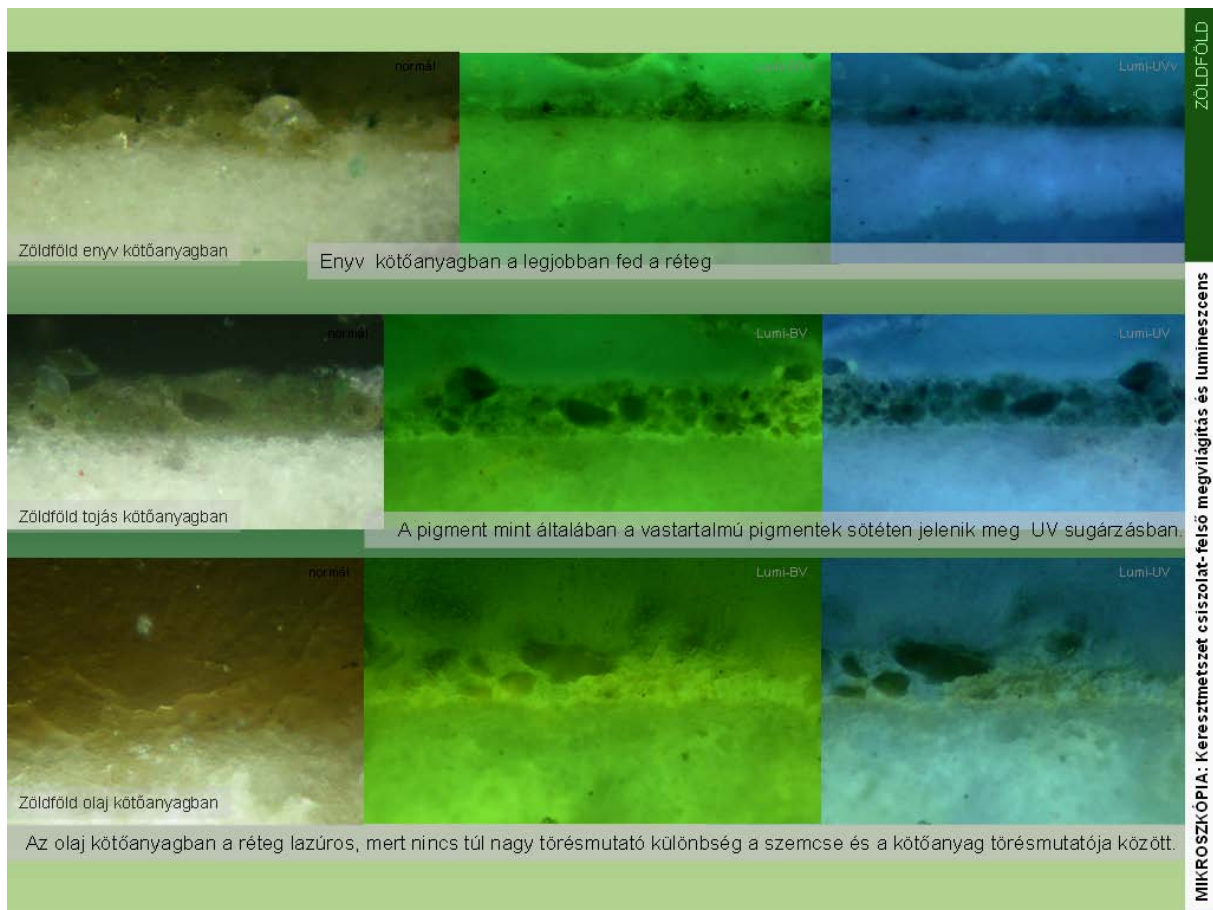


80. kép Természetes vas-oxid vörösek fototechnikai vizsgálatait

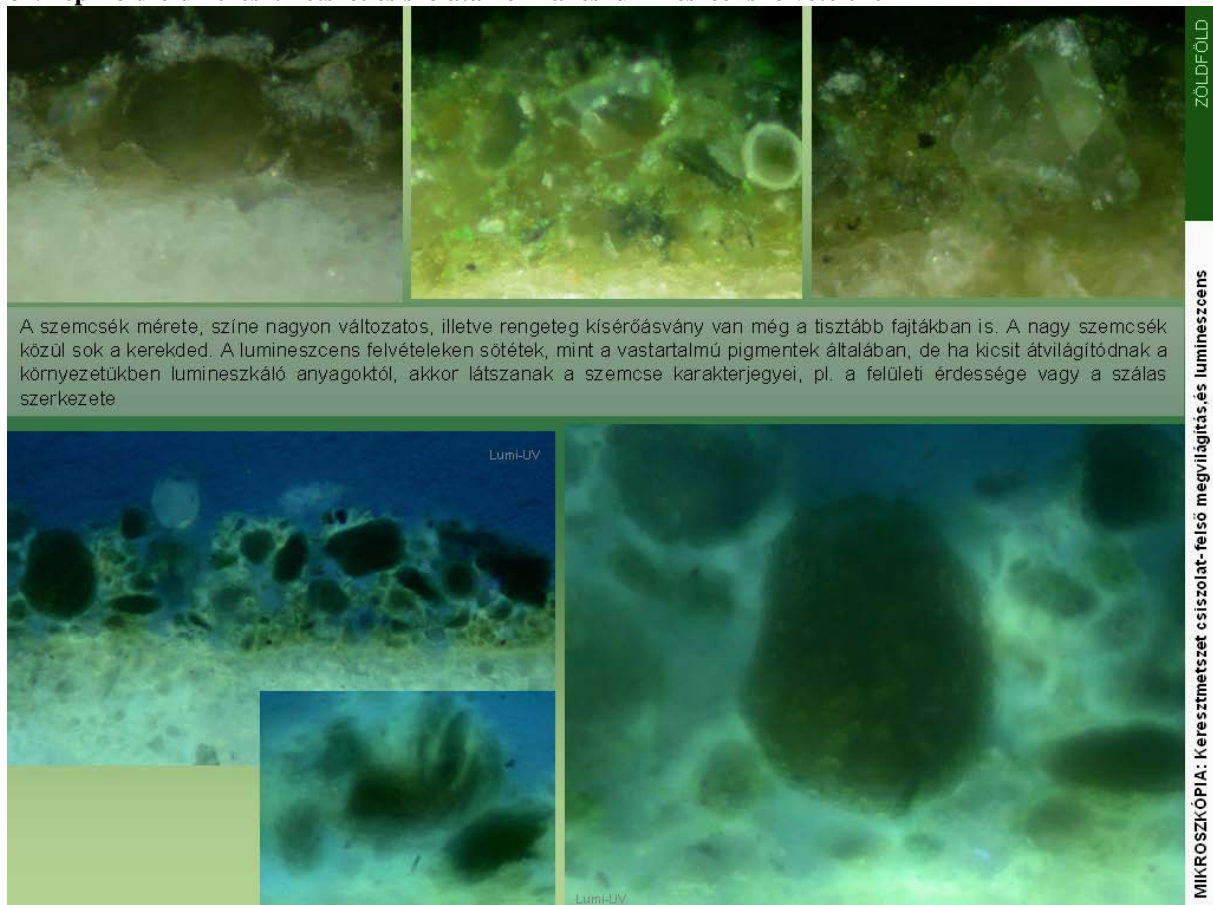
Ezt követik a **mikroszkópos azonosításról** szóló diák. Először **keresztmetszet-csiszolatok** bemutatásával, amelyek szintén a felfestett minták beágyazott keresztmetszeti képét mutatják be, normál és lumineszcens felvételeken. Ezeken megfigyelhetők, hogy a pigmentek ténylegesen mennyire lumineszkálnak, és hogy a környezet lumineszcenciája, milyen szinten tudja átvilágítani a rétegeket, hogyan befolyásolva azok megjelenését. A bevizsgált ismert pigmentek, tisztán vannak felhordva, egy homogén krétás alapra, különböző kötőanyagokkal. Ezek segítségével megtanítható a látvány helyes kiértékelése.



81. kép Azurit keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken



82. kép Zöldföld keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken

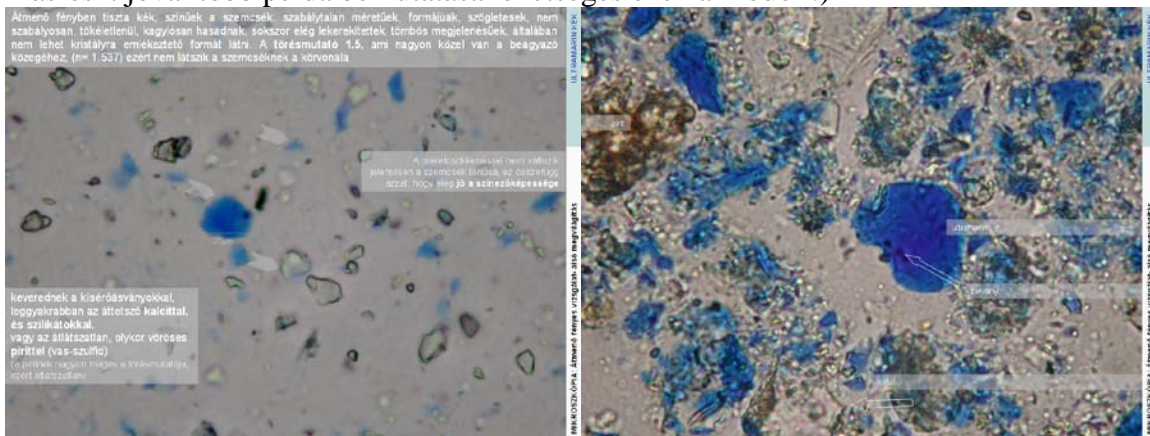


83. kép Zöldföld keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken

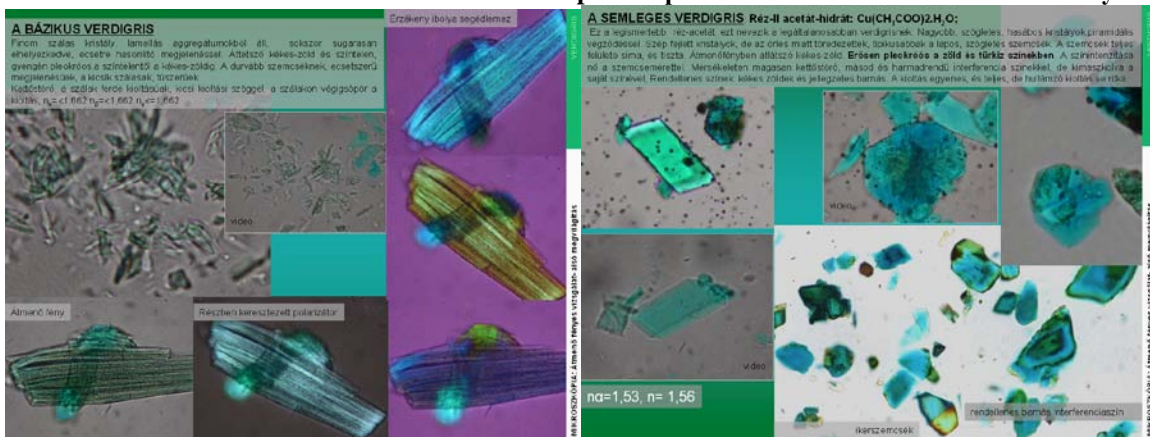
Majd a **mikroszkópos átmenőfényes képeket** bemutató diák következnek. Ezeken rengeteg magyarázat, a szemcsék leírása, a jellegzetes karakter-jegyek bemutatása olvasható. Az itt szereplő diákon a pigment könyvtárban szereplő pigmentek mellett, valós műtárgyról (főként magyarországi, és magyar múzeumok anyagából, nagyrészt általam vizsgált mintákból) vett kaparékminták képei is szerepelnek.

Átmenő fényben és keresztezett polarizátornál, olykor segédlemezekkel vagy a szűrőkkel is bemutatva a pigmenteket. Az olyan jelenségeket, mint például a kettőtörés típusa, megjelenése, vagy a pleokroizmus, amihez a tárgyasztal forgatása szükséges, pár másodperces, maximum fél perces videokkal illusztrálva. Ez az oktatást nagyon megkönnyítő technika, mert a pigment szemcsék esetén a jó, típusos példák bemutatás nehézkesebb, ugyanis ehhez megfelelő szemcséket kell találni. A valóságban egy preparátumon akár percek is igénybe vehet keresgélés, ami a tanórákon/előadásokon feleslegesen elvesztegetett idő.

A látvány felismerésének elsajátításához a jó szemléltető anyag nagyon fontos. A diákok a mikroszkopizálás tanulása során sokszor nem tudják az elmondottak alapján ténylegesen felismerni a jelenségeket. Az itt hozott példákkal, ez sokkal jobban, szemléletesebben, gyakorlatiasabban bemutatható. (Természetesen ez nem pótolja a gyakorlatot, ezeknek a kis video felvételeknek, fotóknak a minősége is sokkal rosszabb, mint a valós látvány, de az oktathatóság szempontjából összehasonlíthatatlanul hatékonyabb, mint korábban, a vizuális segédanyag nélkül. Ebben nagyon fontos az is, hogy van idő a tényleges megfigyelésre, a megismétlésre, a korábban látottakkal való összehasonlításra is, a közös megbeszészésre, másrészt jóval több példa bemutatása lehetséges ezen a módon!)

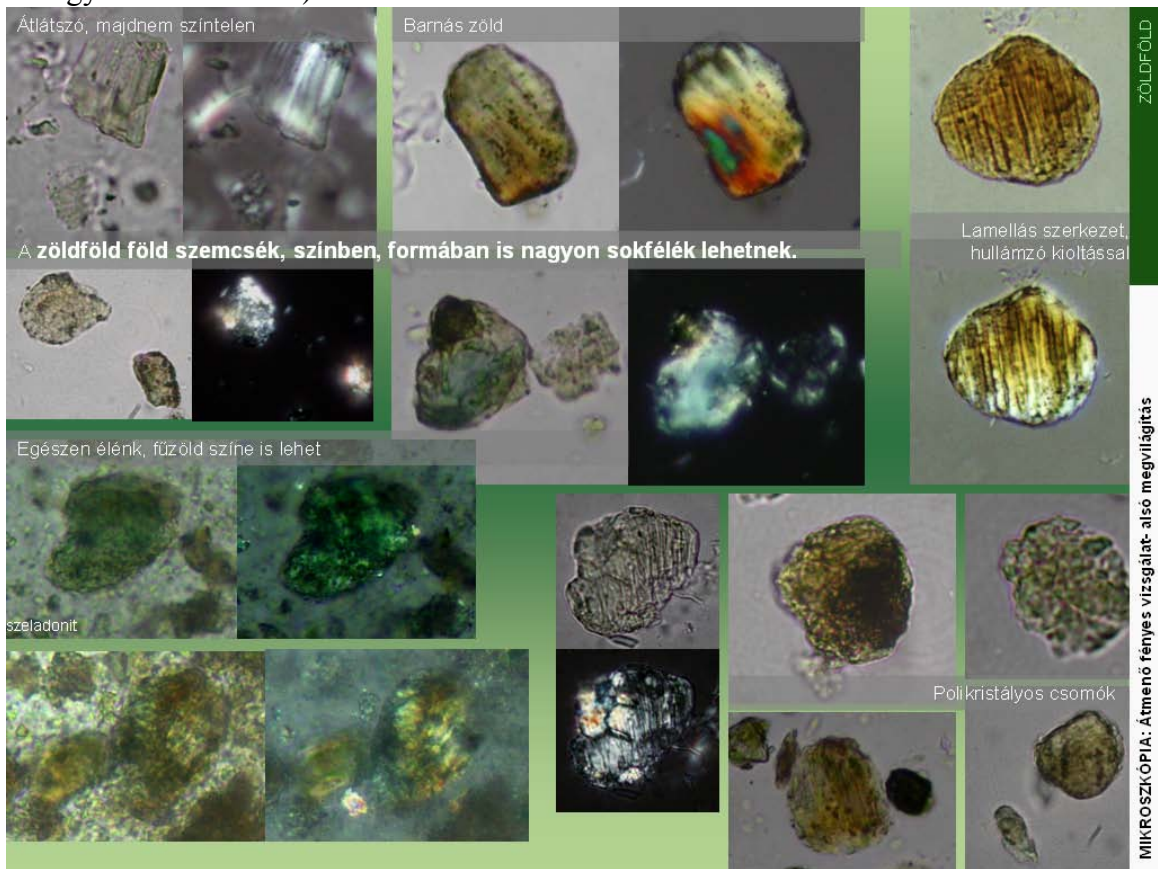


84. kép 85. kép: Természetes ultramarin átmenő fényben

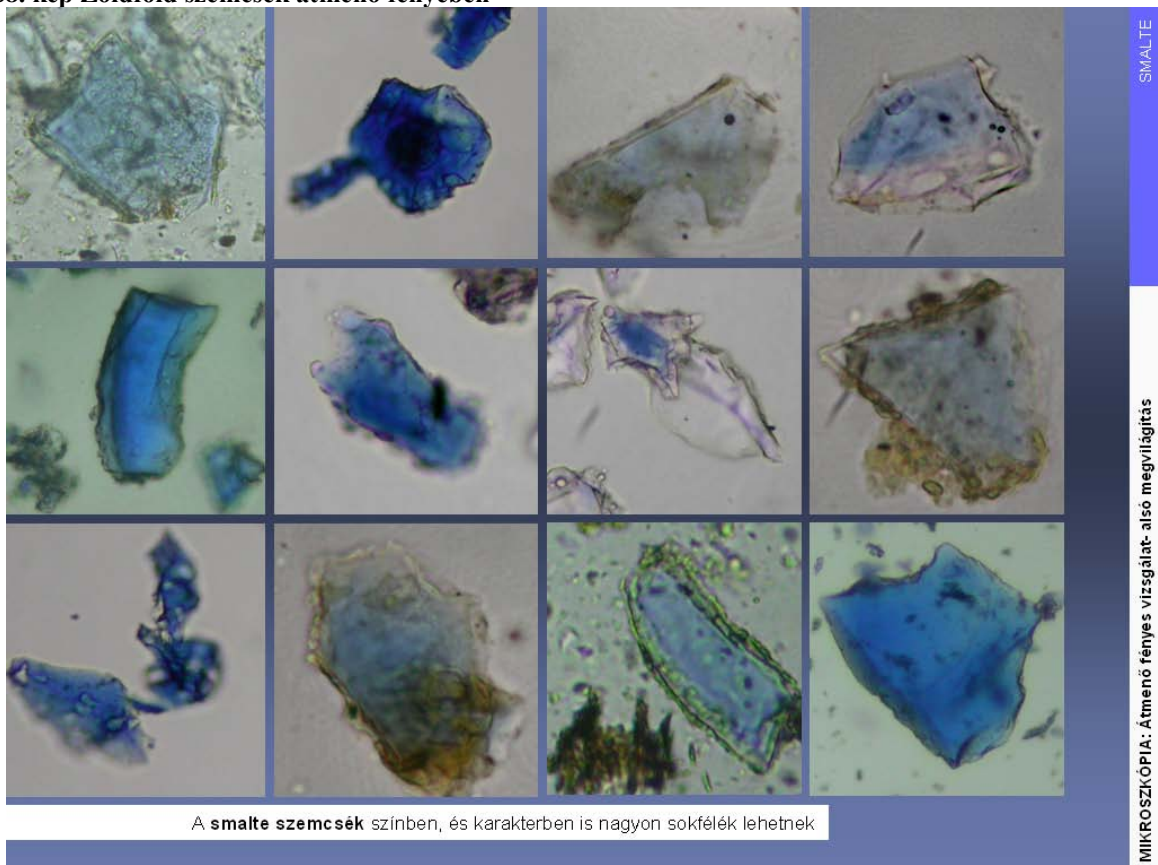


86. kép 87. kép: Verdigris átmenő fényben

Egy-egy dián bemutatható, például mennyire sokféle karaktere lehet akár egy-egy pigmentnek is, mint a *zöldföld*, vagy a *smalte* esetén (számtalan példa ezekből valós műtárgyakról származik).



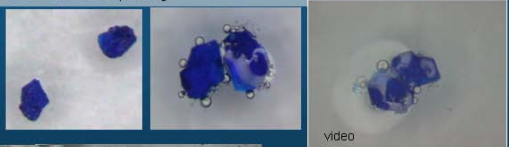
88. kép Zöldföld szemcsék átmenő fényben



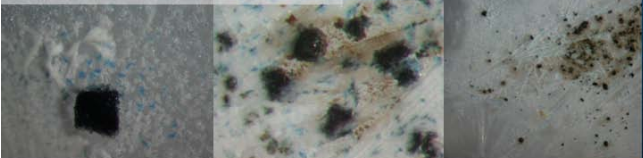
89. kép Smalte szemcsék átmenő fényben

A pigmentek érzékenysége és az **egyszerűbb kémiai tesztek** is bemutatásra kerülnek. Ezek közül soknak az eredménye szabad szemmel is jól látható, esetleg egy nagyító, vagy sztereo-mikroszkóp alatt is kiértékelhető. Ha a tesztek beszáradtak, a keletkezett sók mikroszkoposan is vizsgálhatóak. Ezeknek az oldalaknak abból a szempontból is nagy szerepe van, hogy szemléletesen felhívják a figyelmet arra, hogy néhány pigment mennyire sav- vagy lúg-érzékeny, (amit a megfelelő restaurátori beavatkozások kiválasztásához alapvetően tudni kell)! A videófelvevételek nagyon jól szemléltetnek olyan eseteket, mint hogy mennyire érzékenyek a *karbonátok* savra, vagy a *porosz kék* a lúgokra, amelyekkel a hallgatók eddig általában csak elméletben találkoznak, de a látvány véleményem szerint jóval meggyőzőbb. (Természetesen hangsúlyozni kell, hogy minéz nem pótolja/pótolhatja a gyakorlati tapasztalatot, de elősegíti a tanulási folyamatot! Másrészt az analitika tantárgy keretében tanultakat elmélyíti.)

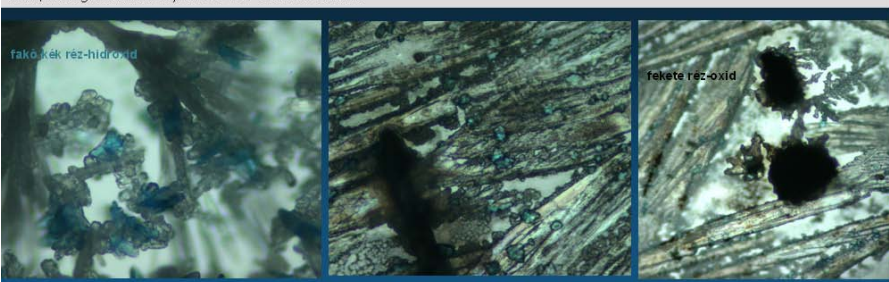
Az azurit **karbonát**, ezért érzékeny a savakra, gyenge savak hatására is pezseg



Az azurit érzékeny a lúgokra is:



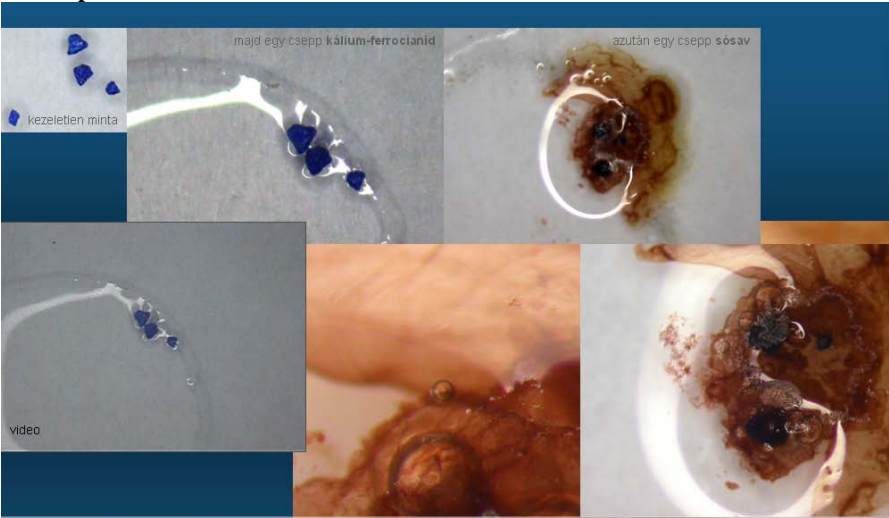
Először a **lúg (NaOH)** feloldja, és az azurit szemcsék **fakó kék réz-hidroxiddá alakulnak**, ami melegítésre (vagy hosszabb idő alatt, melegítés nélkül is) **fekete réz-oxidá alakul**.



90. kép Azurit kémiai analízise

majd egy csepp kálium-ferrocianid

azután egy csepp sósav



Ferrocianid teszt rézre, Cu, Fe(CN)₆ alakul ki

A tesztet a kezeletlen mintán lehet végrehajtani. Egyetlen, sztereo mikroszkóp alatt kiválasztott szemcsé elegendő. Egy csepp **5%-os kálium-ferrocianidot** ($K_4Fe(CN)_6$) cseppentve a száraz pigment szemcsére, hogy azt teljesen ellepje, majd kis csepp **3M sósavat** (HCl). Amint a sav érintkezik az azurit szemcsékkel, a felszabaduló Cu^{2+} ionok reagálnak a **ferrocianid ionokkal, és lazavörös réz-ferrocianid ionokból gél állapotú bevonat alakul ki**. Ahogy a bevonat növekszik a vöröses, géles csapadék kiterjed. Érzékenysége: 1.5 μ

91. kép Azurit kémiai analízise

-Hidrogén-szulfid fejlesztése savval:
 1 csepp 3M HCl-t (vagy kb. 1 térfogat rész koncentrált sósavat 3rész vízhez) a mintára cseppenteni ami általában **gyorsan elszinteleníti az ultramarint**, miközben **hidrogén-szulfid fejlődik**. Ha a minta átmérője nagyobb volt 1 mm-nél akkor általában már érezni a **H₂S jellegzetes, záptojás szagát**. (de a gáz buborékok fejlődése még nem elég bizonyíték, mert az lehet szén-dioxid gáz is, ami származhat a kalcit szennyeződésből, vagy kék réz-karbonáttól, az azuritből, vagy ólomfehérből, ezért tanácsos tesztet végezni a szulfidra). Ennek kimutatására szolgáló teszthez a mintát egy mélyített tárgylemezre kell rakni, amit egy csepp oldott HCl-lel való megcseppentés után **egy ólom-acetáttal átitatott papírral** le kell takarni, amin a fejlődő H₂S gáz **barnás-fekete foltot (ólom-szulfid)** okoz. A mintát közvetlenül az átitatott papírra is rakhatjuk és azon cseppentsük meg a sósavval.

Az ólom-acetáttal átitatott papír a kén-hidrogén gáztól **elbarnul**, miközben a szemcsék elvesztik a kék színüket, és a **szintelen szilikát váz** megmarad. (illetve a szennyeződések, miatt ez barnás is lehet.)

ULTRAMARIN KÉK

KÉMIAI ANALÍZIS

92. kép Természetes ultramarin kémiai analízise

4M NaOH → azonnal barna espadék

Porosz kék

HCl (sósav) → újra kék pigment

Jól elkülöníthető a többi kéktől, mivel érzékeny a lúgokra és nem reagál a híg savakra.
4M NaOH hatására gyorsan **barna csapadékká** alakul át, ami sósav hatására (HCl) visszaalakul kékké.

itt inkább sárgás-bamának látszik a csapadék

4M NaOH

Ezt a kísérletet úgy is meg lehet csinálni, hogy egy darab fehér papírra rákenünk a mintából (mivel jó a színező-képessége jól látható szokott lenni) és azon cseppentjük meg a lúggal, amitől **elbarnul, vagy e sárgul**, majd a savval amitől **vissza kékül**, (A visszaalakulás nehezebben észrevehető, mert mikron alatti szemcsék keletkeznek, és ha nem elég töményen akkor nagyon nehéz a kék színt felfedezni.)

sósav HCl

vissza kékül

POROSZ KÉK

KÉMIAI ANALÍZIS

93. kép Porosz kék kémiai analízise

A **záró diák** összesítő, összehasonlító anyagot tartalmaznak. Ezeken pár szóval az **azonosítás kritériuma** és az **összetéveszthetőség** szerepel. Ennek használata akkor segít, amikor az adott szín összes pigmentjét ismerik már a diákok vagy a vizsgálódó restaurátorok. Ezek segíthetnek megérteni az adott tulajdonságok alapján, hogyan azonosítjuk a pigmenteket, zárjuk ki a többit, tekintettel arra, hogy sok olyan pigment van, amelyet teljesen biztosan nem tudunk azonosítani, de a lehetőségek körét le tudjuk szűkíteni. Ez azért különösen fontos, mert így tisztázódik, hogy érdemes-e további, költséges műszeres analízist elvégeztetni, abból a szempontból, hogy a műszeres vizsgálatokkal kapható válaszok, mennyire befolyásolják a restaurálás folyamatát, vagy adnak-e többlet információt a tárggyal kapcsolatban. Természetesen, ha van rá lehetőség, érdemes minél több műszeres analízist végezni, mert az azok adta objektív adatok (természetesen a megfelelő mintavétel, a megfelelően kiválasztott műszeres analízis típus és megfelelő értelmezés/kiértékelés mellett), mindenképp hasznosak lehetnek, de mivel ma ezek kivitelezése több szempontból is korlátozott (leginkább anyagi okokból) érdemes a lehető legtöbb egyszerű, a restaurátorok által is kivitelezhető vizsgálatot elvégezni.

KOBALT KÉK

Mikroszkópos képe alapján, sav-lúg és hőálló. Biztos azonosítás XRD és EDX, amivel kimutathatók a szennyező anyagok is, amiből a gyártási eljárásra is esetleg lehet következtetni.

kobalt kék



Összetéveszthetőség:

Első ránézésre átmenő fényben az **azurithoz** és az **egyiptomi kékhez** esetleg a **mangán kékhez** hasonlít, de mivel izotróp, ezektől könnyen megkülönböztethető.

azurit





egyiptomi kék



mangán kék

smalte



Az izotróp kékek nagy részének jóval alacsonyabb a törésmutatója (**smalte** és **természetes ultramarin**, a **porosz kék** 1, 5 körül van), illetve szemcseszerűségük is eléggé eltérő. Az ultramarintól a savas teszttel, a porosz kéktől a lúgos teszttel is ezt meg lehet erősíteni, mivel a kobalt kék egyikre se érzékeny. A smalte szemcsék között lehetnek hasonlóak, de azok jóval nagyobbak, és a szélük, illetve az apró szemcsések majdnem színtelenek.

ultramarin kék



A **cölin kékre** is hasonlíthat, de annak jóval magasabb a törésmutatója, a szemcséi ezért jóval körvonalazottabban jelennek meg és általában kisebbek és egyenletesebb eloszlásúak, illetve a cölin kéknek zöldes melléktonusa van, ami annyira karakteres, hogy kisebb gyakorlás után felismerhető.



cölin kék

porosz kék



Természetesen a **műszeres vizsgálatokkal** mindez biztosan alátámasztható.

ANALÍZIS

94. kép Kobalt kék összesítő dia

V. Zárszó:

A mestermunkaként létrehozott digitális oktatási anyag véleményem szerint egy régi hiányt pótolhat a szerves pigmentekről szóló magyar nyelvű szakirodalom területén, ugyanakkor az oktathatóság hatékonyságát nagy mértékben növeli.

Az ehhez szükséges fotoanyagot és szemléltető anyagot nagyrészt a doktori fokozatszerzésem ideje alatt gyűjtöttem, rendszereztem, - másrészt mivel szerencsém volt sok műtárgy vizsgálatában részt venni -, gyakorlati tapasztalatom is kialakult ezen technika használhatóságáról. Az oktatási gyakorlatban is évről évre egyre több digitális segédeszközt vettem igénybe, kezdve először a kamerával a tv képernyőre kivetített képpel.

Nagy lépést jelentett az első digitális fényképezőgép használatba vétele 2005-ben, mert segítségével, jóval nagyobb mennyiségű szemléltető anyag kerülhetett bele az oktatási anyagba. Ezzel együtt viszont természetesen rögtön egy újabb, megoldandó feladat merült fel, történetesen az előállított képek feldolgozásának és rendszerezésének kérdése. Ez ösztönzött arra, hogy ebből egy jól felépített, és esztétikusan kivitelezett oktatási anyagot hozzak létre, mellyel reményeim szerint sikerült olyan vizuális oktatási segédanyagot létrehozni amely, sokkal könnyebben oktathatóvá teszi a restaurátorok anyagtanának egy fejezetét, a szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálatát.

Azért is választottam dolgozatom témájának a restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolatát, mert tisztázni szerettem volna ennek a vizsgálati módszernek a szerepét, lehetőségeit és korlátait, mivel nap mint nap tapasztalom, ennek a vizsgálati módszernek a felhasználási lehetőségei kevésbé ismertek.

A doktori fokozatszerzésem alatt megjelent újabb szakirodalom szintén motivált a 2001-ben írt szakdolgozatom feldolgozására, fejlesztésére. Az általam és Károlyi Anna¹³⁴ által készített „pigment szótár” mindennapos használatban van azóta is az egyetemen. (Ennek folytatását a szerves pigmentekről Vihart Anna és Petrik Timea készítette el 2005-ben, szintén egy-egy szakdolgozat keretében)

A dolgozatban a korábbi mikroszkópos részekre vonatkozó táblázatokat átdolgoztam, újabb pigmentekkel egészítettem ki, főleg a saját gyakorlati tapasztalatom alapján kijavítottam, remélhetőleg ezáltal még könnyebben, jobban használható adatbázist hozva létre. A szakdolgozat továbbfejlesztése arra is értendő, hogy ez a dolgozat, és a hozzá „képes, illusztrációs fejeztként” kapcsolódó mestermunka, az anyag digitális feldolgozása.

Hangsúlyozni kell természetesen, hogy a jelenleg feldolgozott anyag is csak egy állapot, mert a téma, a szerves pigmentek körének kutatása még számtalan irányban folytatható. Sok helyen - ezekre a dolgozatban is utaltam -, nagyobb hiányok vannak a szakirodalomban és a kutatásokban, ilyen pl. a rézzöldek területe, vagy a modernebb pigmentek köre. A cél olyan **alapinformációs, magyar nyelvű** anyag létrehozása volt, amely továbbfejleszhető, az alapvető ismereteket rendszerezi és használata egyszerű.

Természetesen mivel se kémiai, se fizikusi végzettségem nincs és az általam olvasott, fordított szakirodalom kémiai és fizikai részére vonatkozó anyagot szakmai szempontból felülbírálni nem tudom, megpróbáltam ehhez nálam hozzáértőbb, természettudományos szakterületeken dolgozó kollégák segítségét igénybe venni, az általam bizonytalannak tartott részeket általuk véleményeztetni (külön köszönet illeti Sajó Istvánt). Véleményem szerint a szerves pigmentek kifejezetten olyan terület, amelyet csak közös munkával lehet kutatni.

¹³⁴ Károlyi Anna (2002): Főként Európa területén az ókortól a XIX. század végéig használatos szerves fehér, sárga és barna pigmentek / Vihart Anna (2005): Kék, zöld szerves pigmentek és színezékek. Szerves és szervesetlen feketék / Petrik Timea (2005): Természetes szerves vörös, sárga és barna pigmentek és színezékek az ókortól a 19. századig. Vékonymetszet készítés, szakdolgozat, MKE

Köszönetnyilvánítás:

Elsősorban hálás köszönetemet fejezném ki *Forrai Kornéliának*, aki szakdolgozatom megírása óta támogatott, és szakmai segítség mellett, a közös együttgondolkodásokkal, újra erőt, motivációt adott a munkához.

Sajó Istvánnak, aki természettudományos háttérrel biztosított, a műszeres (XRD) vizsgálatokat elvégezte, és számtalan pigmentet, ásványt, irodalmat önzetlenül a rendelkezésemre bocsátott, és szeretetteljes biztatásával a befejezésig segített.

Megköszönöm segítőkész tanáraink, főként témavezetőim, *Menráth Péter* és *Kriston László* tanácsait, építő jellegű kritikáit, számomra néha nem túl elfogadható érveit-ellenérveit, melyek nélkül valószínűleg nem készült volna el a dolgozatom.

Görbe Katalinnak és *Dobai Csabának*, hogy teendőik mellett időt és energiát szakítottak a korrektúrázásra.

Kollegáimnak és barátaimnak, hogy restaurátori munkáik vizsgálatának egy részét rám bízta, ezzel a gyakorlati tapasztalatom gyors fejlődést biztosítva, és hogy a rendszerezés ötletét lelkesen támogatják, igényt tartva munkámra.

Köszönet emellett családomnak, *Gabiknak* a számítógépes háttér munkákban nyújtott tanácsaikért, *Istvánnak* (†), *Édesanyámnak* és *Petinek*.

Szeretnék köszönetet mondani még mindazoknak, akik segítettek, akik művéből ötleteket merítettem, akiktől másoltam, akik másolnak rólam és mindazoknak, főként a diákoknak, hogy mernek olyan „butaságokat” „megdöbbentő szakmai” kérdéseket feltenni, amelyek arra indítanak, hogy az alapok és alapismeretek újszerű rendszerezésébe fogjak.

Végül azokat, akik bár nem tudták, vagy nem akarták segíteni munkámat, ugyanakkor munkakedvemet sem próbálták elvenni.

Képjegyzék:

(A disszertációban szereplő képek a szerző saját digitális felvételei, kivétel: 23, 54, 55, 56, 57, 67, 68, 71, 72, 76, 77, 78 kép)

- 1.kép Számítógépes képszerkesztő programokkal összeillesztett fotók, keresztmetszet csiszolat, normál és lumineszcens felvétele.(kép forrása: *Salai: Mária a Gyermek Jézussal és Keresztelő Szent Jánossal, Szépművészeti Múzeum, restaurálta: Szentkirályi Miklós*)
2. kép *Cinkfehér* réteg keresztmetszeti lumineszcens képe
- 3.kép *zöldföld* réteg keresztmetszete, olaj kötőanyagban.
- 4.kép *zöldföld* réteg keresztmetszete, lumineszcens felvétel
- 5.kép *zöldföld* réteg keresztmetszete, lumineszcens felvétel
- 6.A-B. kép Keresztmetszet csiszolat normál és lumineszcens felvételen (*smalte*) *Minta származási helye: Szépművészeti Múzeum, Régi szobor osztály: Lorenzo Ghiberti után:Madona Gyermekkel, ltsz.: 1169 (restaurálta: Boros Ildikó)*
- 7.kép *verdigris* szemcse, átmenő fényben
- 8.kép *mangán kék* szemcse, átmenő fényben
- 9.kép *természetes cinóber*, szemcse átmenő fényben
10. kép *malachit* szemcsék, átmenő fényben
11. kép *auripigment* szemcse, átmenő fényben
12. kép *egyiptomi kék*, átmenő fényben
13. kép *zöldföld*, átmenő fényben
14. kép *ultramarin*, átmenő fényben
15. kép *smalte*, szemcsék átmenő fényben
16. kép *realgár*, szemcse átmenő fényben
17. kép *stroncium-sárga*, átmenő fényben
18. kép *cinkfehér*, átmenő fényben
19. kép *bázikus-verdigris*, szálas kötegben átmenő fényben
20. kép *bázikus-verdigris*, szálas megjelenése átmenő fényben
21. kép *mínium* polikristályos csomói, átmenő fényben
22. kép *scheele zöld* aggregátuma, átmenő fényben
23. kép *kobalt sárga* dentrikus aggregátumokban, átmenő fényben (kép forrása: Cornman M.: Cobalt Yellow (Aureolin), Artists' Pigments szerk:Feller R.L. (Cambridge 1986) 37-46o.)
24. kép *mesterséges azurit*, átmenő fényben
25. kép *mesterséges azurit*, átmenő fényben, keresztezett polarizátorral
26. kép *cinóber* szemcse, átmenő fényben
27. kép *azurit* szemcse, átmenő fényben
28. kép *csont fehér* szemcse, átmenő fényben
29. kép *malachit* szemcse, átmenő fényben
30. kép *smaragd zöld* aggregátum, átmenő fényben
31. kép *mínium* aggregátum, átmenő fényben
32. kép *zöldföld* szemcse, átmenő fényben
33. kép *zöldföld* keresztmetszetben, lumineszcens felvétel
34. kép *zöldföld* szemcse, átmenő fényben
35. kép *zöldföld* szemcse, átmenő fényben
36. kép *atacamit* szemcse, átmenő fényben
37. kép *bázikus-verdigris* szálas kötege, átmenő fényben
38. kép *smalte* szemcse, átmenő fényben
39. kép *ónfehér* szemcse, átmenő fényben

40. kép *smalte* szemcsék keresztmetszeten
41. kép *ónfehér* keresztmetszeten
42. kép *egyiptomi kék*, átmenő fényben
43. kép *smalte*, átmenő fényben
44. kép *smalte*, átmenő fényben
45. kép *ultramarin* szemcse, átmenő fényben
46. kép *ultramarin* szemcse, elforgatva átmenő fényben
47. kép *realgár* szemcse, átmenő fényben
48. kép *vivanit* szemcse, átmenő fényben
49. kép *semleges verdigris* szemcsék, átmenő fényben
50. kép *ultramarin*, átmenő fényben
51. kép *egyiptomi kék*, átmenő fényben
52. kép *azurit*, átmenő fényben
53. 95. kép *természetes cinóber*, átmenő fényben
54. kép *ultramarin*, átmenő fényben (kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
55. kép *egyiptomi kék*, átmenő fényben (kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
56. kép *azurit*, átmenő fényben ((kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
57. 96. kép *természetes cinóber*, átmenő fényben (kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
58. A-B. kép *azurit* szemcse, átmenő fényben
59. A-B-C. kép *smalte* szemcse átmenő fényben, részben keresztezett polarizátornál és érzékeny ibolya (550nm) segédlemez alatt.
60. A-B kép *króm-oxid-hidrát zöld (viridián)* átmenő fényben és részben keresztezett polarizátornál.
61. kép A-B *mínium* szemcsék, átmenő fényben és részben keresztezett polarizátorral:
62. A-B kép *mangán kék* szemcsék, átmenő fényben és részben keresztezett polarizátorral
63. A-B. kép *mesterséges vas-oxid*, átmenő fényben és keresztezett polarizátornál.
64. A-B. kép *masszikot* (ólom sárga), átmenő fényben és keresztezett polarizátornál
65. A-B. kép *egyiptomi kék* szemcse átmenő fényben
66. kép *azurit* szemcse átmenő fényben
67. A-B kép *porosz kék*, átmenő fényben és Chelsea filterrel. (kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
68. A-B. kép *mesterséges ultramarin*, átmenő fényben és Chelsea filterrel. (kép forrás: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
69. kép *Smalte* pigment nyitólapja
70. kép *Auripigment* nyitólapja
71. kép *Természetes ultramarin* használata (egyres kép forrása: Howard Helen: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003))
72. kép *Azurit* használata (egyres kép forrása: Howard Helen: *Pigments of English Medieval Wall Paintings* (London, 2003) J. Gettens E. W. Fitzhugh: *Azurite and Blue Verditer/ Artists' Pigments Vol. 2 / szerk.:A. Roy* (Oxford 1993).)
73. kép *Természetes vas-oxid vörösek* használata
74. kép *Azurit* elváltozása (egyres kép forrása: Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM Elsevier* (2004))
75. kép *Azurit* elváltozása

76. kép *Cinóber* elváltozása (egyres kép forrása: Grout R. és Burnstock A.: A study of the Blackening of Vermilion / Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 2000/1 15-22o)
77. kép *Cinóber* elváltozása (egyres kép forrása: Keune K., Boon J.: Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion in Paintings (Analytical Chemistry 2005, 77, 4742-4750)
78. kép *Cinóber* elváltozása (egyres kép forrása: Keune K., Boon J.: Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion in Paintings (Analytical Chemistry 2005, 77, 4742-4750)
79. kép *Természetes ultramarin*, fotótechnikai vizsgálatai
80. kép *Természetes vas-oxid* vörösek, fotótechnikai vizsgálatai
81. kép *Azurit* keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken
82. kép *Zöldföld* keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken
83. kép *Zöldföld* keresztmetszet csiszolata normál és lumineszcens felvételeken
84. kép *Természetes ultramarin* átmenő fényben
85. kép: *Természetes ultramarin* átmenő fényben
86. kép *Verdigris* átmenő fényben
87. kép: *Verdigris* átmenő fényben
88. kép *Zöldföld* szemcsék, átmenő fényben
89. kép *Smalte* szemcsék, átmenő fényben
90. kép *Azurit* kémiai analízise
91. kép *Azurit* kémiai analízise
92. kép *Természetes ultramarin* kémiai analízis
93. kép *Porosz kék* kémiai analízise
94. kép *Kobalt kék* összesítő dia

Irodalomjegyzék:

- Asperen de Boer, J.R.J. van (1974): "An Examination of Particle Size Distributions of Azurite and Natural Ultramarine in Some Early Netherlandish Paintings" *Studies in Conservation*, 19. 233-243
- Bauer J., Bouska V., Tvrz F. (1982/1989): *Drágakőkalauz*, Prága / Budapest
- Berrie H. B (szerk, 2007): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 4.*, National Gallery of Art, Washington
- Berrie B. H. (1997): Prussian Blue, *Artists' Pigments vol.3*, E. W. Fitzhugh (szerk), Oxford, 191-218
- Bognár László (1995/2007): *Ásványnévtár*. Elte, Eötvös kiadó, Budapest, <http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b10122/index.html?highlight>
- Binger H. (1996): Smalte, *Restauro* 1996/1 36-39.
- Bomford D., Dunkerton, J., Gordon D., Roy A., (1980); "Three Panels from Perugino's Certosa di Pavia Altarpiece" *National Gallery Technical Bulletin* 4, 3-31,
- Bomford D., Dunkerton, J., Gordon D., Roy A., (1989/2002); *Italian Painting before 1400, in Art in the Making*, National Gallery Company, London
- Burnstock, A.R.; Jones, C.G.; Cressey, G. (2003): "Characterisation of artists' chromium-based yellow pigments" *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 17 74-84
- Crown D. A. and Crim M. (1968): *The Forensic Examination of Paints and Pigments USA*,
- Daniilia S., Sotiropoulou S, Bikiarisa D, Salpistis C, Karagiannisa G, Chrysoulakisc Y, Priced A, Carlone J H. (2000): Panselinos' *Byzantine wall paintings* in: the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination *Journal of Cultural Heritage* 1, 91–110
- Davidson M. W. (1995-2007): *Molecular Expressions, Exploring the World of optics and microscopy*, <http://micro.magnet.fsu.edu/index.html>
- Davies J. (2006): Microscopy and archival research: Interpreting results within the context of historical records and traditional practice, *Infocus issue* 3, sept, 2006
- Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium CD-ROM*, Elsevier (2004) *A Dictionary of Historical Pigments*. Elsevier - Butterworth Heinemen. 499 pp. *Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier - Butterworth Heinemen. 416 pp
- Edkins Jo (2005): *Pigments* <http://gwydir.demon.co.uk/jo/minerals/pigments.htm>

- Draždák, K. (1974): Mineralogická analýza červeného a žlutého barviva neolitické keramiky (MMK) z Těšetic-Kyjovic, okres Znojmo, *Sborník Prací Fil. Fakulty Brněnské University*, E19: 69-79o MBK (Mährische Bemalte Keramik)
- Feller L. R. and Bayard M. (1986): Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with the Polarizing Microscope./ *Artists Pigments vol.1*, Feller R (szerk.), Oxford, 285-298
- Feller L. R. (szerk. 1986) *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol 1, Oxford, 1986
- Ferretti M. (1993): *Scientific Investigations of Work of Arts*. Roma
- Fiedler I. And Bayard A. M. (1997): *Emerald Green and Scheele's Green*, in: *Artists' Pigments Vol. 3*, E. W. Fitzhugh (szerk.), Oxford, 219-171.
- Fiedler I.-Bayard M. (1986): *Cadmium Yellows, Oranges and Reds*, in: *Artists' Pigments Vol.1* Feller R.L.(szerk.), Cambridge 63-108o.
- Fitzhugh E.W. (szerk. 1997) *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3, National Gallery of Art, Washington D C
- FitzHugh, E.W.; Zycherman, L. A (1983): "An early man-made blue pigment from China - barium copper silicate" *Studies in Conservation* 28 IIC, London 15-23
- Fitzhugh, E.W.: Zycherman, L.A. (1992): "A purple barium copper silicate pigment from early China" *Studies in Conservation* 37 145-154
- Fitzhugh E. W. (1997): *Oripiment and Realgar* in: *Artists' Pigments Vol. 3*, E. W. Fitzhugh (szerk.), Oxford, 47-80 o.
- Fitzhugh E.W. (1986): *Red Lead and Minium* in: *Artists' Pigments vol. 1* Feller R.L.(szerk.), Cambridge, 109-140
- Galambos Éva (2006): Általánosan a festett műtárgyak fotótechnikai és mikroszkópos vizsgálatairól in: *Isis, Erdélyi Magyar restaurátor füzetek* 5, Székelyudvarhely 52-60
- Gettens J. R.- Stout L. G. (1942/1966): *Painting Materials*. New York
- Gettens R.J, Fitzhugh E. W. (1993): *Azurite and Blue Verditer*, in: *Artists' Pigments Vol. 2*, A. Roy (szerk.), Oxford, 23-36.
- Gettens J.R. & Fitzhugh E. W. (1993): *Malachite*, in: *Artists' Pigments Vol. 2*, A. Roy (szerk.), Oxford, 183-193
- Gettens, Rutherford J.; Stout, George L. "A Monument of Byzantine wall painting - the method of construction" *Studies in Conservation* 3 (1958) 107-119

- Gettens R. J. and Feller R. L. and Chase W.T. (1993): Vermillion and Cinnabar in: Artists Pigments 2., A. Roy, (szerk), Oxford 159-182.
- Grissom Carol A. (1986): *Green Earth*. in: Artists' Pigments Vol.1 Feller R.L.(szerk), Cambridge, 141-167 o.
- Harley R. D. (1970): *Artists' Pigments c.1600-1835*. London
- Hartshorne N. H., Stuart A. (1964): *Practical Optical Crystallography*, London
- Hans E (2005): Musivgold, rekonstruktion eines historischen pigments, in: *Restaura* 2005/6 420-425
- Helen H. (2003): *Pigments of English Medieval Wall Paintings*, London,
- Helwig K. (2007): *Iron oxide Pigments: natural and synthetic*, in: Artists' Pigments Vol. 4, Berrie H. B. (szerk.), Oxford, 39-95 o
- Hommes M.E. (2004): *Changing Pictures, Discoloration in 15th-17th-century Oil Paintings*, Archetype, London
- Hradila D., Grygara T., Hradilova J., Bezdic P., (2003): Clay and iron oxide pigments in the history of painting (Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic), 250 68 R^{ez}, Czech Republic in: *Applied Clay Science* 22 223– 236
- JAIC - Journal of the American Institute for Conservation
<http://aic.stanford.edu/jaic/index.html>
- Kázmér Miklós, közreműk. Lóczy Dénes (1995): *Angol-magyar geológiai szótár - English-Hungarian Geological Dictionary*, ELTE Eötvös,
<http://www.hik.hu/index.asp?r=261&a=s>
- Károlyi Anna (2002): *Főként Európa területén az ókortól a XIX. század végéig használatos szervesen fehér, sárga és barna pigmentek*. szakdolgozat, MKE, Budapest
- Keune K., Boon J. (2005): Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion in Paintings in: *Analytical Chemistry*, 77, 4742-475
- Kilgarlin Center for Preservation of the Cultural Record, The cochineal, Forum for student work: *Common medieval pigments*
<http://www.ischool.utexas.edu/~cochineal/html-paper/a-baker-04-pigments.html>
- Kriston László.: *Műtárgyak fontosabb röntgen és gamma-sugaras vizsgálata*. Budapest, MKF
- Kriston László. (2002): *A műtárgyvizsgálatok alapjai*, Egyetemi jegyzet, MKE,
- Kubovics Imre Dr.(1993): *Közvetmikroszkópia I-II*. Tankönyvkiadó, Budapest

- Kühn, H (1968): "Lead-tin Yellow" *Studies in Conservation* 13 7-33
- Kühn, H(1970). "Verdigris and Copper Resinate" *Studies in Conservation* 15 12-36
- Kühn H. (1984): *Farbmaterialien*, Reclams-Handbuch der künstlerischen Techniken Stuttgart,
- Kühn H.-Curran M. (1986): *Chrom Yellow and Other Chromate Pigments*, in: Artists' Pigments Vol.1 Feller R.L.(szerk), Cambridge 187-218
- Kühn H. (1993): *Lead-Tin Yellow*, in: Artists' Pigments Vol. 2, A. Roy (szerk.), Oxford, 83-112o.
- Laurie A.P. (1967): *The Painter's Methods and Materials*. New York
- La Rie R. (1982): Fluorescence of paint and varnish layers . *Studies in Conservation* 27 1-7, 65-69, 102-108
- Lovas Béla (1984): *Mikroszkóp –mikrokozmosz*, Gondolat, Budapest
- Mikó Árpád, Poszler Györgyi (1997, szerk.): *M.S. Mester Vizitáció-képe és egykori selmebányai főoltára*, Magyar Nemzeti Galéria, Budapest
- Mactaggart, P. (1994) *A Pigment Microscopists Handbook* (Kiadatlan kurzus jegyzet)
- Mactaggart, P., Mactaggart, A. (1980): "Refiners' Verditer" *Studies in Conservation* 21 37-45
- McCrone, W., (1973-1980): *The Particle Atlas: An Encyclopedia of Techniques for Small Particle Identification* 2nd ed. Ann Arbor Science, Ann Arbor <http://www.mccrone.com/>
- Mühlethaler B. és Thissen J. (1993): *Smalt* in: Artists' Pigments Vol. 2, A. Roy (szerk.), Oxford, 113-130
- Naumova, M.M.; Pisareva, S.A.; Nechiporenko, G.O. (1990): "Green copper pigments of old Russian frescos" *Studies in Conservation* 35 81-88.
- Newman R. (1997): *Chromium Oxide Greens* in: Artists' Pigments Vol. 3, E. W. Fitzhugh (szerk), Oxford, 273-294o.
- Nicolaus K. (1998): *The Restoration of Paintings*. Cologne
- Pellant C. (1992/1993): *Kőzetek és ásványok*, London/Budapest
- Price M., Walsh K. (2005/2006): *Kőzetek és ásványok*, Panemex, Grafo, Budapest
- Plesters J. (1993): *Ultramarine Blue, natural and synthetic* in: Artists' Pigments Vol. 2, A. Roy (szerk.), Oxford, 37-55o.

- Riederer J. (1984): *Műkincsekről vegyész-szemmel*. Budapest
- Riederer J. (1997): *Egyptian Blue* in: Artists' Pigments Vol. 3, E. W. Fitzhugh (szerk), Oxford, 23-45,
- Roy, A. (szerk, 1993): *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics.vol 2*, National Gallery of Art, Washington és Oxford University Press, Oxford
- Roy, A.; Berrie, B. (1998): "A new lead-based yellow in the seventeenth century" *Painting Techniques. History, Materials and Studio Practice. Contributions to the IIC Dublin Congress*, 7-11 September 1998 160-165.
- Roy A. (2007): *Cobalt Blue*. in: Artists' Pigments vol.4, Berrie H. B. (szerk.) Oxford, 151-165
- Seccaroni C., Moiola P. (1995): Pigmenti Base di Rame: Fonti Storiche e Analisi Scientifiche / *O.P.D. restauro* 1995/7 216-252o.
- Speleers, L. (1999).: "An early example of the use of mosaic gold" *Zeitschrift fur Kunsttechnologie und Konservierung* 13 1 50-54.
- Swissedu:*Pigments* <http://www.swisseduc.ch/chemie/pigmente/pigmente/index.html>
- Thompson V. D. (1956): *The Materials and Techniques of Medieval Painting*. New York
- Trentelman, K., L. Stodulski, and M. Pavlosky, (1996): Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy. *Analytical Chemistry* 68, p.1755-1761
- Townsend, J.H. (1993): "The materials of J.M.W. Turner: Pigments" *Studies in Conservation* 38 231-254
- Townsend J. H. Dr., Keune K. Dr., (2006): Microscopical techniques applied to traditional paintings *Infocus, Issue 1, Marc, 2006*
- Zöldföldi J., Kasztovszky Zs., Mihály J., Richter S. (2004): Honnan származik a Lázpisz lazuli? Roncsolásmentes eredetvizsgálat Prompt Gamma Aktivációs Analízis segítségével / *Archeometriai Műhely* 2004/1. 16
- Volkert Emrath: Berlin-Restaurierung von Gemalden: Alte Pigmente <http://home.snafu.de/v.emrath/pigmente.htm>
- Wallert, A. (1984): Orpiment und Realgar, *Maltechnik-Restauro*, 90, 45
- Wainwright I.N.M.-Taylor J.M.-Harley R.D. (1986): *Lead Antimonate Yellow*, in: Artists' Pigments Vol.1 Feller R.L.(szerk), Cambridge 219-254

- Webmineral: Alphabetical Listing of Mineral Species.
http://webmineral.com/Alphabetical_Listing.shtml
- Webexhibits: Pigments Through the Age, <http://webexhibits.org/pigments/intro/>
- Wehlte K. (1967/1994): *A festészet nyersanyagai és technikái*, Balassi kiadó, Budapest
- Winchell A.N., Winchell H. (1964): *The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Solid Substances: Optical Properties of Artificial Minerals*, New York
- Zeiss ingyenes software mikroszkópos méréshez (Axiovision LE):
<http://www.zeiss.de/C12567BE0045ACF1/Contents-Frame/668C9FDCBB18C6E2412568C10045A72E>