

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut
Analüütilise keemia õppetool

Sandra Lisbeth Heinlo

**EESTI BAROKIAJASTU MEISTRI CHRISTIAN ACKERMANNI
ARTEFAKTIDE MATERJALIUURINGUD**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendajad: teadur Signe Vahur, PhD

prof. Ivo Leito, PhD

Tartu 2020

Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID	4
1 SISSEJUHATUS	5
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1 Projekt „Christian Ackermann – Tallinna Pheidias, ülbe ja andekas“	6
2.1.1 Järva-Madise kiriku altarisein	7
2.1.2 Koeru kiriku krutsifiks	9
2.2 Värvid	10
2.2.1 Pigmendid	10
2.2.2 Sideained	11
2.2.3 Täiteained	12
2.2.4 Christian Ackermanni tegutsemise ajal kasutatud värvid	12
2.3 Analüüsimeetodid	13
2.3.1 Optiline mikroskoopia	13
2.3.2 Infrapunaspektroskoopia	13
2.3.3 ART-FT-IR mikrospektromeeter	16
2.3.4 SEM-EDS	16
3 EKSPERIMENTAALNE OSA	17
3.1 Analüüsitavad proovid	17
3.2 Analüüsi etapid	18
3.3 Värviproovide mikroskoopilised uuringud	19
3.4 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektromeetriga	20
3.5 Proovide analüüs ATR-FT-IR mikrospektromeetriga	20
3.6 Proovide analüüs SEM-EDS meetodil	21
4 TULEMUSED JA ARUTELU	22

4.1	Järva-Madise kiriku altari proovide uurimistulemused.....	22
4.1.1	Järva-Madise kiriku altari proovide mikroskoopiline analüüs.....	22
4.1.2	Järva-Madise kiriku altari proovide keemiliste uuringute tulemused.....	23
4.2	Koeru kiriku krutsifiksi proovide uurimistulemused	27
4.2.1	Koeru kiriku krutsifiksi proovide mikroskoopiline analüüs	27
4.2.2	Koeru kiriku krutsifiksi proovide keemiliste uuringute tulemused	27
4.3	Kokkuvõtlikud tulemused	30
5	KOKKUVÕTE	33
6	SUMMARY	34
7	KASUTATUD KIRJANDUS	36
8	LISAD.....	40

KASUTATUD LÜHENDID

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) - nõrgendatud täielik sisepeegeldus

BSD (*backscattered electron detector*) – tagasihajunud elektronide detektor

DLaTGS – L-alaniiniga dopeeritud deutereeritud triglütüsiinsulfaat

DTGS - deutereeritud triglütüsiinsulfaat

EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) – energiadiispersiivne röntgenspektroskoopia

EELK - Eesti Evangeelne Luterlik Kirik

EKA - Eesti Kunstiakadeemia

EKM - Eesti Kunstimuuseum

EKUK - Eesti Keskkonnauuringute Keskus

FT (*Fourier-transform*) - Fourier' teisendus

GC - gaasikromatograafia

ICR - ioonsüklotronresonants

IR (*infrared*) – infrapuna

MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization) – abimaatriksiga laserdesorptsioon-ionisatsioon

MCT (*mercury cadmium telluride*) - elavhõbe-kaadmium-telluriid

MS – massispektromeetria

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) – skaneeriv elektronmikroskoopia

XRF (*X-ray fluorescence*) - röntgenfluorestsents

1 SISSEJUHATUS

Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetooli kultuuriväärtuste uuringute töögrupp osaleb Eesti Kunstimuuseumi (EKM), Eesti Evangeelse Luterliku Kiriku (EELK) ja Eesti Kunstiakadeemia (EKA) algatatud suurprojekti „Christian Ackermann – Tallinna Pheidias, ülbe ja andekas“, mis toimub aastatel 2016–2020. Christian Ackermann oli Eesti barokiajastu (17. saj lõpu, 18. saj alguse) üks andekamaid puunikerdajaid, kelle loomingut on võimalik imetleda erinevates kirikutes üle Eesti. Suurejoonelisse projekti on kaasatud erinevad oma ala spetsialistid ning sellisel viisil ja nii ulatuslikult pole Christian Ackermanni loomingut varem uuritud. Projekti käigus teostatakse põhjalikud kunstiajaloolised, objektide struktuurilised ja seisundi ning materjalide keemilised uuringud, mille tulemiks on 2020. aastal raamatu väljaandmine ning veebikeskkonna loomine, kuhu on talletatud nelja aastaga saadud analüüsitulemused. Analüütilise keemia töögrupi ülesanne on teostada põhjalikud keemilised materjali koostise uuringud, kasutades erinevaid instrumentaalseid analüüsimeetodeid. Käesoleva töö uurimisobjektid on pärit Järva-Madise ja Koeru kirikutest, kus võeti proove altarilt (korpusest, lõunapoolselt inglilt ja Kristuse kujult) ning krutsifiksilt (ristilt ja Kristuse kujult).

Bakalaureusetöö eesmärgid on järgmised:

1. teha kindlaks Järva-Madise ja Koeru kirikutest pärit altari ja krutsifiksi algupäraseid materjalid;
2. tuvastada, kas mõlemas uuritavas kirikus olevatel objektidel on kasutatud samu materjale ning värviskeemi, mis on iseloomulik Christian Ackermannile;
3. koondada ja võrrelda saadud materjalide keemilise koostise infot ning panna vastavusse ajalooliste tulemustega.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Projekt „Christian Ackermann – Tallinna Pheidias, ülbe ja andekas“

Puuskulptor Christian Ackermann tegutses Eestis aastatel 1670–1710 ja oli selle aja üks kõige keerulisema iseloomuga ja skandaalsemaid meistreid. Soovides töötada vabameistrina, suutis ta murda end oma kunstiga välja aastasadu püsinud jäigast tsunftisüsteemist ning valmistada oma töökojas selle perioodi kõik Põhja-Eesti silmatorkavamad kirikusisustuselemendid: altarisainad, kantslid, vapp-epitaafid, krutsifiksid jms. Christian Ackermannil on väga ära tuntav nn ackermannlik stiil, mis ilmus umbes 1680. aasta teisest poolest ning püsis (muutudes aastatega veel detailsemaks) kuni meistri surmani 1710. aastal (suri arvatavasti katku). Kõige rohkem on seda võimalik näha Ackermanni loodud figuurides ning seda iseloomustavad reaalsed proportsioonid, tööde liikuvus ja suurepäraselt nikerdatud emotsioonid [1]. Christian Ackermannile on stiili järgi omistatud umbes 20 teost, kuid dokumentaalse kinnitusega on neist vaid Tallinna toomkiriku altarisain [2]. Vabameistrina töötades oli Ackermannil Tallinnas teadaolevalt vähemalt kaks töökoda ja ta ei töötanud üksi: tal oli mitmeid abilisi nii tiserite kui maalijate hulgast. Seega tekib küsimus: mis tööd ikkagi kuulusid Christian Ackermannile? Tema loomingut on oluline uurida unikaalse stiili, tööde rohkuse ning palju ebaselge info tõttu artefaktide osas.

Uurimisprojekti „Christian Ackermann – Tallinna Pheidias, ülbe ja andekas“ (2016–2020) eesmärk on põhjalikult uurida Christian Ackermanni loomingu erinevaid aspekte: ajaloolisi nüansse, materjalikasutust, tisleri- ja puunikerduskunsti tehnilisi võtteid jne. Lisaks oli uuringute oluline osa kaardistada kirikus kohapeal objektide füüsilised kahjustused ja seisukord (konserveerimisvajaduse selgitamine) ning Ackermannile mittekuuluvad hilisemad detailid (hilisemad ümberkujundused ja restaureerimised). Projekti raames uuritakse Ackermannile omistatud töid arvukatest kirikutest nii Tallinnas (Toomkirik, Niguliste, Püha Vaimu) kui ka mujal Eestis (Hageri, Juuru, Järva-Madise, Karuse, Koeru, Kullamaa, Lihula, Martna, Rapla, Simuna, Türi, Vigala). Projekti juhtpartnerid on Eesti Kunstiakadeemia (EKA), Eesti Kunstimuuseum (EKM) ja Eesti Evangeelne Luterlik Kirik (EELK). Lisaks neile osalevad projektis erinevad asutused, näiteks Maksu- ja Tolliamet, Eesti Keskkonnauuringute Keskus (EKUK), Tallinna Linnaarhiiv, Rändmeister OÜ, Archaeovision OÜ, sh Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetool.

Projekti raames alustati uuringuid erinevates kirikutes, kus tehti esmased uuringud kohapeal ning võeti proovitükikesed edasisteks uuringuteks laborites. Kirikutes kohapeal tehti näiteks pildindustehnoloogilised uuringud (EKA, Archaeovision OÜ), röntgenuuringud (Maksu- ja Tolliamet), portatiivse-XRF-iga elementuuringud ning stratigraafilised analüüsid (sondaazid) [3]. Nüüdseks on kirikutes uuringud lõppenud ja töö käib veel laborites ning tegeletakse uurimustulemuste interpreteerimisega. Kirikutes tehtud uuringutest saab rohkem lugeda projekti koduleheküljelt [4].

TÜ analüütilise keemia kultuuriväärtuste töögrupi ülesandeks on teostada kirikute objektidelt võetud proovitükikeste põhjalikud materjaliuuringud erinevate instrumentaalmeetoditega (nt mikroskoopilised uuringud, ATR-FT-IR, SEM-EDS).

Antud bakalaureusetöö uurimusobjektideks valiti Järva-Madise kiriku altar ja Koeru kiriku krutsifiks. Need objektid valiti sellepärast, et kirikus sondaaze (käsitsi väljakraabitud värvide kiht-kihilist ülesehitust) tehes tuvastati objektidel erinevaid värvitoone ning tekkisid mitmed materjalide keemilise koostisega seotud uurimisküsimused (nt originaalvärvi ja -krundi koostis), mis vajasisid põhjalikumat uurimist laborites. Lisaks jälgiti, et uurimisobjektid pärineksid erinevatest kirikutest, et neid saaks hiljem võrrelda ja teha järeldusi ka piirkonniti.

2.1.1 Järva-Madise kiriku altarisein

Esialgne Järva-Madise kirik ehitati ilmselt 13. sajandi lõpus. See ei sarnanenud ümberkaudsete, vaid pigem Saare- ja Läänemaal asetsevate kirikutega [5]. 14. sajandi alguses võlviti pikihoone ja ehitati võlvitud lõunaeeskoda [6].

Järva-Madise kiriku altarisein on valminud 1690-ndatel aastatel. Altar on omistatud Christian Ackermannile selle detailide ja figuuride nikerdusstiili järgi. On ka arvatud, et altari tegemise idee tuli juba varem Lüdert Heissmannilt ning Christian Ackermann realiseeris selle. Kiriku altar on segu Simuna ja Vigala kirikute altaritest, mis on loodud umbes samal ajavahemikul [7]. Lisaks on sellel palju sarnasusi II maailmasõjas hävinud Ackermanni uhkeima teosega, mis asus Märjamaa kirikus. Järva-Madise kiriku altaril on Christian Ackermannile omane kolmnurkne kompositsioon ning puudulikud külfiguurid [2]. 19. sajandil, pärast uue altarimaali soetamist, kujundati altar põhjalikult ümber ning algsest ilmest puudub selge ettekujutus. Arvatavasti värviti samal ajal ka altarisein üle tumepruuni ja valge värviga, mis on säilinud tänapäevani (vt Joonis 1).

Altarisein paistab teiste uuritavate kirikute seas silma, kuna esmapilgul võiks seda ekslikult pidada mõne teise meistri tööks, kuna sellel puuduvad nii mõnedki olulised detailid, mis on teistel Christian Ackermanni töödel. Nimelt on sellel vaid üks korpus ja figuuridel ornamentaalne dekoor, samas puuduvad külfiguurid. Altarit peetakse siiski Ackermanni tööks, kuna altariseina detailide kaupa vaadates võib märgata väga ackermannlikku stiili. Samuti on kujude ja ornamendi nikerdusstiil suurmeistri käekirjaga [6].

Lisainfot seni tehtud uuringutest saab lugeda projekti kodulehelt [8].



Joonis 1. Järva-Madise kiriku altar. (Foto: prof. Hilka Hiiop, EKA)

2.1.2 Koeru kiriku krutsifiks

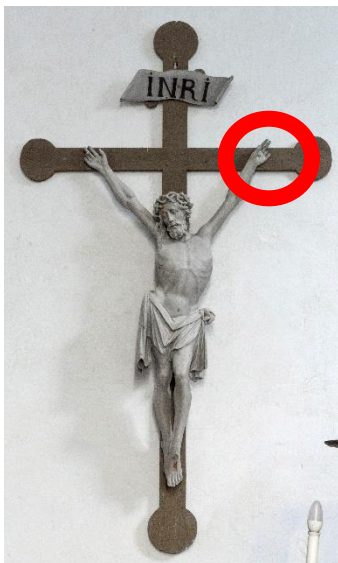
Koeru kirik pärineb arvatavasti 13. sajandi lõpust, kui selle rajas Liivi ordu. Kirikut rajades tehti see pikihoone poolt täielikult avatuks, moodustades võidukaarele kompositsiooniliselt vastava tornikaare. See oli lahendus, mida hiljem korrati kõiki Järvamaa torniga kirikuid ehitades. Kirik sai tõsiseid kahjustusi Liivi sõja ning Põhjasõja käigus, kui seda rüüstati ning põletati. 18. sajandil taastati kiriku katus ning tehti korda ka ülejäänud hoone [9].

Koeru kiriku krutsifiks (ristil kujutatud Kristus) on tõenäoliselt valmistatud 1690-ndate aastate teisel poolel ning asub praegu kiriku kooriruumi seinal. Enne seda on kujul olnud teisigi asukohti: altari kohal aknaraami küljes ning ühe kirjelduse alusel ka võidukaarel altari ruumi ees [10]. Koeru kiriku krutsifiks on omistatud Christian Ackermannile stiilianalüüsi järgi ja on tema üks paremaid töid, kui lähtuda selle nikerduste detailsusest.

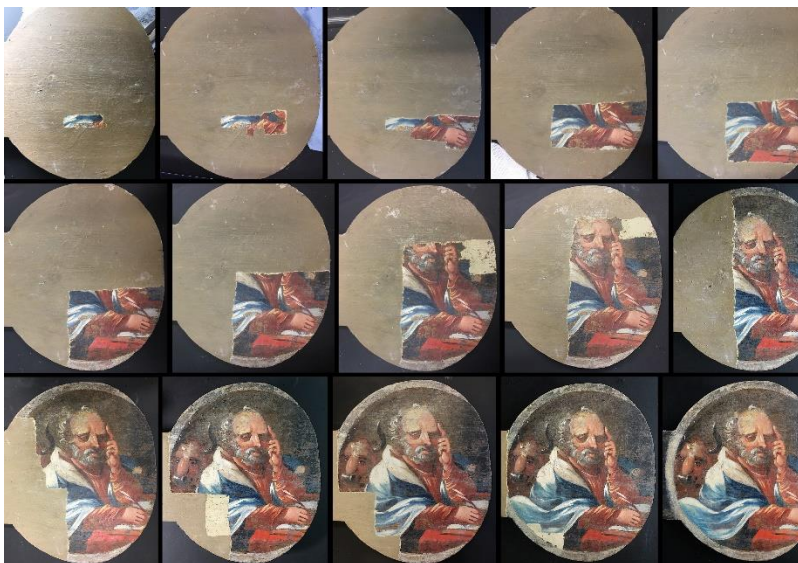
Antud uurimisobjekti kohta on kunstiajaloolased öelnud, et tegemist on väga naturalistliku värvilahendusega. Nad on välja toonud, et risti löödud Kristuse surnukeha laibavärvi saavutamiseks värviti kuju esmalt üle roheka alustooniga ning alles selle peale kanti ihuvärv [11].

Kuna projekti raames eemaldati krutsifiksilt ülemaalingud, siis avaldus selle ristile maalitud väga kõrge kvaliteediga maaling (vt Joonis 2 ja Joonis 3), millel kujutati Luukast, üht neljast evangelistist [12]. Tegemist on suure avastusega, kuna 17. sajandi maale ei tuvastata kuigi tihti. See leid polnud aga põhjus, miks Koeru kiriku krutsifiks valiti antud töösse, kuna avastus tehti tunduvalt hiljem. Tallinna Linnamuuseumi kogudes on maal, mis omistati stiili poolest samale kunstnikule, kuid tema nimi pole teada, kuna sel ajal enda töid ei signeeritud [13].

Lisainfot seni tehtud uuringutest saab lugeda projekti kodulehel [14].



Joonis 2. Koeru Kristuse krutsifiks enne uuringuid. (Foto: prof. Hilikka Hiiop, EKA)



Joonis 3. Koeru krutsifiksi rist esimesest proovi võtmisest maalingu avamiseni. (Foto: prof. Hilikka Hiiop, EKA)

2.2 Värvid

Värvidele annab neile iseloomuliku värvi pigment, mis on segatud sideainega [15]. Samuti on värvi koostises täiteained, kuna need parandavad värvi keemilisi (kuivamiskiirus, valguskindlus) ja füüsikalisi (läige, voolavus) omadusi, alandades lisaks hinda [16].

2.2.1 Pigmentid

Pigmentid on kindla värvusega peeneteralised pulbrid, mis disperseeritakse värvide valmistamisel sideaines [17]. Pigmente jagatakse anorgaanilisteks ja orgaanilisteks aineteks.

Keemilise koostise poolest kuuluvad anorgaaniliste pigmentide hulka raskmetallide oksiidid, sulfiidid, karbonaadid, kromaadid, sulfaadid, fosfaadid ja silikaadid. Kompleksühendeid on nende seas vähe, kuid nende hulka kuulub üks väga oluline pigment: Preisi sinine. Lihtainetest kasutatakse pigmentidena süsinikku, kulda ning alumiiniumit [17]. Sama keemilise koostisega mineraalse päritoluga anorgaaniliste pigmentide värvitoonid võivad üksteisest suuresti erineda. Näiteks võib raudoksiidi värvus varieeruda pigmendiosakese erineva suuruse tõttu oranžist punakaspruunini [18]. Orgaanilised pigmentid (nt indigo, litoölubiin) on vees ja orgaanilistes lahustites mittelahustuvad sünteetilised ained [19]. Reeglina on nad hea toonimistugevusega ja neil on puhtad toonid [20]. Pigmentide juures on oluline nende keemiline stabiilsus, eriti valguse, õhu

ning niiskuse suhtes. Üldiselt võib öelda, et mida tugevam on peale langev päikese kiirgus ning kõrgem temperatuur ja niiskus, seda kiiremini kaotavad pigmendid oma originaaltooni. Näiteks redutseeruvad kromaadid valguse käes kroomoksiidiks [17]. Teiste valguse käes toimuvate fotokeemiliste reaktsioonide tulemusel võib pigmendi värvus tuhmuda, tumeneda, pruunistuda või muul moel muutuda [21]. Oksiididest koosnevad pigmendid on enamasti keskkonnatingimuste suhtes väga vastupidavad. Pigmendid, mis koosnevad raskmetallide oksiididest, on üldiselt aluselised ning reageerivad õlivärvides vabade rasvhapetega [22].

Kõige olulisem parameeter pigmentide juures on nende värvus, mis on tingitud kindla lainepikkuse neeldumisest [23]. Värvust mõjutab pigmendiosakese kuju, tekstuur ning eelmainitud suurus. Peale värvuse on oluline ka murdumisnäitaja, millest sõltub suuresti pigmendi kattevõime. Mida kõrgem on pigmendiosakeste murdumisnäitaja, seda suurem on pigmendi kattevõime [17].

2.2.2 Sideained

Sideaine on värvi mittelenduv osa, mis hoiab koos nii pigmendi osakesi kui ka pigmenti ja maalimisalust [24]. Lisaks muutub sideaine õhuga kokkupuutel tahkeks ja elastseks. Sideained on valmistatud orgaanilistest ainetest [16].

Õlivärvid ehk värvid, mille sideaine on õli [21], on sajandeid olnud populaarseimaks valikuks [25]. Kõige enam kasutatakse värvi valmistamiseks linaseemneõli, kuid seda on asendatud ka moonivõi pähkliõliga. Tänapäeval kasutatakse rafineeritud linaseemneõli, mis on toodetud tööstuslikult. Linaseemneõli koosneb erinevate rasvhapete triglütseriididest. Kõige enam leidub linaseemneõlis linoolhappe- (30–60%) ning linoleenhappejääke (20–45%). Mida rohkem sisaldab õli küllastumata rasvhappeid (iseäranis mitmekordselt küllastumata rasvhappeid), seda kiiremini ta kuivab [21].

Temperavärvides (ehk emulsioonivärvides) on sideaineks mõni valguline aine. Ajalooliselt on kasutatud selleks munavalget või -kollast (ja ka nende segu) [23]. Munavalge ja -kollane koosnevad erineva kontsentratsiooniga samadest ühenditest. Munavalge koosneb suures osas veest ja albumiinist ning lisandina väikeses koguses õlist, mineraalainetest ja muudest ühenditest. Munakollases on suurema osakaaluga õli ja letsitiin [21].

2.2.3 Täiteained

Täiteaineteks on anorgaanilised pulbrid, mille olulisus on värvi hinna alandamine ning omaduste parandamine (näiteks veekindlaks muutmise) [26]. Hea kattevõimega pigmentide korral kasutatakse täiteaineid tihti ka värvi „lahjendamiseks“, mis võimaldab suurendada värvikogust ilma hinnalist pigmenti lisamata ja alandada seeläbi värvi hinda. Omadustelt on täiteained tavaliselt valge või värvitu värvusega, inertsed ning madala kattevõimega. Selliste omadustega on näiteks kriit (CaCO_3), baariumsulfaat (BaSO_4), kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja kvarts (SiO_2) [17].

2.2.4 Christian Ackermanni tegutsemise ajal kasutatud värvid

Christian Ackermanni tegutsemise aastad Eestis (1670–1710) jäävad siinsesse barokiajastusse, kui kasutati palju erinevaid kirkaid värve. Sel ajal kasutati sinistest pigmentidest enim smalti ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CoO}$), ultramariini ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), asuriiti ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) ja indigot ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$). Kollastest pigmentidest kasutati enim kollast ookrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + silikaadid), Naapoli kollast ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ või $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), auripigmenti (As_2S_3) [27] ja plii-tinakollast (Pb_2SnO_4) [28]. Punastest pigmentidest kasutati kinaveri (HgS), punast ookrit (Fe_2O_3 + silikaadid) ja orgaanilisi pigmente, mille kohta öeldakse ka lakipigmendid (*red lake*) (madarapunane, karmin, košenill jt). Rohelistest pigmentidest olid levinumad vaseroheline ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), roheline muld ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ja malahhiit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Pruunidest kasutati umbrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + savi) ja pruuni ookrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + silikaadid). Valgetest kasutati pliivalget ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) ja valget värvi täiteaineid, nagu kriit (CaCO_3) ning kips ($\text{CaCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Musta värvi saavutamiseks kasutati viinamarjamusta/lambitahma (C) ja elevandiluumusta ($\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3 + \text{CaCO}_3$). Kui sideainena kasutati 15. sajandini näiteks muna, siis peale seda hakkas aina tavalisemaks saama linaseemneõli kasutamine ehk populaarsust kogusid õlivärvid [27].

17. sajandil olid populaarsed lüstervärvid, millele on iseloomulik metallikiht (tavaliselt hõbe) ja selle peal olev poolläbipaistev värvikiht, mis on eelistatult madala kattevõimega [29]. Punaste lüstervärvidena kasutatakse enamasti orgaanilisi pigmente (nn punased lakipigmendid (*red lake*)). Nende valmistamiseks on kaks peamist meetodit, mis mõlemad hõlmavad tugevat alust ja alumiiniumoksiidi, kuid neid kasutatakse erinevas järjekorras. Esimese meetodi puhul ekstraheeritakse esmalt värvaine lahusest ning seejärel lisatakse sellele maarjast

($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Selle käigus sadestub pigment koos alumiiniumi ja hapnikuga. Tulemuseks on kompleksühend, mille kohta võib öelda ka amorfne hüdrateeritud Al_2O_3 . Teine meetod sarnaneb esimesele suures osas, kuid reagentide lisamise järjekord on ära vahetatud - alus lisatakse alumi ja pigmendi lahusele [30].

2.3 Analüüsimeetodid

Käesoleva töö teostamisel kasutati värviproovide uurimisel järgmisi analüüsimeetodeid: optiline mikroskoopia, infrapunaspektroskoopia, skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (SEM-EDS). Alljärgnevalt on nendest instrumentaalmeetoditest kirjutatud veidi pikemalt.

2.3.1 Optiline mikroskoopia

Optiline mikroskoop on pärit umbes 17. sajandist ning seda on ajalooliselt olnud väga lihtne toota, mistõttu on seda palju kasutatud. Tööpõhimõte on sellisel mikroskoobil lihtne: kasutatakse nähtavat valgust ning läätsede süsteemi, et suurendada väikseid objekte silmaga nähtavaks.

2.3.2 Infrapunaspektroskoopia

2.3.2.1 Infrapunaspektroskoopia üldiseloostus

Infrapunaspektroskoopiaks (IR spektroskoopiaks) nimetatakse uurimismeetodit, mille tööpõhimõte on uurida erineva sagedusega (lainepikkusega) infrapunakiirguse neeldumist materias. Erineva struktuuriga molekulid neelavad erineva sagedusega infrapunakiirgust ja annavad seega erinevaid infrapunaspektreid ehk iseloomulikke neeldumisjoonte kogumeid, mis sõltuvad molekulide struktuurist [31].

Et molekul saaks siirduda ühelt võnkumise energiatasemelt teisele, peab see neelama kindla energiaga kvandi. Sideme võnkumine ergastub kiirguskvandi neeldumise tulemusena ning kiirguskvandi lainepikkus (lainearv) sõltub ergastatud sideme jäikusest ja võnkumises osalevate molekuli osade – eeskätt sidemega seotud aatomite – massidest. Jäikade sidemete või kergete aatomite puhul on võnkesagedus ja sellele vastav lainearv kõrge ning analoogselt ka vastupidi. Igal molekulil on erinev struktuur: aatomituumade ja sidemete ruumiline paigutus. See tagab igale molekulile iseloomuliku IR spektri [32,33]. Funktsionaalrühmad neelavad infrapunakiirgust üldiselt üsna kitsas lainearvude vahemikus, kuid neeldumismaksimumi täpset lainearvu mõjutab ka ülejäänud molekuli ehitus. Enamasti on IR spektrite põhjal võimalik kindlaks määrata, millised

põhilised funktsionaalrühmad analüüsitavas aines sisalduvad ning saada mõningat infot selle kohta, milline on nende keemiline ümbrus [34].

Infrapunaspektroskoopia on laia kasutusalaga analüüsimeetod. IR spektromeetriga saab analüüsida tahkeid, vedelaid, gaasilisi, pulbrilisi, polümeerseid ja poolvedelaid aineid. Saadavad spektrid on väga informatsioonirikkad. Iga killuke spektrist sisaldab olulist infot molekuli kohta. Samuti on infrapunaspektromeetrit hea kasutada, kuna see on kiire, proove pole vaja palju ette valmistada ning analüüsiks sobivad ka väga väikesed proovid [32]. Kuid kõige positiivse kõrval on ka negatiivset. Päris kõiki analüüte pole IR spektromeetriga siiski võimalik määrata. Selleks, et infrapunakiirgus neelduks, peab uuritav molekul sisaldama sidemeid, mille dipoolmomendid võnkumise käigus muutuvad. See omadus muudab spektri saamise võimatuks paljude lihtainete, monoatomaarsetest ioonidest koosnevate või mittepolaarsete keemiliste sidemetega ainete puhul. Ka väga suure hulga komponentidega segusid on raske infrapunaspektroskoopiaga uurida, kuna komponentide neeldumismaksimumid võivad ulatuslikult kattuda, mis teeb interpreteerimise väga raskeks või võimatuks. Keeruliste segude spektrite lahtimõtestamiseks on vaja kasutada võrdlusspektreid, mis kuuluvad kas kindlate komponentide segule või individuaalsetele ainetele. Ka vesilahuseid ei saa infrapunaspektromeetriga hästi mõõta, kuna vesi neelab infrapunast kiirgust, mis jätab sageli varju lahuse teised komponendid [35].

Infrapunaspektromeeter ei suuda määrata erinevaid koostisosi jälgede tasemel ning seda omadust võib pidada nii puuduseks kui ka eeliseks. Puudusena tuleb see esile, kui soovitakse analüüsida proovides väga madalas sisalduses esinevaid komponente, kuna nende signaalid jäävad põhikomponentide signaalide varju. Küll aga saab paljude analüüsides korral lugeda seda eeliseks, sest väikesed ja sageli ebaolulised lisandid ei mõjuta spektrit oluliselt. Praeguste võimaluste korral saadakse masinaga mõõtes tulemus, mis näitab tähtsamaid ja kõige peamisi komponente, jättes kõrvale ebaoluliselt väikese sisaldusega koostisosad.

2.3.2.2 *FT-IR spektromeeter*

FT-IR spektromeetrit ehk Fourier' teisendusega IR spektromeetrit kasutatakse praegusel ajal kõige enam [36]. FT-IR spektromeeter koosneb põhiliselt kolmest osast: infrapunakiirguse allikas, Michelsoni interferomeeter ning detektor [35].

Infrapunakiirguse allikana kasutatakse mitmesuguseid kuumi kehi. Nendelt kiirguv soojuskiirgus ongi infrapunakiirgus. Kesk-infrapunaalas on levinumad allikad ränikarbiidist valmistatud Globari

varras ja nikroomtraat, mis on elektriliselt sobiva temperatuurivahemikuni kuumutatud [33,35,36]. Interferomeetri ülesanne FT-IR spektromeetrites on muundada pidev kiirgus pulseerivaks signaaliks (interferogrammiks) interfereentsi abil. Saadud signaal sisaldab pulsatsiooni kujul kõigi kiirgusvoos esinevate sagedustega võnkumiste superpositsiooni [33]. Detektorite ülesanne FT-IR spektromeetris on kiirguse intensiivsuse muundamine elektrisignaaliks. Kuna IR kiirgus on soojuskiirgus, siis võivad detektorid töötamiseks kasutada just temperatuurimuutust [35,36]. Selliseid materjale, mille elektrilised omadused sõltuvad temperatuurist, nimetatakse püroelektrilisteks materjalideks ning nendest valmistatud detektoreid nimetatakse püroelektrilisteks detektoriteks. Enamasti valitakse selliseks detektoriks deuterereitud triglütüülsulfaadil (DTGS) põhinev detektor, milles temperatuuri muutusega kaasneb elektrilise impulsi teke. DTGS detektor on lihtne ja kiire, kuid annab tagasihoidliku signaal-müra suhte, mistõttu ei sobi see kõrgema tundlikkusega mõõtmise jaoks. Nõudlikumate proovide jaoks kasutatakse fotoelektrilisel efektil põhinevat MCT ehk elavhõbe-kaadmium-telluriid detektorit, kus infrapunakiirguse neeldumisel kanduvad mittejuhtivad valentsielektronid juhtivustsooni. See omakorda vähendab materjali takistust ning koostöös intensiivse kiirguse ja konstantse pingega on MCT materjali läbiva elektrivoolu tugevus suurem. Kiirguse tõstmine ning parem signaal-müra suhe tõstab masina hinda oluliselt ning lisaks ei saa seda kasutada madalate lainearvude juures ja seda peab jahutama vedela lämmastikuga [35].

Kui saadud interferogrammile rakendada Fourier' teisendust, siis on võimalik saada tulemuseks infrapunaspekter: kiirguse intensiivsuse sõltuvus sagedusest [36].

2.3.2.3 ATR-FT-IR spektroskoopia

Nõrgendatud täieliku sisepeegelduse (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) meetodit on kasutatud juba aastast 1959, kuna see võimaldab mittedestruktiivselt analüüsida nii tahket, pulbrilist kui ka vedelat proovi [16].

FT-IR spektromeetrites kasutatakse ATR meetodit, surudes proovi vastu kõrge murdumisnäitajaga kristalli. IR kiirgus suunatakse proovile läbi selle kristalli nii, et kiirgus proovi ja kristalli piirpinnalt täielikult „sisepeegeldub“. Proovi analüüsimiseks surutakse see vastu kristalli pinda, kusjuures kristalli murdumisnäitaja peab olema kõrgem kui proovil. Piirpinnani jõudes peegeldub kiirgus tagasi kristalli, kuid siseneb samas siiski mõne mikromeetri ulatuses proovi, kus osa kiirgusest neeldub. Neeldumine ei toimu kõigil lainepikkustel samamoodi, vaid osad

lainepikkused neelduvad rohkem, teised vähem. Spektri moodustavad proovis neeldunud lainepikkustel tekkinud neeldumismaksimumid, mis tekivad lainepikkustel, kus proov neelas kiirgust [37].

2.3.3 ART-FT-IR mikrospektromeeter

IR mikrospektromeetri abil on võimalik analüüsida väikeseid proove, registreerida neist spektreid ning lisaks saab näha pinnast pilti, milles tekitatakse kontrast mõne spektrijoone põhjal [38]. Selleks kasutatakse infrapunaspektromeetriga integreeritud optilist mikroskoopi. Optiline mikroskoop võimaldab valida proovi pinnal piirkondi ja punkte, millest IR spektromeeter mõõdab seejärel spektri. IR mikrospektromeetri abil on võimalik mõõta kolmel režiimil: tagasipeegelduva kiirgusega, läbiva kiirgusega ja ATR režiimil. Kõige enam kasutatakse mõõtmiseks ATR režiimi, kuna sellega on võimalik saada minimaalse proovi ettevalmistusega hea signaal-müra suhtega spektrid. Mõõtmise jaoks asetatakse proov liigutatavale plaadile ning seda liigutatakse seni, kuni ATR otsik on kontaktis proovi selle osaga, mille spektrit soovitakse mõõta. Kui kontakti tugevus on tarkvara abil paika reguleeritud, siis mõõdetakse spekter [32, 36].

2.3.4 SEM-EDS

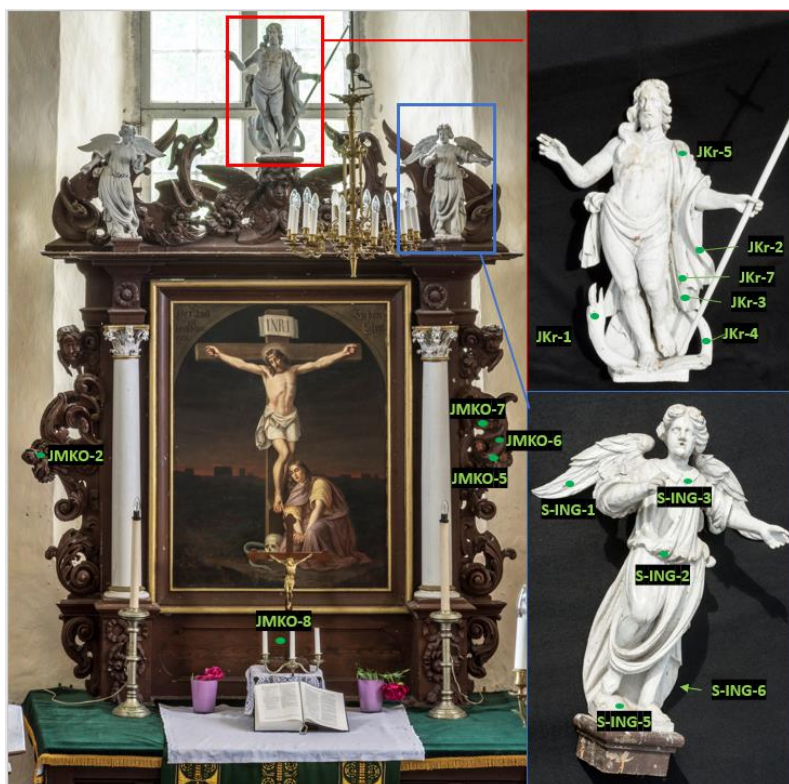
Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) ühendatud energiadiispersiivse röntgenspektromeetriga (EDS) on üks peamisi meetodeid värviproovide elementanalüüsi jaoks [16]. SEM tekitab vaakumis elektronkiire ning seda fokuseeritakse kuni proovi pinnale jõudmiseni. Kui elektronkiir tabab proovi, siis osa elektrone hajuvad tagasi, mille püüavad kinni detektorid. Neid elektrone registreerides suudab masin koostada elektronpildi, mis kajastab proovi pinna topograafiat [39]. EDS registreerib proovi elementkoostise määramiseks SEM-i tekitatud elektronkiire toimel proovist eraldunud röntgenkiirguse. Iga element kiirgab nendes tingimustes erineva energiaga kvante. Seega saab kiirgunud kvantide energiat mõõtes määrata, mis elemendid proovis on, ning kvantide hulka mõõtes on võimalik teada saada nende elementide suhtelised kogused.

SEM-EDS on destruktiivne meetod: suurte proovide puhul eraldada tükk, mis mahub masinasse [40]. Küll aga suudab SEM-EDS analüüsida väga väikeseid ja ka kihilisi proove, kui nähtavad kihid on asetatud kiire suunas risti [16]. Masin tuvastab elemente alates 0,1 massiprotsendist ning see on abistav info näiteks pigmentide ja täiteainete määramisel [41].

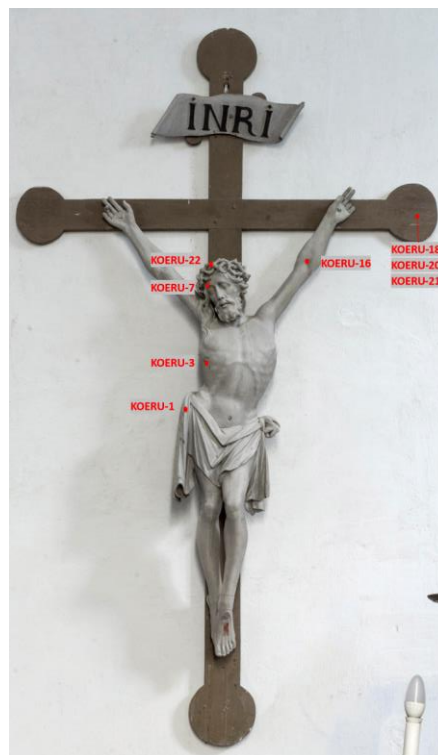
3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Analüüsitavad proovid

Käesolevas töös analüüsitavad proovid on pärit Järva-Madise ja Koeru kiriku artefaktidelt. Järva-Madise kiriku altari altari analüüsiti 16 proovi, mis olid võetud ühelt lõunapoolse ingli figuurilt (5 proovi), Kristuse figuurilt (6 proovi) ning altari korpusest (5 proovi). Proovide võtmise asukohad on esitatud Joonisel 4 ning märgitud roheliste täppidega. Koeru kiriku krutsifiksil uuriti 8 proovi ja proovide võtmise asukohad on Joonisel 5 märgitud punaste täppidega. Proovid kogusid erineval ajal EKA restaureerimistudengid. Erinevates kirikutes võeti proove erinevalt, näiteks sisaldasid osad proovid kõiki kihte, teised ainult üht kindlat värvikihti. Kuna töö peamine tööülesanne oli tuvastada originaalsed või algupärased värvikihid, siis tegi see töö keerulisemaks. Lisas 1 Tabelis 1 on toodud mikroskoobi fotod proovikübemetest enne analüüsi, mis illustreerivad hästi töö keerukust.

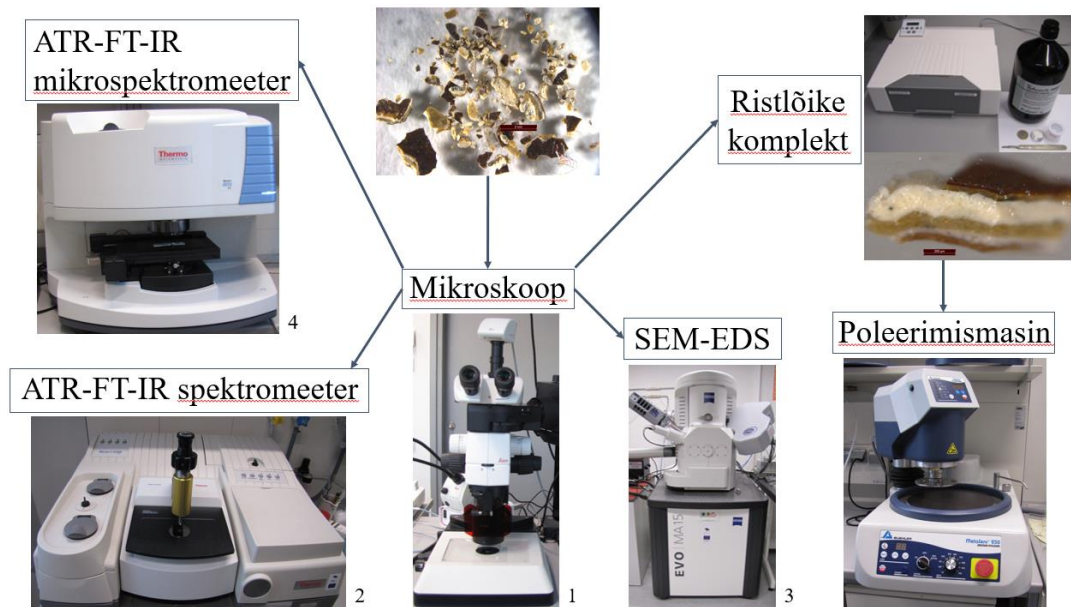


Joonis 4. Järva-Madise altari proovivõtukohad.
(Foto: prof. Hilikka Hiiop, EKA; tähistused: autor)



Joonis 5. Koeru krutsifiksi
proovivõtukohad. (Foto: prof.
Hilikka Hiiop, EKA; tähistused:
autor)

3.2 Analüüsi etapid



Joonis 6. Analüüsi etapid.

Joonisel 6 on toodud illustratiivselt uuringute põhilised etapid. Uuringute tegemise järjekord oli järgmine: (1) mikroskoopiline analüüs, (2) uuringud ATR-FT-IR spektromeetriga, (3) elementanalüüs SEM-EDS-iga ja (4) täpsustavad uuringud ATR-FT-IR mikrospektromeetriga.

Uuringuteks saadud analüüsitavad proovitükikesed olid väikestes minigripi kottides. Analüüsimist alustati proovitükikeste kotist väljavõtmise ning klaasalusele asetamisega. Järgmiseks asetati klaasalusel olevad proovitükid Leica mikroskoobi alla, kus tehti proovidest suurendatud pildid.

Mikroskoopuuringute alusel otsustati, milliseid proovitükke tuleks uurida ATR-FT-IR spektromeetri ja SEM-EDS-iga ning millised tuleks valada polümeeri, et teha ristlõikelihv kiht-kihilise uurimise jaoks. Otsustamise tegi raskeks see, et palju oli sellised proove, mis sisaldasid palju lahtisi kihte, nende järjestus oli arusaamatu ning neid oli väga keeruline mikroskoobiga pildistada. Mõnedest tükkidest oli siiski võimalik teha mikrolihv ja neis sai pildistada värvikihtide järjestust. Edasiseks ATR-FT-IR ja SEM-EDS uuringuks valiti eelistatult alumised kihid, kuna töö ülesandeks oli tuvastada algupärane värvikiht. Lisaks analüüsiti ka selliseid lahtisi tükke, mis võiksid mõjutada originaalkihi tuvastamist, nt värvikihi all olevat krunti, kihti uuritava värvi vastas (peal olevat kihti) jne.

Kui proovi tükid olid kotist välja võetud, oli oluline teostada kõik etapid õiges järjekorras, kuna nõnda väikeste tükide kotti panemine ning kotist välja võtmine toob endaga kaasa proovide kao. Kui mikroskoobi alla sobivad kihid olid välja valitud, siis mõõdeti need kohe ATR-FT-IR spektromeetriga. Seejärel pandi samal päeval elektrit juhtivale süsinik-kilealusele SEM-EDS-iga tehtavate uuringute jaoks välja valitud proovid. Süsinik-kilealusele asetati mitme erineva proovi tükikesed ning neid analüüsiti SEM-EDS seadmega hiljem, mõnel teisel päeval. Lisaks tehti mõningatele proovidele täpsustavad uuringud ATR-FT-IR mikrospektromeetriga. Uuringud ATR-FT-IR mikrospektromeetriga tehti pärast ATR-FT-IR spektromeetri ja SEM-EDS tulemuste interpreteerimist, kui veenduti, et on vaja veel täpsustavaid analüüse. Selleks kasutati enamasti SEM-EDS analüüsi jaoks ettevalmistatud süsinik-kilealusel olevaid proove, kuid prooviti ka selliselt, et valiti uus kübe, mis asetati ATR-FT-mikrospektromeetri metallalusele ning analüüsiti.

3.3 Värviproovide mikroskoopilised uuringud

Uuringuid alustati proovitükkide dokumenteerimisega, milleks kasutati külvalgustusega Leica M165 FC stereomikroskoopi maksimaalse suurendusega 120x. Stereomikroskoobiga tehti fotod proovidest erinevatel suurendusastmetel. Proovide prepareerimiseks ja kihtide skalpelliga eraldamiseks kasutati Olympus SZX7 ringvalgustusega optilist mikroskoopi maksimaalse suurendusega 56x. Mikroskoobil kasutati valgustuseks ringvalgustust. Ringvalgustus erineb teistest selle poolest, et valgus tuleb proovi suhtes ülevalt ning ringselt tavapärase küljelt valgustamise asemel.

Mõnede proovide puhul oli värvikihtide struktuur väga keeruline ning mugavama uurimise jaoks tuli värvitükist valmistada polümeeri valatud ristlõikelihv. Selleks valati silikoonvorm poolenisti täis Technovit 2000 LC polümeeri (ühekomponentne mono- ja difunktsionaalne metakrülaat) ning asetati viieks minutiks Technotray CU polümerisatsiooniaparaati. Seal toimus sinise valguse toimel polümeriseerumine, mis võimaldas uuritava proovitüki asetada ühe serva vastu nii, et lõpuks asus proov polümeeri keskel ja ühelt küljelt nähtavana. Polümeeri klotsi teise serva vastu asetati paberitükk proovi infoga. Järgmiseks täideti vorm mainitud polümeeriga servani ning asetati 30 minutiks polümerisatsiooniaparaati. Kihtide nägemiseks tuli saadud polümeeriklotsi lihvida ning poleerida MetaServ 250/Vector Power Head poleerimismasinaga. Lihvimiseks kasutati ränikarbiidist P400 (35µm) ja P1200 (15µm) lihvimispabereid ning poleerimiseks P4000 (5µm) lihvimispaberit. Ka poleeritud klotsist tehti pilt Leica stereomikroskoobiga.

3.4 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektromeetriga

ATR-FT-IR spektromeetriga analüüsiti enamus värvikihte. Selliseid proovikihte, mida oli liiga raske eraldada ning ei saanud ATR-FT-IR spektromeetriga mõõta, analüüsiti kas ATR-FT-IR mikrospektromeetriga või SEM-EDS meetodil.

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

Spektrite mõõtmine ja interpreteerimine toimus programmiga Thermo Electron's OMNIC 9, töötlemiseks kasutati programmi OMNIC Specta 2.0. Mõõtmised viidi läbi 256 skaneeringuga, resolutsioon oli 4 cm^{-1} ja lainearvude vahemik $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$. Mõõtmiseks valitud värvi- või krundikiht pidi olema võimalikult puhas naaberkihtide kübemetest (ka lakist/liimist), kuna need segavad spektri mõõtmist, tekitades soovimatuid maksimume või varjates uuritava kihi olulisi maksimume. Eraldamine toimus optilise mikroskoobi all käsitsi skalpelliga. Eelistatult valiti tükid, millel polnud teisel küljel uut kihti, kuna siis sai proovi suruda kõvemini vastu ATR kristalli, mis parandas signaal-müra suhet spektrites.

Interpreteerimist alustati spektrilt CO_2 ja niiskuse põhjustatud signaalide eemaldamisega. Seejärel märgiti neeldumismaksimumidele numbrid ja võrreldi referentsspektritega, mis saadi Tartu Ülikooli keemia instituudi analüütilise keemia õppetooli ATR-FT-IR spektrite andmebaasist [42].

3.5 Proovide analüüs ATR-FT-IR mikrospektromeetriga

Värviproovide analüüsiks kasutati ka Thermo Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi ATR režiimis, kasutades spetsiaalset ATR-otsikut (*SlideOnMicroTip Ge* ATR kristall, mis võimaldab mõõta kuni $3\text{ }\mu\text{m}$ suuruselt alalt). Analüüsimiseks kasutati samu proove samal alusel, mida analüüsiti SEM-EDS-ga. Mõõtmised toimusid lainearvude vahemikus $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ja skaneeringute arv oli 64.

Põhianalüüs viidi läbi punktmõõtmiste abil, kuid katsetati ka *mapping*-u ehk kaardistamise võimalust. Punktmõõtmistega mõõdeti kokku 94 IR spektrit ja tehti üks kaardistus, mille asukoha valimisel otsiti värvi puhul pigmenditerasid ning krundi puhul võimalikult siledat pinda.

3.6 Proovide analüüs SEM-EDS meetodil

Analüüsid teostati TÜ geoloogia osakonna SEM-EDS seadmega. Varasemalt ette valmistatud proovitükke analüüsiti Zeiss EVO MA 15 skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), mis oli ühendatud Oxford X-MAX energiadiispersiivse röntgenspektromeetriga (EDS). Selleks, et jäädvustada proovi pinna kujutist, tehti proovidest pildid tagasihajunud elektronide detektori (BSD) abil. Selle detektoriga saadud pildil on raskemad aatomid kujutatud heledamalt ning kerged aatomid tumedamalt ja selliselt tekitatud kontrast on käesoleva töö jaoks sobiv, sest proovi erinevad kihid koosnevad erinevatest elementide kombinatsioonidest ning seega tekib pilt, millel saab eristada kihte. Kuna SEM-EDS seadmega töötamise ajal olid proovid madalvaakumis, siis polnud vaja proove juhtiva materjaliga katta, kuna madala vaakumi režiimil töötades on mõõtekambris piisavalt gaasimolekule. Need gaasimolekulid ioniseeruvad ning tekitavad katioonide pilve, mis neutraliseerib proovi pinnale kogunevaid negatiivseid laenguid [43]. Piisas sellest, et mõõtmiseks pandi värviproovid süsinik-kilealusele. Elektronkiire kiirendav pinge oli analüüsimise ajal 20 kV.

SEM-EDS analüüsi eesmärk oli uurida proovide pinna topograafiat, pildistades proove suurema suurendusega kui varasemates etappides (suurendus vahemikus 100x–1250x). Lisaks kasutati SEM-EDS instrumendi võimalust kaardistada kogu proovi elementkoostis. Kasutatud tarkvara võimaldas uurida proovidel nii üht valitud punkti kui ka suuremat ala ning registreerida pinna erinevate osade EDS spektreid. Mõõtmiste tulemustena saadud spektreid töödeldi programmiga Aztec. Proovide erinevatest kohtadest mõõdeti EDS spektreid, millest käesolevas töös on toodud üks. Valiti sellised spektrid, mis illustreeriks SEM-EDS analüüsimeetodi kasulikkust käesoleva töö jaoks.

4 TULEMUSED JA ARUTELU

Bakalaureusetöö raames analüüsi kahte Christian Ackermanni loodud objekti: Järva-Madise kiriku altarit ja Koeru kiriku krutsifiksi. Töö eesmärgiks oli tuvastada algupäraseid värvikihid, järelda nende keemilise koostise tulemuste põhjal, kas tegemist oli Christian Ackermanni ajal kasutatud materjalidega ning tuvastada temale iseloomulik värviskeem. Alljärgnevalt kirjeldatakse Järva-Madise kiriku altari ja Koeru kiriku krutsifiksi analüüsitulemusi eraldi ning viimases peatükis (4.3) võrreldakse ja tuuakse koondatult välja olulisim.

Analüüsi käigus vastati enamikule järgnevatele uurimisküsimustele, mis olid püstitatud kunstiajaloolaste poolt:

- Mis kihistus on proovidel?
- Mis on algupärase värvide ja selle all oleva krundi keemiline koostis?
- Kas on kasutatud lüstervärve?
- Kas artefaktidel on kasutatud ehtsat kulda ja hõbedat?
- Millist sinist pigmenti kasutati?

4.1 Järva-Madise kiriku altari proovide uurimistulemused

Järva-Madise kiriku uurimisobjekt oli altar, mille keskmeks on maal risti löödud Kristusest. Maali ümbritseb raam, mille ülaosas on kolm kuju: Kristus ja kaks inglit. Ülemist osa hoiavad üleval maalist kahele poole jäävad sambad. Ülemaalingute tulemusena on Kristus, inglid ja sambad värvitud valgeks ning altari korpus pruuniks.

4.1.1 Järva-Madise kiriku altari proovide mikroskoopiline analüüs

Lisas 2 Tabelis 2 on toodud Järva-Madise kiriku altari proovidest mikroskoobiga tehtud fotod ja kihtide kirjeldused. Proovid sisaldasid sedavõrd palju kihte, et nii mõnigi kord oli väga keeruline tuvastada, milline värvikiht pärines originaalilt ja milline mõnelt ülemaalingult. Proovitükid olid väga lõhestunud, mistõttu oli kübemeid palju (vt Lisa 1 Tabel 1). Mikroskoobi all tehtud fotode ja EKA restaureerimistudengite poolt objektidele tehtud sondaažide põhjal tuvastati originaalkihid ja kihtide järjestus.

4.1.2 Järva-Madise kiriku altari proovide keemiliste uuringute tulemused

Analüüsiti 16 proovi, mis on võetud Järva-Madise altari erinevatest kohtadest (korpuse, lõunapoolne ingel ja Kristus, vt Joonis 4) ning nagu fotodelt on näha, siis olid proovid mitmekihilised. Töö käigus prooviti analüüsida kõiki kihte, kuid põhirõhk oli originaalvärvikihil, mis tuvastati „Christian Ackermann- Tallinna Pheideas, ülbe ja andekas“ projekti [3] raames tehtud sondaažide antud töö raames tuvastatud mikroskoopuuringute põhjal. Kuna kilekottides oli palju tükikesi ja värvikihte, millest kõigist polnud projekti raames tehtud sondaaži, siis oli raske aru saada, milline neist oli originaalne. Seetõttu analüüsiti valikuliselt kihte, mis suudeti eraldada. Kõik ATR-FT-IR ja SEM-EDS-iga teostatud Järva-Madise kiriku proovide uuringute tulemused on koondatud ühte suurde tabelisse, mis on toodud Lisas 3 Tabel 3. All-olevas arutelus on kokku võetud ainult algupäraste värvikihtide uurimistulemused. Lisas 4 Joonistel 1–16 on toodud värviproovide ATR-FT-IR spektrid ning Lisas 5 Tabelis 4 on toodud Järva-Madise kiriku proovidest mõõdetud SEM-EDS spektrid ning elementide kaardistused.

Altari korpuse oli enne projekti algust ühtlaselt pruun ja sambad valged (vt Joonis 1), kuid käesoleva töö raames tehtud uuringute käigus selgus, et algselt oli kasutatud palju värve. Korpuse vasakust servast detaili keskelt võetud proovi JMKO-2 põhjal ilmnes, et kasutatud oli nii sinist kui ka punast tooni. Sinist pigменти ATR-FT-IR spektroskoobiga tuvastada ei suudetud, mistõttu analüüsiti proovi ka ATR-FT-IR mikrospektromeetriga, millega tuvastati pigmendina Preisi sinine, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, (IR spektris neeldumismaksimum 2090 cm^{-1}) ning täiteainetena pliivalge (neeldumised $3537, 1450\text{--}1350, 1045, 681\text{ cm}^{-1}$), baariumsulfaat (BaSO_4) (neeldumised $1200\text{--}1000, 984, 632, 610\text{ cm}^{-1}$) ja kriit (CaCO_3) (neeldumised $1450\text{--}1350, 873\text{ cm}^{-1}$). See pigment avastati (sünteesiti) aastate 1704–1710 vahemikus Berliinis ning pole tõendeid kui kiiresti võis see jõuda Eestisse. Tavaliselt võis pigmentide siia jõudmisel arvestada vähemalt 10–20 aastaga. Kuna Ackermann suri 1710. a, siis võib oletada, et altari korpuse detaili võis hiljem keegi teine üle värvida (Chr. Ackermann oli puunikerdaja ja maalimisi tegid tema alluvad) või altari detaili ei valmistanud Christian Ackermann. Proovi JMKO-2 punase pigmenti tuvastamine oli keeruline. Kui vaadata ATR-FT-IR mikrospektromeetriga saadud IR spektrit, siis selle järgi on punast pigменти tuvastada keeruline, kuna enamus anorgaanilisi punaseid pigmente annavad neeldumisi allpool 600 cm^{-1} . Samas kui vaadata IR spektrit, siis selles on lai neeldumine lainearvude vahemikus $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, mis võib kuuluda nii silikaatsetele ainetele, kui ka süsivesikutele (viitab

orgaanilisele pigmendile). Selle IR spektri põhjal tuvastati ka täiteainetest kaltsiumkarbonaat (neeldumised 1450–1350, 872, 710 cm^{-1}) ja pliivalge (neeldumised 1450–1350, 677 cm^{-1}), sideaineks võib olla estri-tüüpi aine (nt õli). Punase värvi EDS spektri põhjal võib oletada, et pigmendiks on pliipunane (Pb_3O_4).

Korpuse küljes rippunud knorpel (irddetail) oli algupäraselt kirju. Knorpeli erinevad piirkonnad olid punast (proov JMKO-5), sinist (proov JMKO-6) ja helerohelist (proov JMKO-7) värvi. Punane värv (proov JMKO-5) sisaldab pigmendina kindlasti kinaveri, HgS , (neeldumine 278 cm^{-1}), mida kinnitavad ka EDS uuringud, ja välistada ei saa ka pliipunase (neeldumised 550–250 cm^{-1}) olemasolu. Punases värvis võidi täiteainetena kasutada pliivalget (neeldumised 1450–1350, 679 cm^{-1}) ja kriiti (CaCO_3) (neeldumised 1450–1350, 872, ~ 307 cm^{-1}) ning sideainena õli (neeldumised 3500–3000, 2918, 2850, 1734, 1169 cm^{-1}). Proovis JMKO-6 tuvastati sinise värvi pigmendina jällegi Preisi sinine (neeldumine 2092 cm^{-1}), sideainena õli (neeldumised 3500–3000, 2922, 2854, 1732 cm^{-1}) ning täiteainena pliivalge (neeldumised 3500–3000, 1450–1350, 680 cm^{-1}) ja CaCO_3 (neeldumised 1450–1350, 873, 712 cm^{-1}). Proovi JMKO-7 roheline värv sisaldab EDS spektri põhjal (vt spekter Lisas 6 Tabel 5) mõnda vaske ja kloori sisaldavat pigmenti (nt atakamiiti ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) ja vask(II)kloriidi (CuCl_2)). Kui vaadata ATR-FT-IR spektrit, siis selles on 1585 cm^{-1} juures terav karakteristlik neeldumine, mis viitab, et tegemist võib olla vask(II)kloriidiga (seda kutsutakse ka nn vase korrosiooni produktiks või vaseroosteks). CuCl_2 on kasutatud klaasi ja keraamika pigmendina. Kui võrrelda roheline kihi IR spektrit (neeldumised 1600–1400, 1049, 1028 cm^{-1}) vaserohelise võrdlusspektriga, siis on mõningasi sarnasusi, mistõttu ei saa päris välistada ka selle olemasolu. Seega võib roheliseks pigmendiks olla vask(II)kloriid või vask(II)kloriidi ja vaserohelise segu, täiteainetena on juures kriiti (CaCO_3) (neeldumised 1450–1350, 874 cm^{-1}) ning sideaine võib olla õli (neeldumised 3500–3000, 2918, 2850, 1736, 1713, 1238 cm^{-1}). Viimane korpuselt võetud proov JMKO-8 paiknes alumisel serval. Algupäraselt oli see tehtud kuldseks ning seda ehtsa kullaga, kuid juures oli ka hõbedat. Kuld ja hõbe on koos tuntud kui Zwischgold, mida kasutati kokkuhoiu eesmärgil [44].

Altari ülemises osas paikneb Kristuse kuju, mis peale ülemaalinguid oli üleni valge (tsinkvalget sisaldav õlivärv). Proovide uuringud paljastasid aga esialgsed toonid. Kristuse jalgade juures asuv madu värviti kõigepealt üleni mustaks ning seejärel tema silm punaseks. Musta pigmenti ei suudetud tuvastada (oletatavasti annab tooni süsi (C)), kuid EDS elementanalüüsi tulemusena

tuvastati täiteainetena pliivalge, CaCO_3 . Punase pigmendina tuvastati proovi JKr-1 alusel EDS elementide põhjal kinaver (HgS), lisaks võib juures olla ka pliipunast (Pb_3O_4). Selle punase värvi täiteaineteks on pliivalge (neeldumised $1450\text{--}1350$, 1045 , 679 cm^{-1}), BaSO_4 (neeldumised 1069 , 633 , 608 cm^{-1}) ja kriit (CaCO_3) (neeldumised $1450\text{--}1350$, 874 cm^{-1}), sideaine aga õli (neeldumised 2918 , 2849 , 1738 , 1516 cm^{-1}). Mao kerelt võetud proov (JKr-4) aga näitab, et ka kehal oli punast, kuid tumedamat tooni. EDS spektri põhjal saab öelda, et selle punase pigmendina tuvastati samuti kinaver (HgS) ja lisaks võib olla veel punast ookrit (Fe_2O_3) ning täiteainena kriit (CaCO_3). Sideainet ei saa EDS spektri järgi tuvastada. Punase värvi EDS spektris esinev plii võib kuuluda kas pliipunase (Pb_3O_4) või pliivalge ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) koostisse (välistada ei saa, et need esinevad mõlemad värvi koostises).

Kristuse figuuri keebilt võeti töös analüüsimiseks neli proovi (JKr-2, JKr-3, JKr-5, JKr-7). Nendest neljast võeti kolm (JKr-2, JKr-3 ja JKr-7) keebi keskelt ja proovivõtu-kohad asusid üksteisele päris lähestikku ning üks (JKr-5) veidi kõrgemalt öla pealt. Proovidel JKr-2, JKr-3 ja JKr-7 on kõigil punase kihi all hõbeda kiht, mille põhjal võib väita, et kõigil on tegemist samade lüstervärvidega. Lisaks on need lüstervärvile omaselt tumedama kumaga ja kergelt läbipaistvad. Mõningaid sarnasusi on ka nende proovide punaste kihtide IR spektrites (vt Lisas 4 Joonised 2, 3 ja 6): lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ja intensiivsemad neeldumised lainearvude vahemikus $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Nendes piirkondades annavad neeldumised tavaliselt silikaadid ja süsivesikud. Laia O-H valentsvõnkumise põhjal võib oletada, et punane värvaine sisaldab mingit süsivesikulist ainet. Proovi JKr-3 punase kihi IR spekter on teistest informatiivsem ja selle põhjal saab teha ka mõningaid järeldusi. Kui võrrelda selle proovi punase kihi IR spektrit täpse võrdlusspektriga, siis on näha sarnasusi (vt Lisas 7 Joonis 17). Täpset kasutati värvide valmistamisel selleks, et teha järgi punaseid lakkvärve, mida omakorda kasutati lüstervärvide valmistamiseks [45]. See näitab, et lüstervärvi tegemisel on kasutatud mingit orgaanilist pigmenti. Punase värvaine neeldumisi ei näe IR spektris sellepärast, et selle sisaldus proovis on palju väiksem ning täpse lisand domineerib ja katab selle neeldumised. Proovide JKr-2, JKr-3 ja JKr-7 punase kihi spektrites tuvastati sideainena estri-tüüpi aine (nt õli, vaik) ja erinevaid lisandeid (pliivalget ja kriiti), mis võivad olla värvikihis täiteainena või tulla spektritesse alumisest krundikihist. Kõigi kolme proovi punase kihi EDS spektrites tuvastati intensiivsed Pb ja Al maksimumid, mis võivad kuuluda punase värvaine (nt pliipunase või hüdreeritud alumiiniumoksiid) või punase värvi all oleva krundi koostisse (Pb pliivalge koostises). Orgaanilise

pigmendi tuvastamiseks on vaja lisaproovi ja teostada uusi uuringuid mõne kromatograafilise ja massispektromeetrilise meetodiga (nt GC-MS, MALDI-FT-ICR-MS, jt).

Õla peal asuva proovi JKr-5 kihtide hulgas polnud punast tooni nagu teistel keebi proovidel, vaid hoopis roosa kiht. Roosa värv on saadud kas kinaveri ja pliivalge või pliipunase ja pliivalge segust ning täiteainena kasutati CaCO_3 .

Kristuse kõrval seisavad altari tipus kaks samuti tsinkvalge õlivärviga üle värvitud inglit: põhjapool asuv ingel (N-Ingel) ja lõunapool asuv ingel (S-Ingel). Antud töös analüüsiti lõunapoolse ingli (S-Ingli) kuut proovi. Figuuri tiibadelt võetud proovi S-ING-1 kihistusest ilmneb, et tiivad võisid algselt olla punast värvi ja selleks võidi kasutada punast lüstervärvi. Punase värvi all on näha hõbedat ja sellist kihistust kasutati tihti lüstervärvide korral. Punase pigmendi määramine saadud IR spektri järgi on keeruline, samas saab tuvastada, et värvikiht sisaldab mingit valgulist ainet (neeldumised $3500\text{--}3000$, 2922 , 2850 , 1637 , 1539 , 1242 cm^{-1}). EDS elementide hulgas on Pb, mis võib kuuluda nii pigmendina pliipunasele kui ka täiteainena pliivalgele, Ca vihjab kriidi (CaCO_3) olemasolule ja elemendid Al, S, K, P erinevatele lisanditele. Ingli särgi alumine pool (S-ING-2) ja seelik figuuri selja tagant (S-ING-6) olid algselt helesinist värvi ning mõlemal proovil tuvastati pigmendina Preisi sinine (neeldumine 2088 cm^{-1}). Mõlema proovi puhul on täiteaineteks pliivalge (neeldumised 3531 , $1450\text{--}1350$, 1044 , ~ 837 , ~ 762 , ~ 678 , $(351)\text{ cm}^{-1}$) ja CaCO_3 (neeldumised $1450\text{--}1350$, 873 , 712 , $(\sim 314)\text{ cm}^{-1}$) ning sideaineks õli (neeldumised $(3600\text{--}3000)$, ~ 2926 , ~ 2856 , ~ 1738 , $\sim 1165\text{ cm}^{-1}$). Proovi S-ING-6 spektris tulid välja ka valkudele iseloomulikke neeldumisi, kuid need võivad kuuluda puidul olevale loomsele liimile. Ingli särgile meisterdati ka krae ning see värviti esmalt mustaks, kuid siis üle punase värviga (proov S-ING-3). Musta pigmenti ei suudetud tuvastada, kuna proovi oli liiga vähe. Punase pigmendina kasutati kinaveri, täiteaineks pliivalget (neeldumised $1450\text{--}1350$, 777 , 679 cm^{-1}) ja kriiti (neeldumised $1450\text{--}1350$, 872 , 712 , 297 cm^{-1}) ning sideaineks õli (neeldumised $3500\text{--}3000$, 2921 , 2851 , 1733 , 1165 cm^{-1}). Viimase lõunapoolse ingli proovina analüüsiti proovi S-ING-5, mis kujutas endast ingli jala alla jäävat alust. Sellel oli kaks esialgset värvikihti: kuldne ja selle peale kantud kollane kiht, mida mõlemat analüüsiti SEM-EDS meetodil, kuna IR spektroskoopiaks oli proovi kübe liiga väike. Uuringud näitavad, et tegemist on ehtsa kullaga. Kollase tooni jaoks kasutati kollast ookrit, täiteainetena CaCO_3 ja pliivalget. Sideainet ei ole võimalik SEM-EDS-iga tuvastada.

Uuringud näitavad, et kõik värvid pole Christian Ackermannile omased ja võivad olla kantud altarile hiljem. Selliseid järeldusi tehakse tuvastatud Preisi sinise põhjal, mis avastati ajaperioodil 1704–1710. Hilisemaks meistriks pakuvad kunstiajaloolased Johann Valentin Rabet, kes oli peale Christian Ackermanni järgmine suur puuskulptor. Rabe tegutses Eestis aastatel 1718–1746 ning selle aja jooksul meisterdas ja parandas ta puukujusid üle kogu Eesti [1]. Seega ei saa välistada, et tema võis altari juures mingeid detaile teha ja kasutada ka Preisi sinist sisaldavaid värve.

4.2 Koeru kiriku krutsifiksi proovide uurimistulemused

Koeru kiriku uurimisobjektiks oli krutsifiks, mis kujutab risti löödud Kristust. Tänapäevaks säilinud kuju värvipallett piirdub kahe tooniga: Kristusele kantud valge ning ristile kantud helepruuniga. Analüüsitud proovid olid väga väikesed, mis tegi uuringud keeruliseks.

4.2.1 Koeru kiriku krutsifiksi proovide mikroskoopiline analüüs

Lisas 8 olev Tabel 6 kujutab Koeru kiriku altari proovidest mikroskoobi all tehtud fotosid ja kihtide kirjeldusi. Krutsifiksi proovid olid mitmekihilised ja seetõttu oli algul keeruline aru saada kihtide järjekorrast. Lõpuks suudeti tuvastada kihistus ja ka algupärased kihid.

4.2.2 Koeru kiriku krutsifiksi proovide keemiliste uuringute tulemused

Uuritud krutsifiksilt võeti 8 proovi, millest kolm asusid risti horisontaalsel talal ning ülejäänud 5 Kristuse figuuril (vt Joonis 5). Kõik ATR-FT-IR ja SEM-EDS-iga teostatud Koeru kiriku krutsifiksi uuringute tulemused on koondatud kokkuvõtvalt tabelisse, mis on toodud Lisas 9 Tabelis 7. All-olevas arutelus on kokku võetud ainult algupäraste värvikihtide analüüsitulemused. Lisas 10 Joonistel 18-25 on toodud värviproovide ATR-FT-IR spektrid ning Lisas 11 Tabelis 8 Koeru kiriku proovidest mõõdetud SEM-EDS spektrid ja elementide kaardistused.

Uuringud näitavad, et niudevöö Kristuse puusadel (KOERU-1) oli maalitud algselt hõbedaseks. Proovi KOERU-1 analüüsimisel ilmnas, et tegemist oli tinalehega (vt EDS spektrit Lisas 11 Tabel 8), millega vaid imiteeriti hõbedat. Seda tehti selleks, et kuju hind oleks madalam, kuna tina on odavam kui hõbe.

Kristuse kehalt analüüsiti 3 proovi. KOERU-3 oli võetud roidelt ning seal kasutati värvilahendust, mis sisaldas esialgsetes kihtides roosat ihutooni ning punast, millega imiteeriti verd. Punase õlivärvi (neeldumised 3500–3000, 2918, 2850, 1734, ~1520, 1161 cm^{-1}) pigmendina võidi

kasutada kinaveri (neeldumised 337, 280 cm^{-1}) ja punast ookrit (neeldumised 3693-3620, 1028, 1005, 910, 530-397 cm^{-1}), EDS spektris esinev Hg kinnitab kinaveri (HgS) kasutamist ja elemendid Fe, Si, Al punase ookri (Fe_2O_3 +silikaadid) olemasolu. Täiteainena kasutati pliivalget (neeldumised 3500–3000, 1450–1350, 773, 677 cm^{-1}) ja kriiti (CaCO_3) (neeldumised 1450–1350, 874 cm^{-1}).

Proov KOERU-7 näitab, et Kristuse kulm värviti pruuniks. Selle jaoks kasutati pruuni õlivärvi (neeldumised 2920, 2850, 1738, 1712, 1315, 1245, 1165 cm^{-1}), mille pigment oli umbra (IR spektris neeldumised 1030, 770, 536 ja 472 cm^{-1} ning EDS spektris Mn ja Fe olemasolu) ja täiteaine võis olla kriit (neeldumised 1450–1350, 874, 712, 310 cm^{-1}) koos pliivalgega (neeldumised 1450–1350, 837, 679 cm^{-1}). Lisaks võib olla sideainete seas valku (neeldumised 2920, 2850, 1645, ~1520 cm^{-1}). Pruuni kulmu all oli ka roosa värv, kuna ilmselt värviti nagu esmalt üleni roosaks ning siis hakati detaile maalima. Roosa värv on tõenäoliselt saadud punase ja valge pigmendi kokku segamisel. IR spektri põhjal oli võimalik tuvastada pliivalge (neeldumised 3533, 1379, 1045, 854, 836, 768, 677, 389 cm^{-1}) ja sideainena õli (neeldumised 2922, 2852, 1732, 1522, 1093 cm^{-1}). Punane pigment tuli tuvastada EDS spektri põhjal. EDS spektris esinev Fe näitab, et roosa võis sisaldada punast ookrit (või puhast Fe_2O_3) ja Pb võib kuuluda kas pliivalge või pliipunase koostisse. Seega võidi roosa värv saada pliivalge ja punase ookri või pliivalge ja pliipunase kokku segamisel.

Kristuse figuuri paremalt käelt võeti proov KOERU-16, mis asus küünarliigese sisemisel küljel. See värviti vere imiteerimiseks punaseks, kuid laibaliku tooni saavutamiseks ka rohelise alustooniga. Rohelise õlivärvi (neeldumised 3500–3000, 2924, 2855, 1731, 1236 cm^{-1}) pigmendiks võib olla vaseroheiline (neeldumised 3331, 1546, 1403, 1034, 680 cm^{-1}), millele täiteainena oli lisatud CaCO_3 (neeldumised 1450–1350, 874 cm^{-1}) ja pliivalget (neeldumised 3500–3000, 1450–1350, 680 cm^{-1}). Punase õlivärvi (neeldumised 3500–3000, 2920, 2850, 1734, 1714, 1534, 1251, ~1151 cm^{-1}) pigment oli punane ooker (neeldumised 3695-3618, 1100-950, 912, 795, 538-422 cm^{-1}) ja kinaver (neeldumine 337 cm^{-1}), mille täiteaineteks olid CaCO_3 (neeldumised 1450–1350, 876, 719 cm^{-1}) ja pliivalge (neeldumised 1450–1350, 768, 679 cm^{-1}). Kinaveri (HgS) ja punase ookri (Fe_2O_3 +silikaadid) esinemist punases värvis kinnitavad ka EDS spektris esinevad elemendid.

Ristilt ühest piirkonnast võetud proovid KOERU-18, KOERU-20 ja KOERU-21 sisaldasid kübemetes seas nii rohelist, punast, sinist kui ka tumehalli värvikihti. Ühes kihistuses polnud kõiki värve, vaid need olid kõik erinevatest kihistustest, millel ühisosa oli alumine beež krunt ning pealmised valge ja kollakas-pruun kiht. Hiljem pealmiste värvikihtide alt avastatud maaling seletab olukorda hästi: selles piirkonnas oli maaling värvide poolest kirju (vt Joonis 3).

KOERU-18 punase pigmendina tuvastati EDS elementanalüüsi käigus kinaver (HgS) ning välja tulnud Pb võib kuuluda nii pliipunasele kui ka -valgele. Täiteaineks lisati CaCO_3 (neeldumised $1450\text{--}1350$, 877 cm^{-1}), sideaineks õli (neeldumised 2926 , 2856 , 1730 , 1157 cm^{-1}). Helesinise õlivärvi (neeldumised $3500\text{--}3000$, 2910 , 2848 , 1738 , ~ 1525 , 1165 , 729 cm^{-1}) tooni saamiseks võis olla kasutatud vasespõhist pigmenti (näiteks asuriit), täiteaineteks on pliivalge (neeldumised 3529 , $1450\text{--}1350$, 1043 , 852 , 837 , 771 , 678 , 359 cm^{-1}) ja BaSO_4 (neeldumised $1200\text{--}1050$, 982 , 634 , 602 cm^{-1}). Vaske sisaldavate ühendite juures võib olla lisandina ka vismutit. Välistada ei saa ka seda, et vismut tuli EDS spektris välja, kuna ta on värvikihi sees, sest pulbrilist Bi kasutati ka nn võlts-hõbeda või -kulla saamiseks. Rohelise värvikihi pigment tuvastati SEM-EDS analüüsil ning selleks oli vasespõhine pigment (vaseroheline või malahhiit), mida kinnitas ka IR spekter, millel oli näha malahhiidile vihjavad neeldumismaksimume (1099 , 1048 , 779 cm^{-1}). Täiteaineteks on pliivalge (neeldumised 3534 , $1450\text{--}1350$, 1048 , 835 , 677 cm^{-1}) ja CaCO_3 (neeldumised $1450\text{--}1350$, 873 cm^{-1}), sideaineks õli (neeldumised 2924 , 2853 , 1734 , 1165 cm^{-1}). EDS spektris tuli elementide seas välja ka Ag, mis kuulub alumisele hõbeda kihile, mis näitab, et selle roheline värv on lüstervärv. Tumehalli õlivärvi (neeldumised 2926 , 2854 , 1728 , 1713 , 1533 , 1313 , 1167 , 1090 , 725 cm^{-1}) pigmenti ei suudetud tuvastada, kuid täiteainetena on kasutatud pliivalget (neeldumised $1450\text{--}1350$, 1043 , 837 , 677 , 357 cm^{-1}) ja silikaate (neeldumised $1100\text{--}1000$, 779 , 760 , $\sim 588\text{ cm}^{-1}$). Proov KOERU-20 sisaldas esialgsetest värvidest helesinist, mille pigmendina tuvastati EDS spektris esinevate elementide järgi vasespõhine pigment (näiteks võib see olla asuriit), kuid selle täpsemaks määramiseks jätkuvad uurimisgrupis tööd. Täiteainetena tuvastati pliivalge (neeldumised 3529 , $1450\text{--}1350$, ~ 1043 , 837 , 766 , 676 cm^{-1}) ja CaCO_3 (neeldumised $1450\text{--}1350$, 874 cm^{-1}) ning sideainena õli (neeldumised $3500\text{--}3000$, 2917 , 2849 , 1734 , 1161 , 719 cm^{-1}). KOERU-21 oli võetud maalingu punaselt alalt ning pigmendina tuvastati punane ooker (neeldumised $1100\text{--}1000$, 540 , 457 cm^{-1}), mida kinnitavad ka EDS spektris esinevad elemendid (Fe, O). Täiteained on CaCO_3 (neeldumised $1450\text{--}1350$, 871 , 712 , 295 cm^{-1}) ja pliivalge

(neeldumised 3529, 1450–1350, 837, 773, 678 cm^{-1}) ning sideaine teistele proovidele sarnaselt õli (neeldumised 3500–3000, 2920, 2851, 1734, 1173 cm^{-1}).

Viimane proov KOERU-22 sisaldab rohelist lüstervärvi. Proov on võetud Kristuse peas kujutatud okaskroonilt. Rohelise kihi pigment on vasespõhine (nt vaseroheline, malahhiit) ning hõbe selle all on puhas Ag. Rohelise kihi täiteaineteks on pliivalge (neeldumised 1450–1350, 678 cm^{-1}), CaCO_3 (neeldumised 1450–1350, 871, 712 cm^{-1}) ja silikaadid (neeldumised 1100–1000, 914, 779, 758, 540–428 cm^{-1}) ning sideaine õli (neeldumised 3500–3000, 2923, 2852, 1734, 1713, 1377, 1248, 1161 cm^{-1}).

Koeru kiriku altar sobib hästi Christian Ackermanni värviskeemi. Kõik analüüsitud proovid andsid tulemusteks pigmente, mida Ackermanni ajal kasutati ning seega võib julgemalt väita, et Koeru kiriku krutsifiks on tehtud tema poolt. Risti analüüsimine oli alguses küll väga keerukas, kuid maalingu leid tegi kihistuse määramise palju lihtsamaks.

4.3 Kokkuvõtlikud tulemused

Järva-Madise kiriku altari ja Koeru krutsifiksi proovide analüüsamise käigus loodi kõikide proovide kihistuste tabelid, kus on juures ka pildid (vt Lisa 2 Tabel 2 ja Lisa 8 Tabel 6). Enamiku proovide puhul tuvastati algupäraste värvide ning nende all oleva krundi keemiline koostis ning tulemused koondati tabelitesse (vt Lisa 3 Tabel 3 ja Lisa 9 Tabel 7).

Tabel 1 võtab võrdlevalt kokku Järva-Madise kiriku altari ja Koeru kiriku krutsifiksi proovide analüüsil tuvastatud algupärase materjali keemilise koostise ning annab hinnangu, kas tegemist on Christian Ackermanni aegse materjalikasutusega.

Tabel 1. Ülevaade analüüsitud proovide originaalkihtide keemilisest koostisest.

Toon	Värv			Järva-Madise	Koeru	Ackermanni värv
	Pigment	Täiteaine(d)	Sideaine(d)			
Punane	Pliipunane (Pb_3O_4)	Pliiivalge + CaCO_3	Õli + valk	+	-	+
	Läikiv orgaaniline pigment	Tuvastamata	Estri-tüüpi aine (õli, vaik)	+	-	+
	Kinaver (HgS)	Pliiivalge + CaCO_3	Õli	+	+	+
		Pliiivalge + BaSO_4		+	-	+
	Punane ooker (Fe_2O_3 + savimineraalid)	Pliiivalge + CaCO_3	Õli	-	+	+
Kollane	Kollane ooker ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + mineraalne lisand)	Pliiivalge + CaCO_3	Õli + valk	+	-	+
Roheline	Vaseroheline ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	Pliiivalge + CaCO_3	Õli	+	+	+
	CuCl_2	CaCO_3	Õli	+	-	+
Sinine		Pliiivalge + BaSO_4	Õli	-	+	+

	Asuriit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) (võib olla)	Pliivalge + CaCO_3		-	+	
	Preisi sinine ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)	Pliivalge + CaCO_3	Õli	+	-	-
		Pliivalge + CaCO_3 + BaSO_4 + silikaadid		+	-	
Pruun	Umbra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)	CaCO_3	Õli + valk	-	+	+
Roosa	Kinaver	Pliivalge + CaCO_3	Õli	+	+	+
		Pliivalge + Fe_2O_3		-	+	
	Pliipunane või punane ooker	Pliivalge + CaCO_3		+	+	+
Must	Ei suudetud tuvastada	Pliivalge + CaCO_3	Õli	+	-	Tuvastamatu
Hall	Ei suudetud tuvastada	Pliivalge + silikaadid	Õli	-	+	

Tabel 1 võimaldab öelda, et üks pigment – Preisi sinine – ei kuulu Ackermanni paletti selle leiutamise aasta tõttu (avastati ajavahemikus 1704–1710). Tuvastamise tegid põnevaks Järva-Madise kiriku proovidest leitud punased lüstervärvid (orgaaniline punane pigment) ja ilus heleroheline värv, mis võib sisaldada vask(II)kloriidi ning Koeru kiriku proovidest välja tulnud roheline, arvatavasti vaserohest pigmenti sisaldav, lüstervärv. Proovide seas leiti lisaks lüstervärvidele ka ehtsat hõbedat ja kulda.

Tabelist 1 on näha, et punastest pigmentidest tuvastati neli erinevat, millest üks (kinaver) oli esindatud mõlemas kirikus. Kollaseid pigmente oli ainult üks (kollane ooker), rohelistest pigmentidest tuvastati vaserohteline ja vask(II)kloriid. Lisaks Preisi sinisele oli objektidel sinise pigmendina ilmselt kasutatud ka asuriiti. Pruunide toonide jaoks kasutati umbrat, aga roosa jaoks kinaveri või segu kahest punasest pigmendist. Lisaks ei saa kuuluvuse kohta öelda midagi hallide ning mustade värvikihtide puhul, kuna nende kihtide pigmente ei suudetud tuvastada. Võib eeldada, et musta saavutamiseks kasutati söepõhist pigmenti, side- ja täiteainete poolest sobivad need siiski Christian Ackermanni töökoja teoste hulka.

Tavaline oli värvikihtide täiteainena kasutada pliivalget ja CaCO_3 . Sideainena tuvastati õli, mis näitab, et kasutati õlivärve. Mõnel juhul tuvastati sideaine juures ka vaha ja valke. Vaha võidi lisada õlivärvile selle omaduste parandamiseks, valk võib olla lisand teisest kihist tulnud loomsest liimist. Krunti valmistati põhiliselt kasutades täiteainetena pliivalget, kriiti (mõnel juhul võisid juures olla lisanditena silikaadid ja baariumsulfaat) ja sideainena põhiliselt õli.

Tuvastatud punased (orgaaniline punane pigment segatud võib olla õliga) ja rohelised (vaserohteline segatud võib olla õli ja/või vaiguga) lüstervärvid on töögrupile huvitav ning esmakordne leid. Töögrupis jätkuvad lüstervärvide keemilise koostise edasised uuringud.

Analüüsitud proovide põhjal saab väita, et Järva-Madise kirikus altari ülal asuv lõunapoolne ingel ja korpuse irddetail knorpel ei pruugi olla valmistatud Ackermanni töökojas, kuid ülejäänud (Järva-Madise kiriku altar) ning Koeru kiriku krutsifiks sobituvad tema materjalikasutusega hästi.

5 KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöö eesmärk oli teha kindlaks Järva-Madise ja Koeru kirikutest pärit artefaktide algsed materjalid ning tuvastada kasutatud värviskeem, mis võiks olla iseloomulik Christian Ackermannile. Analüüsis kasutati mikroskoopilisi, infrapuna- ja röntgenpõhiseid analüüsimeetodeid.

Töö läbiviimiseks kasutatud ATR-FT-IR spektromeeter suutis edukalt määrata side- ja täiteained, kuid jäi hätta mõningate pigmentide tuvastamisega, kuna proovidelt oli tihti raske eraldada pigmendiga kübet. Selle probleemi vastu aitas SEM-EDS, millega tehtud elementanalüüs aitas pigmente määrata või ATR-FT-IR-iga tuvastatud pigmentide ja täiteainete olemasolu kinnitada. Ka ATR-FT-IR mikrospektromeetril oli kinnitusmeetodi roll. Selle meetodi suur eelis oli see, et võimaldas väikesest proovitükikesest saada suurendatud värvilise pildi, mille abil oli kergem tuvastada proovide kihistust, tabada pigmenditera ja saada puudu olev info pigmendi kohta.

Tulemuste põhjal järeldati, et Järva-Madise altar on pärit Christian Ackermanni töökojast, kuid tuvastatud Preisi sinine pani kahtluse alla, et tegemist on sama ajastu värvidega. Koeru kiriku krutsifiksi materjalikasutus on väga omane Ackermannile, mistõttu hinnatakse seda tema teoseks.

Uuringute käigus tuvastati punased ja rohelised lüstervärvid (värvikiht hõbeda kihil), mis on iseloomulikud 18. sajandile. Punase lüstervärvi saamiseks kasutati orgaanilist punast pigменти (uuringud selle tuvastamiseks jätkuvad) ja rohelise lüstervärvi saamiseks vaserohelist pigменти. Proovide juures esinenud kuldsete ja hõbedaste kihtide analüüsi tulemusena tuvastati nii ehtsat kulda ja hõbedat, kui ka vajaliku imitatsiooni saavutamiseks kasutatud tinalehte. Esines ka selline lahendus, kus kasutati nii kulda kui hõbedat segamini (*Zwischgold*). Ackermanni paletist tuvastati kirkaid pigmente, nagu kinaveri, vaserohelist, asuriiti, ja ka tuhmimaid pigmente, nagu pliipunast, umbrat ja punast ning kollast ookrit. Sideainena tuvastati valdavalt õli, mis näitab, et algupärane värv võis olla õlivärv. Uuringutes tuvastatud valgud võisid kuuluda loomse liimi koostisse. Täiteainetest oli kõige populaarsem pliivalge, millele järgnes kriit, ning kasutatud oli ka baariumsulfaati. Kõik tulemused koondati kahte tüüpi tabelisse: IR-i ja SEM-EDS-i tulemused (vt Lisa 3 Tabel 3 ja Lisa 9 Tabel 7) ning kihistused (vt Lisa 2 Tabel 2 ja Lisa 8 Tabel 6).

Analüüsidesaadud tulemuste põhjal saab öelda, et töö eesmärgid said täidetud ning suudeti tuvastada Järva-Madise ja Koeru kirikute objektide algupärased materjalid.

6 SUMMARY

Research of materials used by Estonian Baroque master Christian Ackermann in his artefacts

Sandra Lisbeth Heinlo

The aim of the bachelor's thesis was to conduct a thorough materials research on samples taken from the altar and crucifix of Järva-Madise and Koeru churches, determine the original materials of the artefacts of both churches as well as identify the used colour scheme that could be characteristic of Christian Ackermann. The analysis was conducted using microscopic, infrared and X-ray-based methods.

The ATR-FT-IR spectrometer used for this thesis was able to successfully determine used binders and fillers but had difficulty in detecting some pigments as it was often difficult to separate a pigmented particle from a sample. This problem was solved by SEM-EDS as an elemental analysis conducted with SEM-EDS helped to determine pigments or confirm pigments and fillers detected by ATR-FT-IR. The ATR-FT-IR microspectrometer was also used as a confirmation method. The main advantage of this method was that it enabled to obtain an enlarged coloured image of a small sample, making it easier to detect the stratification of the sample, capture the pigment grain and obtain the missing information regarding the pigment.

Based on the results it was concluded that the Järva-Madise church altar was constructed in the workshop of Christian Ackermann, however, the identified Prussian blue questioned whether the paints originate from the same era. The use of materials in the Koeru church crucifix is very characteristic of Christian Ackermann and, as a result, it is considered his work.

During the research, red and green lustre paints (a paint layer on top of the silver layer) characteristic of the 18th century were identified. Organic red pigment was used to obtain the red lustre paint (research on its identification is currently conducted) and verdigris pigment was used to obtain the green lustre paint. As a result of the analysis of the gold and silver layers of the samples, both real gold and silver as well as a tin sheet used to achieve the required imitation were identified. The solution of using a mixture of both gold and silver (Zwischgold) was also detected. From the palette of Ackermann, bright pigments such as cinnabar, verdigris, azurite as well as

duller pigments such as red lead, burnt umber and red and yellow ochre were detected. The predominant identified binder was oil, indicating that the original paint may have been oil paint. The identified proteins may have been from an animal glue. The most popular filler was lead white, followed by chalk; barium sulphate was also used. The results were aggregated in two kind of tables: IR and SEM-EDS results and stratification.

Based on the results of the analyses, it can be said that the aims of the thesis were met and the original materials of the Järva-Madise and Koeru church objects were identified.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. *Eesti kunsti ajalugu =: History of Estonian art*; Kalm, M., Eesti Kunstiakadeemia, Eds.; Eesti Kunstiakadeemia: Tallinn, 2005.
2. Hiiop, H. Elulugu / Christian Ackermann <https://www.ackermann.ee/elulugu> (accessed May 27, 2020).
3. Christian Ackermann <https://www.ackermann.ee/projekt/> (accessed Jul 24, 2019).
4. Projekti “Christian Ackermann- Tallinna Pheidias, ülbe ja andekas” koduleht <https://www.ackermann.ee> (accessed May 27, 2020).
5. eestigiid.ee <http://www.eestigiid.ee/?SCat=10&CatID=0&ItemID=25> (accessed Jan 13, 2020).
6. Eesti Kirikud <http://kirikud.muinas.ee/?page=6&subpage=1179> (accessed Jan 14, 2020).
7. Pikamäe, T. *Renovatum 1995*; Kanut, 1995.
8. Hiiop, H. Väike, aga äge Järva-Madise kiriku altarissein. <https://www.ackermann.ee/looming/jarva-madise-kiriku-altarissein> (accessed May 25, 2020).
9. eestigiid.ee <http://www.eestigiid.ee/?SCat=10&CatID=0&ItemID=38> (accessed Jan 14, 2020).
10. Hiiop, H. Koeru koguduse õpetaja H. J. Ederberg kirjutab 1930.aastal krutsifiksist... / Christian Ackermann <https://www.ackermann.ee/2018/07/04/koeru-koguduse-opetaja-hermann-johannes-ederberg-kirjutab-1930-aastal-krutsifiksist> (accessed May 6, 2020).
11. Hiiop, H. Koeru kiriku Kristus ristil / Christian Ackermann <https://www.ackermann.ee/looming/koeru-kiriku-krutsifiks> (accessed May 25, 2020).
12. ERR. Aktuaalne kaamera. Ilm | ETV <https://etv.err.ee/1069096/aktuaalne-kaamera-ilm> (accessed May 20, 2020).
13. Hiiop, H. Suur Koeru Meister / Christian Ackermann <https://www.ackermann.ee/2020/05/08/suur-koeru-meister> (accessed May 26, 2020).
14. Hiiop, H. Koeru krutsifiksi uuringud. <https://www.ackermann.ee/2018/06/10/koeru-krutsifiksi-uuringud> (accessed May 28, 2020).
15. Reichel, A.; Hochberg, A.; Köpke, C. *Plaster, Render, Paint and Coatings: Details, Products, Case Studies*; Detail practice; Institut für internationale Architektur ; Birkhäuser [distributor]: Munich : Basel, 2004.

16. *Forensic Examination of Glass and Paint: Analysis and Interpretation*; Caddy, B., Ed.; Taylor & Francis forensic science series; Taylor & Francis: New York, 2001.
17. Gettens, R. J.; Stout, G. L. *Painting Materials: A Short Encyclopaedia*; Dover Publications: New York, 1966.
18. Fouda, M. F. R.; El-Kholy, M. B.; Moustafa, S. A.; Hussien, A. I.; Wahba, M. A.; El-Shahat, M. F. Synthesis and Characterization of Nanosized Fe₂O₃ Pigments. *International Journal of Inorganic Chemistry* **2012**.
19. Herbst, W.; Hunger, K.; Wilker, G. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 3rd, completely rev. ed ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
20. Drobny, J. G. 3 - Additives. In *Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition)*; Drobny, J. G., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Oxford, 2014; pp 17–32.
21. Seymour, P. *The Artist's Handbook: A Complete Professional Guide to Materials and Techniques*; Arcturus: London, 2003.
22. Luxán, M.; Dorrego, F. Reactivity of Earth and Synthetic Pigments with Linseed Oil. *Surface Coatings International* **1999**, 82 (8), 390–402.
23. Tammert, M. *Värviõpetus*; Aimwell OÜ, 2006.
24. Vahur, S. FT-IR spektroskoopia võimalused ja piirangud kunstiojektide uurimisel, Tartu Ülikool, Tartu, 2005.
25. Masschelein-Kleiner, L. *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, 2 ed.; ICCROM Technical notes series; ICCROM: Rome, 1995.
26. *The Chemistry and Physics of Coatings*, 2nd ed.; Marrion, A., Royal Society of Chemistry (Great Britain), Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2004.
27. Pigments through the Ages - Renaissance and Baroque (1400-1600) <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/renaissance.html> (accessed Jan 29, 2020).
28. Pizzini, N. Revising Walter C. McCrone's Dates for Pigment Use. **2012**, 8.
29. Baxandall, M. *The Limewood Sculptors of Renaissance Germany*, 2. print.; Yale Univ. Press: New Haven, 1981.
30. Oliver, L.; Roy, A. *National Gallery Technical Bulletin. Volume 26, 2005. Volume 26, 2005.*; National Gallery Co.: London, 2005.

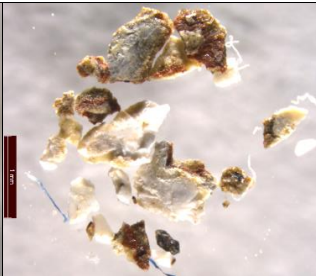
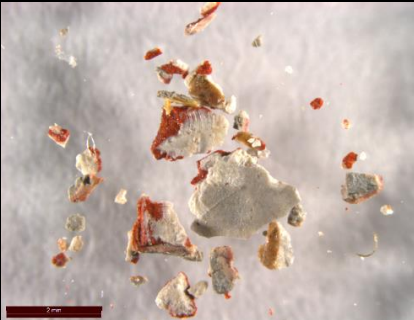
31. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; Scientific tools for conservation; Getty Conservation Institute: Los Angeles, 1999.
32. Smith, B. C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, 1999.
33. Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed.; Saunders golden sunburst series; Saunders College Pub: Fort Worth, 1992.
34. Heiki Timotheus. *Praktiline Keemia*; Avita: Tallinn, 1999.
35. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2011.
36. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*; Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D., Eds.; Wiley: Oxford, 2012.
37. Vahur, S. *Expanding the Possibilities of ATR-FT-IR Spectroscopy in Determination of Inorganic Pigments*; Tartu Ülikooli Kirjastus, 2010.
38. Colarusso, P.; Kidder, L. H.; Levin, I. W.; Neil Lewis, E. Raman and Infrared Microspectroscopy. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Lindon, J. C., Ed.; Elsevier: Oxford, 1999; pp 1945–1954.
39. Bower, N. W.; Skoog, D. A.; Leary, J. J. Principles of Instrumental Analysis. 4th Edition. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69 (8), A224.
40. Reed, S. J. B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
41. Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J.; Beanland, R. *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed.; Taylor & Francis: London ; New York, 2001.
42. Vahur, S.; Teearu, A.; Peets, P.; Joosu, L.; Leito, I. ATR-FT-IR Spectral Collection of Conservation Materials in the Extended Region of 4000-80 cm⁻¹. *Anal Bioanal Chem* **2016**, 408 (13), 3373–3379.
43. Thiel, B. L.; Toth, M.; Craven, J. P. Charging Processes in Low Vacuum Scanning Electron Microscopy. *Microsc Microanal* **2004**, 10 (6), 711–720.
44. *Rode altar lähivaates =: Rode altarpiece in close-up*; Hiiop, H., Kurisoo, M., Tammisto, P., Plink, V., Plink, V., Pagi, H., Uueni, A., Stepaško, S., Hiiop, H., Kurisoo, M., Uueni, A., Pagi, H., Vahur, S., Rebane, R., Läänelaid, A., Daly, A., Sohar, K., Kard, H., Nilp, G., Pedajas, K.-P., Eds.; Eesti Kunstimuuseum: Tallinn, 2016.

45. *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*; Eastaugh, N., Ed.; Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam ; Boston, 2004.

8 LISAD

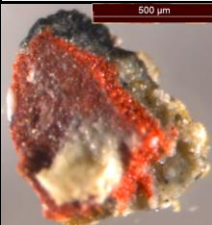
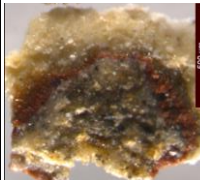
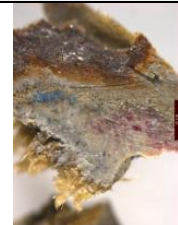
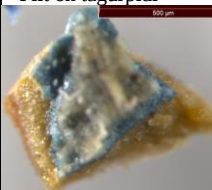
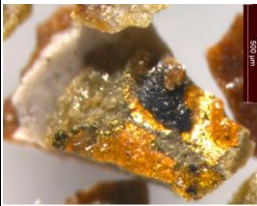
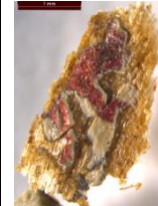
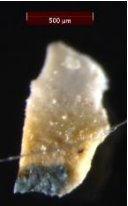
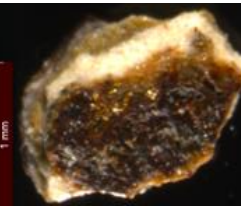
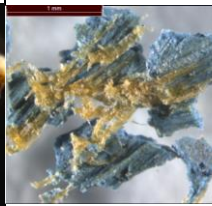
Lisa 1

Tabel 1. Valik Järva-Madise kiriku altarilt ja Koeru kiriku krutsifiksilt võetud proovitükkidest enne uuringuid.

Järva-Madise						
	JKr-1 (skaala 1 mm)	JKr-2 (skaala 2 mm)	JKr-3 (skaala 1 mm)	JKr-4 (skaala 1 mm)	JMKO-8 (skaala 2 mm)	S-ING-1 (skaala 2 mm)
Koeru						
	KOERU-3 (skaala 2 mm)	KOERU-7 (skaala 2 mm)	KOERU-16 (skaala 1 mm)	KOERU-18 (skaala 2 mm)		

Lisa 2

Tabel 2. Järva-Madise altari proovide pildid ja kihistused.

JKr-1 Mao silm	JKr-2 Kristuse keep	JKr-3 Kristuse keep	JKr-4 Mao kere	JKr-5 Kristuse keep õlal	JKr-7 Kristuse keep	JMKO-2 Altari korpuse keskel vasak serv	JMKO-5 Korpuse knorpel
							Pilt on tagurpidi 
5- valge kiht 4- punane kiht 3- beežikaspruun kiht 2- must kiht 1- valge krunt 0- puit	6- valge kiht 5- beež krunt 4- helesinine kiht 3- punane kiht 2- hõbe kiht 1- beežikaskollakas krunt	6- valge kiht 5- beež krunt 4- helesinine kiht 3- punane kiht 2- hõbe kiht 1- beežikaskollakas krunt	8- valge kiht 7- beež krunt 6- helesinine kiht 5- pruunikas liimi/lakikiht 4- punane kiht 3- must kiht 2- kollakas krunt 1- pruunikas kiht	Puuduvate kihtide tõttu on kihistuse tuvastamine keeruline 3- valge kiht 2- beež kiht 1- roosa kiht	5- valge kiht 4- helesinine kiht 3- punane kiht 2- must/hõbe kiht 1-kollane krunt	9- liimi/lakikiht 8- pruun kiht 7- kollane kiht 6- valge kiht 5- sinepikollane krunt 4- punane kiht 3- sinine kiht 2- sinepikollane krunt 1- hallikasvalge kiht 0- puit	6- oranžikas-pruunikas kiht 5- valge kiht 4- beežikaspruun kiht 3- kollane krunt 2- punane kiht 1- hallikas kiht
JMKO-6 Korpuse knorpel	JMKO-7 Korpuse knorpel	JMKO-8 korpuse alumine serv	S-ING-1 lõunapoolse ingl'i parem tiib	S-ING-2 lõunapoolse ingl'i särke alumine serv	S-ING-3 lõunapoolse ingl'i särke krae	S-ING-5 lõunapoolse ingl'i parema jala alus	S-ING-6 lõunapoolse ingl'i seelik tagant
Pilt on tagurpidi 	Pilt on tagurpidi 				Pilt on tagurpidi 		
5- oranžikas-pruunikas kiht 4- valge kiht 3- kollane krunt 2- sinine kiht 1- valge krunt	6- oranžikas-pruunikas kiht 5- valge kiht 4- beežikaspruun krunt 3- must kiht 2- roheline kiht + hõbe (võib olla) 1- valge kiht	8- läbipaistev liimi/lakikiht 7- oranžikas-pruunikas kiht 6- valge kiht 5- beežikas-pruun krunt 4- must kiht 3- kuldne kiht 2- oranž liimi/lakikiht 1- must kiht	6- valge kiht 5- beež krunt 4- punane kiht 3- hõbe kiht 2- beežikas krunt 1- must kiht 0- puit Pildil puuduvad pealmised kihid	3- valge kiht 2- beež kiht 1- sinine kiht 0- puit	5- valge kiht 4- beež kiht 3- punane kiht 2- hallikasvalge kiht 1- must kiht 0- puit	7- Helepruun kiht 6- valge kiht 5- kollakas kiht 4- beežikasvalge krunt 3- kollane kiht 2- kulla kiht 1- pruun kiht	(2- kollakas kiht) 1- sinine kiht 0- puit

Lisa 3

Tabel 3. Järva-Madise altari proovide keemiline koostis (kollasega on märgitud algupärased kihid).

Proov	Värvikiht	ATR-FT-IR-igasaadud tulemused	SEM-EDS (elemendid) ¹	Järeldused
JKr-1	5- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ba, S (Si, Ca)	EDS elementide põhjal võib pigment olla pliivalge ning täiteaine CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideainet ei ole võimalik määrata.
	4- punane	Pigment/ täiteained: pliivalge (1450–1350, 1045, 679), BaSO ₄ (1069, 633, 608), CaCO ₃ (1450–1350, 874) Sideaine: õli (2918, 2849, 1738, võib olla 1516)	O, C, Pb, Hg, Ca, S	Punaseks pigmendiks on kinaver ja võib olla on juures pliipunast. Täiteainetena tuvastati pliivalge, CaCO ₃ ja BaSO ₄ ning sideainena õli. BaSO ₄ võib kuuluda valgele kihile.
	2- must	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, N, Pb (Ca)	Musta pigmenti ega sideaineid pole võimalik EDS põhjal määrata. Võib oletada, et musta värvitooni annab süsi (C), mis on segatud pliivalge ja kriidiga.
	1- valge krunt	Täiteained: pliivalge (3535, 1450–1350, 1046, 837, ~771, 679), BaSO ₄ (1122, 1070, 982, 632, 606), CaCO ₃ (1450–1350, 874, ~719), Sideaine: õli (2918, 2849, 1738, võib olla 1515)	-	Krunt sisaldab pliivalget, BaSO ₄ , CaCO ₃ ja sideainena õli.
JKr-2	6- valge	Pigment: tsinkvalge (550-300) Täiteaine: kips (võib olla 1200-1100, 604) Sideaine/ lakk: õli (võib olla) (2926, 2868, 1703, 1590, 1452, 1412, 1319, 1248), dammaralak (võib olla) (2926-2868, 1703, 1452, 1412, 1383, 1248, ~1120, 1030)	C, Zn, O, Na, S (Cl)	Valge pigment on tsinkvalge. Täiteainena võidi kasutada kipsi ja sideainena õli. Lisaks tuvastati veel dammaralakile iseloomulikke neeldumisi, mis võib kuuluda valge värvi peal olevale läikivale kihile.
	4- hele-sinine	Pigment/ täiteaine: pliivalge (3529, 1450–1350, 1044, 837, 768, 677), CaCO ₃ (1794, 1450–1350, 872, 712, ~309) Sideaine: õli (3387, 2918, 2849, 1737, 1164, 1095)	-	Sinist pigmenti ei suudetud tuvastada. Täiteainetena tuvastati pliivalge ja CaCO ₃ ning sideainena õli.
	3- punane	Pigment/ täiteained: pliivalge (1450–1350, 838, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 874, 712), silikaadid (võib olla 1100–1000, 770) Sideained: õli (3500–3000, 2925, 2854, 1732, 1239, 1151), valgud (3500–3000, 1642, 1535)	C, O, Pb, Al (Ca, K, P, Cu)	Punane pigment võib olla pliipunane, täiteainetena kasutati pliivalget, CaCO ₃ . IR spektris tuvastati õlile ja valgule iseloomulikke neeldumisi.
	2- hõbe	-	Ag, C, O, Pb, Al (Cu)	SEM-EDS analüüsi tulemusena tuvastati, et kasutatud on päris hõbedat. Plii kuulub ilmselt alumisele krundile.
	1- beežikas-kollakas krunt	Täiteained: pliivalge (3535, 1450–1350, 1044, 837, 768, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 874, ~719) Sideained: õli (2916, 2849, 1737, 1513, 1168, 1095, ~719), võib olla vaha (2916, 2849, 1737)	C, Pb, O (Cu, Zn, Ca)	Krunt koosneb pliivalgest ja CaCO ₃ , sideaineks on õli ja juures võib olla ka vaha.
JKr-3	6- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Zn, O, Al, S, Ca	Valge pigment on tõenäoliselt tsinkvalge ja täiteaine CaCO ₃ . Sideainet ei saa tuvastada.
	5- beež krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Ca, Pb (Si)	Krundi täiteaineteks oli tõenäoliselt pliivalge ja CaCO ₃ . Sideainet ei saa tuvastada.
	4- helesinine	Pigment/ täiteaine: pliivalge (1450–1350, 837, 768, 678), CaCO ₃ (1450–1350, 872, 712) Sideained: õli (3349, 2920, 2851, 1736, 1165, 1097)	C, Pb, O, Ca, Mg	Sinist pigmenti ei tuvastatud, valge pigmendi või täiteainena kasutati pliivalget ja CaCO ₃ . Sideaineks on õli.

	3- läikiv punane	Pigment: orgaaniline punane pigment (võib olla 3500–3000, 1100-930, 574) Sideained: estri-tüüpi aine (3500–3000, 2925, 2853, 1705, 1579, 1549, 1456-1379, 1244, 1147)	C, O, Pb, Al, Ca, Ag (S, K, P)	Pigmentina kasutati võib olla orgaanilist pigmenti. Sideaine on mõni estri-tüüpi aine (nt õli, vaik). Punase kihi all on hõbedane kiht ning siit võib järeldada, et tegemist võib olla lüstervärviga.
	2- hõbe	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Ag, C, Pb, O, Al, Ca (Cl)	SEM-EDS analüüs tõestas päris hõbedase kasutust. Alumise krundi tõttu tuli spektrist välja ka pliivalge ja pealmise punase tõttu ka CaCO ₃ .
	1- beežikas-kollakas krunt	Täiteaine: pliivalge (1450–1350, 837, 777, 677) Sideained: õli (3348, 2918, 2849, 1313, 1244, 1165, 1092, ~719), valk (võib olla) (2849, ~1617, 1543)	Pb, C, O (Al, Ca)	Krunt sisaldab pliivalget ning sideainetena õli ja võib olla valku.
JKr-4	8- valge	Pigmentid: pliivalge (1450–1350, 681), tsinkvalge (550-300) Täiteained: kips (võib olla) (3600-3000 ja 1200-1050, 668, 606), CaCO ₃ (võib olla) (1450–1350, 876) Sideained: õli (3600-3000, 2923, 2852, 1736, 1453, ~1366), valk (võib olla) (2923, 2852, 1651, 1547), vaigud (võib olla) (2923, 2868, 2854, 1703, 1385, 822)	C, O, Zn, Na, Pb, Al	Valge sisaldab pigmentidena pliivalget ja tsinkvalget, täiteainetena CaCO ₃ ja võib olla kipsi. Sideaineks on arvatavasti õli. Tuvastati veel valgule ja vaigule iseloomulikke maksimume, mis võivad kuuluda vastavalt kas liimile või lakile.
	7- beež krunt	Täiteained: CaCO ₃ (1795, 1450–1350, 872, 712), pliivalge (3532, 1450–1350, 677), silikaadid (1150-1000, 795, 779, 577, 524) Sideained: õli (3600-3000, 2925, 2854, 1735, 1709), valgud (3600-3000, 2925, 2854, 1641, 1537)	C, O, Pb, Ca, Ba, Si (Cu)	Krunt sisaldab CaCO ₃ , pliivalget ja silikaate. Sideaineks võib olla õli ja juures valk (võib kuuluda nii värvi, kui liimi koostisse). EDS elementides ilmnenud Ba kuulub ilmselt BaSO ₄ -le, mida kasutati täiteaineks.
	4- punane	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Hg, Pb, S, Ca, Fe (P, Si)	Elementanalüüsi käigus tuvastati punase pigmentina kinaver. Lisaks võib värvi koostises olla nii pliipunast kui pliivalget (EDS spektri põhjal ei ole võimalik neid eristada). Pigmentina võis juures olla ka punast ookerit ja täiteainena CaCO ₃ . EDS spektri järgi sideainet ei saa tuvastada.
	3- must/hõbe	Täiteained: kips (3520, 3390, 1620, 1108, 669, 599), silikaadid (1100–1000, 781, 543), CaCO ₃ (1408, 874, 719) Sideaine: valgud (3600-3000, ~1620, 1547, 1473, 1464, 1379, 1319, 1250)	-	Must kiht sisaldab kipsi, silikaate, CaCO ₃ ja sideainena valke. Must värv on tõenäoliselt saadud süsi segamisel täiteainetega.
JKr-5	3- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Pb, C, Cu (Ca, Si)	Valge pigment on pliivalge, täiteaine on CaCO ₃ . Sideainet ei suudetud tuvastada.
	2- beež	Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 873, 712), pliivalge (3533, 1450–1350, 1044, 678), silikaadid (1100-950, 592, 548) Sideained: õli (3338, 2919, 2850, 1736)	O, C, Pb, Ca (Si, Mg, P, Al, Fe)	Krundi valmistamiseks kasutati CaCO ₃ , pliivalget ja silikaate, sideainena õli.
	1- roosa	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Hg, C, Pb, S (Ca)	Roosa värv võidi saada kinaveri ja pliivalge või pliipunase ja pliivalge kokku segamisel. Täiteainena võidi kasutada ka CaCO ₃ . EDS spektri järgi sideainet ei saa tuvastada.
JKr-7	5- valge	Pigment/ täiteaine: pliivalge (3529, 1450–1350, 1044, 678), CaCO ₃ (1450–1350, 873, 712, ~316), tsinkvalge (võib olla 550-300) Sideaine: õli (3500–3000, 2919, 2850, 1737, 1165), valgud (võib olla) (3500–3000, 1645, ~1516)	O, Pb, C, Ca (Zn)	Valge sisaldab tsinkvalget, pliivalget ja CaCO ₃ . Sideaineks võib olla õli ja välistada ei saa ka valgu olemasolu.
	3- punane	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 769, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 874, 711) Sideained: õli (2925, 2853, 1728, 1709, 1240, 1157)	O, C, Pb, Al (Ca)	Punane pigment võib olla pliipunane. Täiteainena võidi kasutada pliivalget ja CaCO ₃ . Sideaine on õli.
	2- hõbe/must	-	O, C, Ag, Al, Pb, Cl, Ca, K, Cu, P	Hõbedana kasutati puhast hõbedat. Täiteained on CaCO ₃ ja pliivalge.

	1- kollane krunt	Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 872, 712), pliivalge (1450–1350, 1043, 837, 678) Sideained: õli (3500–3000, 2918, 2850, 1738, ~1510, 1165)	O, C, Pb (Ca, Al, Cu)	Krundi koostises on CaCO ₃ ja pliivalge, sideainena aga õli.
JMKO-2	8- pruun	Pigment: umbra või pruun ooker (1028, 777, 530, 519, 467, 424) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874, 712), pliivalge (1450–1350, 671), kips (3525, 3402, 1200-1000, 671, 600) Sideained: õli (2920, 2850, 1732, 1321)	O, C, Zn, Si, Fe, Pb, Al, Ca, Na, S, Ba, K, Mg, P	Pruun värv võib pigmentidena sisaldada pruuni ookrit, tsinkvalget, täiteainetena CaCO ₃ , kipsi ja pliivalget ning sideainetena õli.
	7- kollane	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Zn, Si, Fe, Pb, Al, Ca, Na (S, Ba)	Kollane pigment võis olla kollane ooker, lisaks võis pigmendina olla juures ka tsinkvalget. Täiteainena võidi kasutada pliivalget ja CaCO ₃ . Sideainet ei suudetud tuvastada.
	6- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Pb, C, Ba, S, Ca (Si, Zn, Fe, Al)	Valgeks pigmendiks võis olla pliivalge, täiteainena CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideainet ei suudetud tuvastada.
	5- sinepi-kollane krunt	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 680), CaCO ₃ (1450–1350, 875), silikaadid (779), BaSO ₄ (1200-1000, 635, 608) Sideained: õli (3500–3000, 2926, 2854, 1732, 1167)	O, C, Pb, Ba, Si, S, Ca (Fe, Al)	Krundi täiteaineks kasutati pliivalget, silikaate, CaCO ₃ , ja BaSO ₄ . Kollaka tooni võis anda kollane ooker. Sideaine oli õli.
	4- punane	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 763, 677), CaCO ₃ (1450–1350, 872, 710) Sideained: õli (2921, 2852, 1729, 1158, 1074), valgud (1649, 1581, 1074, 611)	O, C, Pb, Al, Ca (Si, Zn, P)	Punane pigment võib olla pliipunane, täiteained aga pliivalge ja CaCO ₃ . Sideained on õli ja valgud.
	3- sinine	Pigment: Preisi sinine (2090) Täiteained: pliivalge (3537, 1450–1350, 1045, 681), CaCO ₃ (1450–1350, 873), BaSO ₄ (1200-1000, 984, 632, 610) Sideained: õli (2925, 2853, 1736, 1164)	Pb, C, O, Ca, Fe, Si, Ba, Al	Sinine pigment on Preisi sinine. Täiteaineteks võivad olla pliivalge, CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideaine on õli.
	1- hallikas-valge	Pigment: pliivalge (3532, 1450–1350, 1043, 838, 780, 678), tsinkvalge (550-300) Täiteained: CaCO ₃ (2511, 1793, 1450–1350, 872, 711, 301) Sideaine: õli (3500–3000, 2920, 2851, 1738)	O, Pb, C, Ca (Si)	Valge pigment oli pliivalge, täiteaine oli CaCO ₃ . IR spektris esinev tsinkvalge on arvatavasti lisand mõnest teisest kihist. Sideainena võidi kasutada õli.
JMKO-5	6- oranžikas-pruunikas	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Zn, Pb, Si, Ca, Fe, S, Al (Na)	Pruuni pigmendina võidi kasutada pruuni ookrit, täiteainete ja lisanditena tsinkvalget, pliivalget ja CaCO ₃ . Sideainet ei suudetud tuvastada.
	5- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Pb, C, Ba, Ca, (Zn)	Valge pigmendina võidi kasutada pliivalget, täiteainetena BaSO ₄ ja CaCO ₃ . Sideaineid ei suudetud tuvastada.
	4- beežikas-pruun	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Zn, Si, Fe (Al, Na, Ca, Pb)	Pruuniks pigmendiks võib olla pruun ooker, lisaks võid olla värvis tsinkvalget ja lisanditena pliivalget ja CaCO ₃ . Sideainet ei suudetud tuvastada.
	3- kollane krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ba, Ca, Si Fe, Zn, S, (Al)	Krunt võib sisaldada kollast ookrit, tsinkvalget, pliivalget, BaSO ₄ ja CaCO ₃ . EDS spektri järgi ei saa sideainet tuvastada.
	2- punane	Pigment: kinaver (307, 278), pliipunane (võib olla) (550-250), punane ooker (võib olla) (1100–1000, 595-250) Täiteained: pliivalge (1450–1350, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 872, ~307) Sideaine: õli (3500–3000, 2918, 2850, 1734, 1169)	O, Hg, Pb, C, S (Ca, Al)	Punane kiht sisaldab pigmentidena kinaveri ja võib olla veel pliipunast, täiteainetena pliivalget ja CaCO ₃ ning sideainena õli.
	1- hallikas	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Ca, C, Pb (Si)	Hallika kihi täiteaineks kasutati CaCO ₃ ja pliivalget. Sideainet ei tuvastatud.

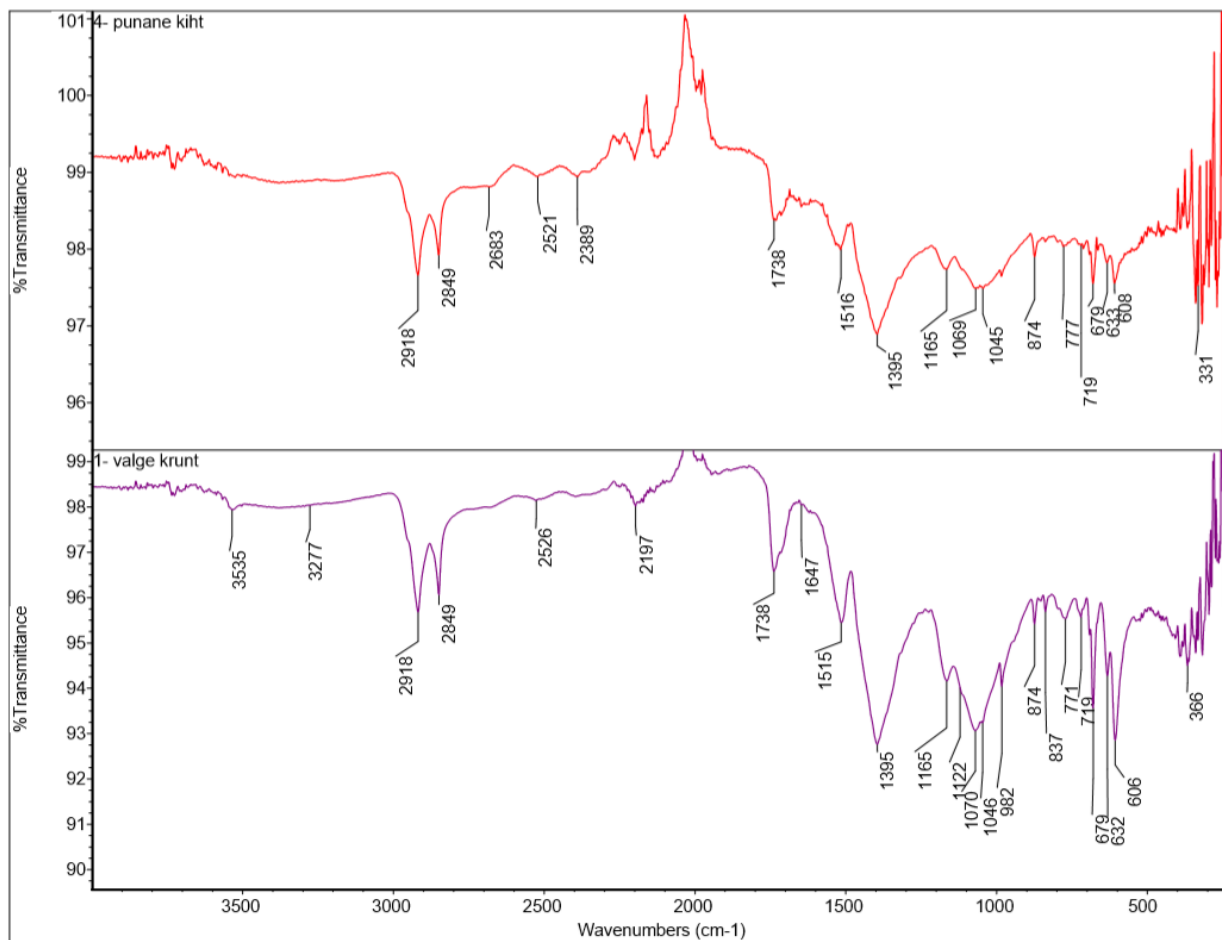
JMKO-6	5- oranžikas- pruunikas	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Zn, Si, Al, Fe Ca, (Na, S)	Uuritav värv võib sisaldada pruuni ookrit, tsinkvalget, CaCO ₃ ja pliivalget. Sideainet ei suudetud tuvastada.
	3- kollane krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ba, S, Fe (Si, Al, Ca)	Krunt sisaldab kollast ookrit, pliivalget, CaCO ₃ , BaSO ₄ , sideainet ei saa tuvastada.
	2- sinine	Pigment: Preisi sinine (2092) Täiteained: pliivalge (3500–3000, 1450–1350, 680), CaCO ₃ (1450–1350, 873, 712) Sideained: õli (3500–3000, 2922, 2854, 1732)	C, O, Pb, Ca, Fe, Na, Cl, K, (Si)	Sinine pigment on Preisi sinine. Värvikiht sisaldab täiteainetena pliivalget ja CaCO ₃ , sideainena õli. IR spektris on veel valkudele vihjavad neeldumised.
	1- valge krunt	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 1051, 677), CaCO ₃ (1450–1350, 872, 712, 272) Sideaine: õli (3500–3000, 2920, 2850, 1714)	O, C, Pb, Ca (Al, Si)	EDS spektri järgi täiteainena tuvastati CaCO ₃ ja pliivalge, sideaine on õli.
JMKO-7	5- valge	Pigment: pliivalge (1450–1350, 1045, 679) Täiteaine: CaCO ₃ (1450–1350, 870, 712, 314) Sideaine: õli (3500–3000, 2924, 2850, 1736)	O, Pb, Cu, Al, Ca (Cu, Bi)	Valge kiht sisaldab pliivalget, CaCO ₃ ja sideainena õli.
	4- beežikas- pruun krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ca (Al, Cu, Mg)	Krundi täiteainena kasutati pliivalget ja CaCO ₃ , sideainet ei suudetud tuvastada.
	3- must	Pigment/täiteained: pliivalge (1450–1350, 1039), CaCO ₃ (1450–1350, 874) Sideained: õli (3500–3000, 2920, 2850, 1736, 1163, 721)	O, C, Cu, Pb (Si, K)	Must värvitoon on arvatavasti saadud süsi (C) segamisel pliivalge, CaCO ₃ ja õliga.
	2- roheline	Pigment: vaseroheline (võib olla) (~1585, 1450-1400, 1049, 1028), CuCl ₂ (1600-1500) Täiteaine: CaCO ₃ (1450–1350, 874) Sideained: õli (3500–3000, 2918, 2850, 1736, 1713, 1466, 1377, 1238, 1163, 721)	O, C, Cu, Pb, Cl, Ca	Roheline pigment on tõenäoliselt vaseroheline. Täiteaine on CaCO ₃ , sideaine aga õli. Terav karakteristiklik maksimum 1585cm ⁻¹ juures annab alust kahtlustada ka CuCl ₂ pigmendis. Seda kinnitab ka SEM-EDS analüüs.
JMKO-8	7- oranžikas- pruunikas	Pigment: ooker või umbra (1410, 1030, 874, 528, 463) Täiteained: pliivalge (1450–1350, 775, 671), CaCO ₃ (1410, 874, 721), silikaadid (1100–1000, 528) Sideained: valk (3500–3000, 1645, 1549, 1234, 1078), õli (3500–3000, 2919, 2851, 1708, 1159, 721, 671)	O, C, Zn, Pb, Fe, Si, Al, Na	Pruuni pigmendina kasutati pruuni ookrit ja juures on veel tsinkvalget. Täiteained on pliivalge, silikaadid, CaCO ₃ , ja sideained õli ning valk.
	6- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ba, Ca, S	Valge pigment on pliivalge, täiteained on CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideaineid ei tuvastatud.
	5- beežikas- pruun krunt	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 672, 358), CaCO ₃ (1410, 876, 721), silikaadid (1100–1000, 528) Sideained: õli (3500–3000, 2920, 2851, 1711, 1157)	O, Pb, C, Ba (Fe, Si, Ca, Al)	Krundi täiteained on pliivalge, CaCO ₃ ja silikaadid, sideaine on õli.
	4- must	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 874), silikaadid (1100–1000, 528) Sideained: õli (3500–3000, 2920, 2851, 1736, 1161), valk (3500–3000, 1537, 1450–1350, 914, 607, 528)	O, C, Pb, Ca (Fe)	Must värv on arvatavasti saadud süsi (C), pliivalge, CaCO ₃ ja silikaatide kokku segamisel. Sideaineteks võivad olla õli ja valk.
	3- kuld	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Au, C, Pb, Cu, Ag, (Ba, Ca, Fe)	Kulla jaoks kasutati ehtsat kulda. Kuna EDS elementide seas on ka Ag, siis võib olla kulla all ka hõbe olla. Teised elemendid on pärit ilmselt alumiselt või ülemiselt kihilt.
S-ING-	6- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Zn, O, Na, S	Valge pigmendina kasutati tsinkvalget, side- ega täiteaineid ei suudetud tuvastada.
	4- punane	Punast pigmenti ei suudetud tuvastada	C, O, Pb, Al, Ca, S (K, P)	EDS-i spektri põhjal võib oletada et punane värv võib sisaldada pliipunast. Samas EDS spektris esinev Pb võib

		Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350), pliivalge (1450-1402, 667), silikaadid (1100–1000) Sideaine: valgud (3500–3000, 2922, 2850, 1637, 1539, 1242)		kuuluda ka pliivalgele. IR ja EDS spektrite põhjal tuvastati, et värv sisaldab täiteainetena CaCO ₃ , võib olla silikaate ning sideaineks võib olla valk. Punase kihi all on hõbeda kiht ning seega tegemist on tõenäoliselt lüstervärviga. Samasusi on JKr-3 punase kihiga ja seega ei saa välistada ka orgaanilise pigmendi olemasolu.
	3- hõbe	-	Ag, C, O, Pb	Hõbeda saavutamiseks kasutati päris hõbedat, alumise krundi pealt sattus spektrisse ka pliivalget.
	2- beežikas krunt	Täiteained: pliivalge (3533, 1450–1350, 1044, 837, 773, 677), CaCO ₃ (1450–1350, 874) Sideaine: õli (2919, 2849, 1735, (võib olla 1530), 1167, 1092)	Pb, C, O (Cu, Ca)	Krunt sisaldab pliivalget ja CaCO ₃ , sideaineks on õli.
	1- must	Pigment/ täiteaine: silikaadid (1100–1000, 550), Sideaine: valk (3269, 2924, 2852, 1637, 1539, 1441, 1390, 1242)	C, O, N, Pb, Ca (S, P)	Must värv arvatavasti saadi silikaatide, pliivalge, CaCO ₃ ja valgulise sideaine kokku segamisel.
S-ING-2	3- valge	Pigment: tsinkvalge (550-300), pliivalge (võib olla) (3500–3000, 1450–1350, 681) Täiteaine: silikaadid (1100–1000, 796, 777, 534) Sideained: õli (2926, 2856, 1738, 1165), valgud (3500–3000, 1643, 1558, 1450, 1414, 1242, 609, 534)	C, Zn, O, Na, Pb	Valge kiht sisaldab tsinkvalget ja pliivalget ning sideainetena õli ja valke. Silikaadid kuuluvad ilmselt alumisele kihile.
	2- beež	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Pb, O, Ba, S, Ca, Si (Zn)	Beeži kihi täiteained võivad olla pliivalge, CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideaineid ei tuvastatud.
	1- sinine	Pigment: Preisi sinine (2088) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 873, 712), pliivalge (3531, 1450–1350, 1044, 837, 762, 678, 351) Sideaine: õli (3500–3000, 2922, 2852, 1732, 1159, 725)	C, Pb, O, Ca (Al, Cu, Fe)	Sinine pigment on Preisi sinine, täiteained CaCO ₃ ja pliivalge. Sideaine on õli.
S-ING-3	5- valge	Pigment: tsinkvalge (550-300) Sideained: õli (võib olla) (3500–3000, 2925, 2866, 1738, ~1576, 1452-1250), vaik (võib olla) (2925, 2866, 1452-1381, 1142-968)	C, Zn, O, Na (Pb)	Valge pigment on tsinkvalge, täiteainet ei suudetud tuvastada ja sideaine on õli. IR spektris on vaigule vihjavaid neeldumisi. Vaik võib kuuluda sideaine, kui ka valge kihi peal oleva laki koostisse.
	3- punane	Pigment/ täiteained: pliivalge (1450–1350, 777, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 872, 712, 297) Sideaine: õli (3500–3000, 2921, 2851, 1733, 1711, 1165),	C, O, Pb, Hg, Ca, S (Si, Al, Fe)	Punaseks pigmendiks on kindlasti kinaver. Täiteainetena tuvastati pliivalge ja CaCO ₃ , sideainena õli.
S-ING-5	6- valge	Pigment: tsinkvalge (550-300) Täiteained: pliivalge (3532, 1450–1350, 1045, 680), BaSO ₄ (1200-1050, 985, 633, 606) Sideained: õli (3500–3000, 2928, 2858, 1732, 1445, 1261, 1167), vaik (võib olla) (2928, 2858, 1705, 1450-1300)	O, C, Pb, (Cu, Fe, Ca)	Valge pigment on tsinkvalge, täiteained pliivalge ja BaSO ₄ ning sideained õli. Lisaks tuvastati vaigule iseloomulikke neeldumisi. Vaik võib kuuluda sideaine, kui ka valge kihi peal oleva laki koostisse.
	5- kollakas	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Au, Fe (Ca, Si, Cu, Al)	Kollane pigment on kollane ooker, täiteained pliivalge ja CaCO ₃ , sideaineid ei suudetud tuvastada. Lisaks on EDS spektris Au maksimum, mis vihjab, et kollase peal võib olla veel kulla jälgi.
	4- beežikas-valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Ba, S	Valge pigment on pliivalge, täiteaine BaSO ₄ . Sideaineid ei tuvastatud.
	3- kollane	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, C, Pb, Si, Fe, Al, Ca (K)	Kollane pigment on kollane ooker, täiteained on pliivalge ja CaCO ₃ . Sideaineid ei tuvastatud.

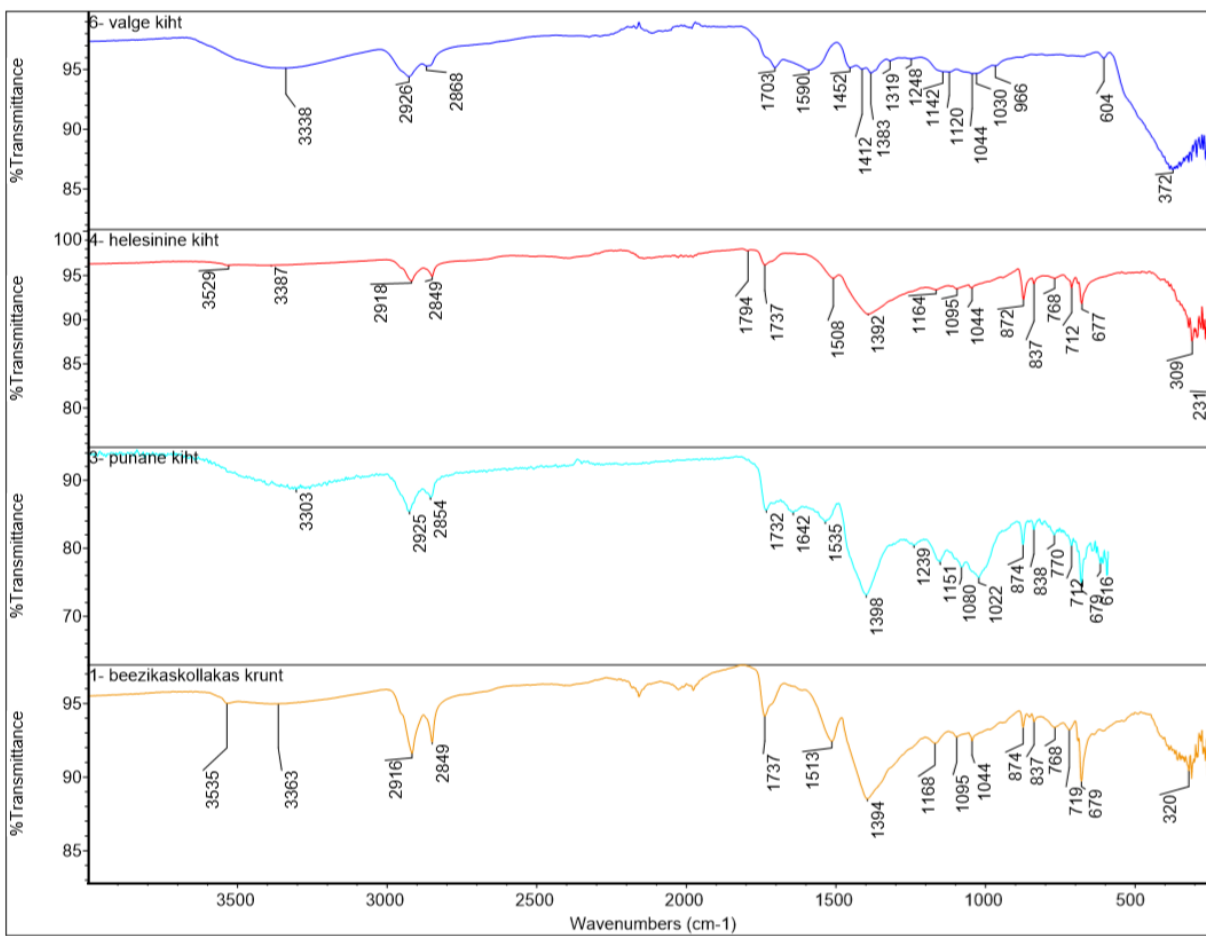
	2- kuldne	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	O, Au, C, Pb, Fe, Si (Cu, Ca, Al)	Kuldse kihi jaoks kasutati päris kulda. EDS spektris esinevad teised elemendid võivad kuuluda pealmise või alumise kihi koostisse. Sideaineid ei tuvastatud.
	1- pruun	Pigment: pruun ooker või umbra (1100–1000, 436) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 872, 712), pliivalge (1450–1350, 680) Sideained: valgud (3500–3000, 1626, 1545), estri-tüüpi aine (õli või vaha) (2920, 2851, 1738)	O, C, Fe, Si, Pb, Al (Ca, Zn, K, Mn)	Pruun pigment võib olla umbra. Täiteained on CaCO ₃ ja pliivalge ning sideaineks on valk ja juures mingi estri-tüüpi aine.
S-ING-6	1- sinine	Pigment: Preisi sinine (2088) Täiteained: CaCO ₃ (1450-1400, 873, 712, ~314), pliivalge (3531, 1450–1350, 1044, 836, 765, 677) Sideaine/ liim: õli (3600-3000, 2923, 2853, 1731, 1384, 1157), valgud (3600-3000, 2923, 2853, 1659, 1541)	C, Pb, O, Ca, Al, Fe, Si (K, Na)	Sinine pigment on Preisi sinine, täiteained olid CaCO ₃ ja pliivalge. Sideaine on arvatavasti õli. Valkudele iseloomulikud neeldumised IR spektris võivad kuuluda puidul olevale loomsele liimile.

¹Sulgudes olevad elemendid on väikese sisaldusega või on lisandid teistest kihtidest.

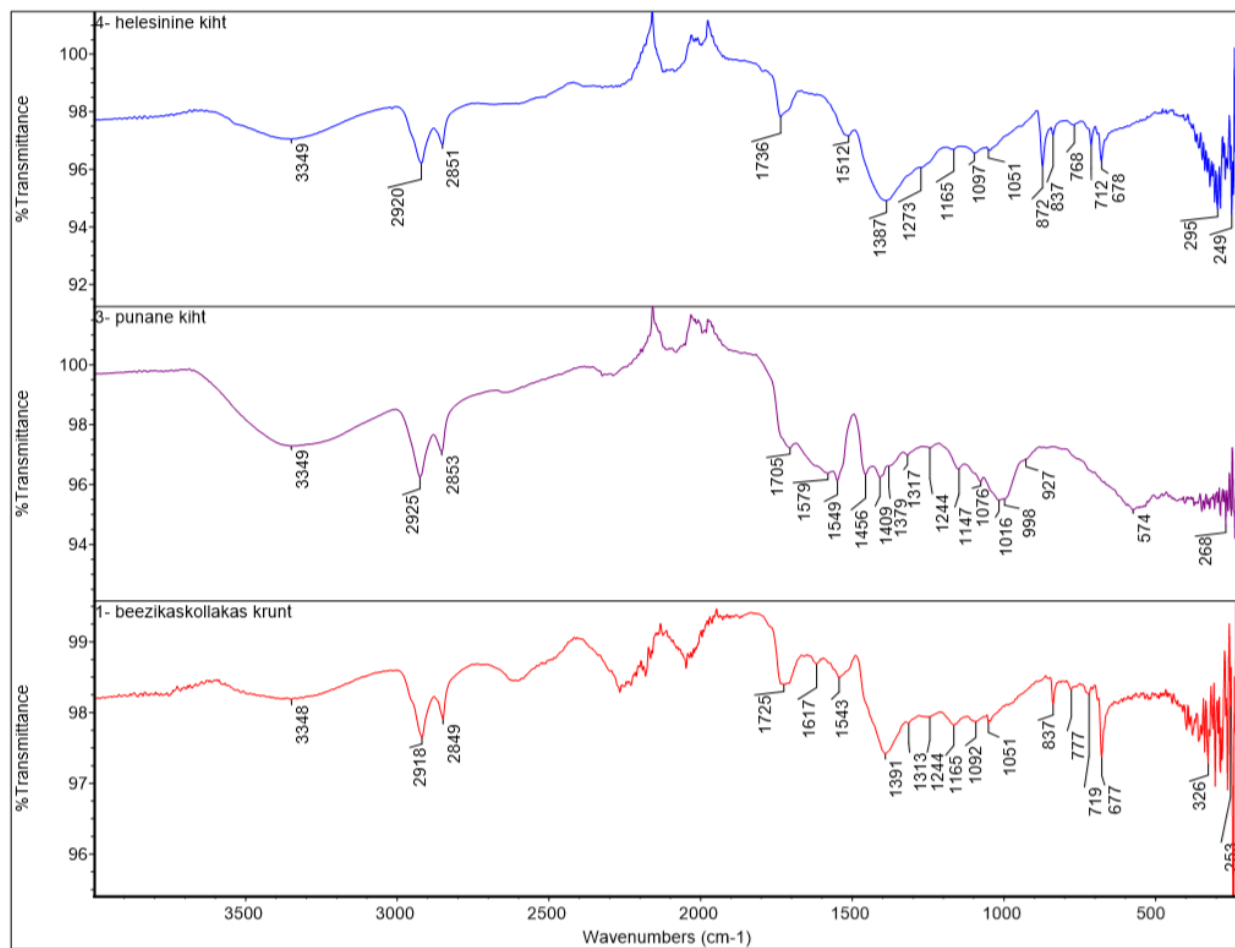
Lisa 4



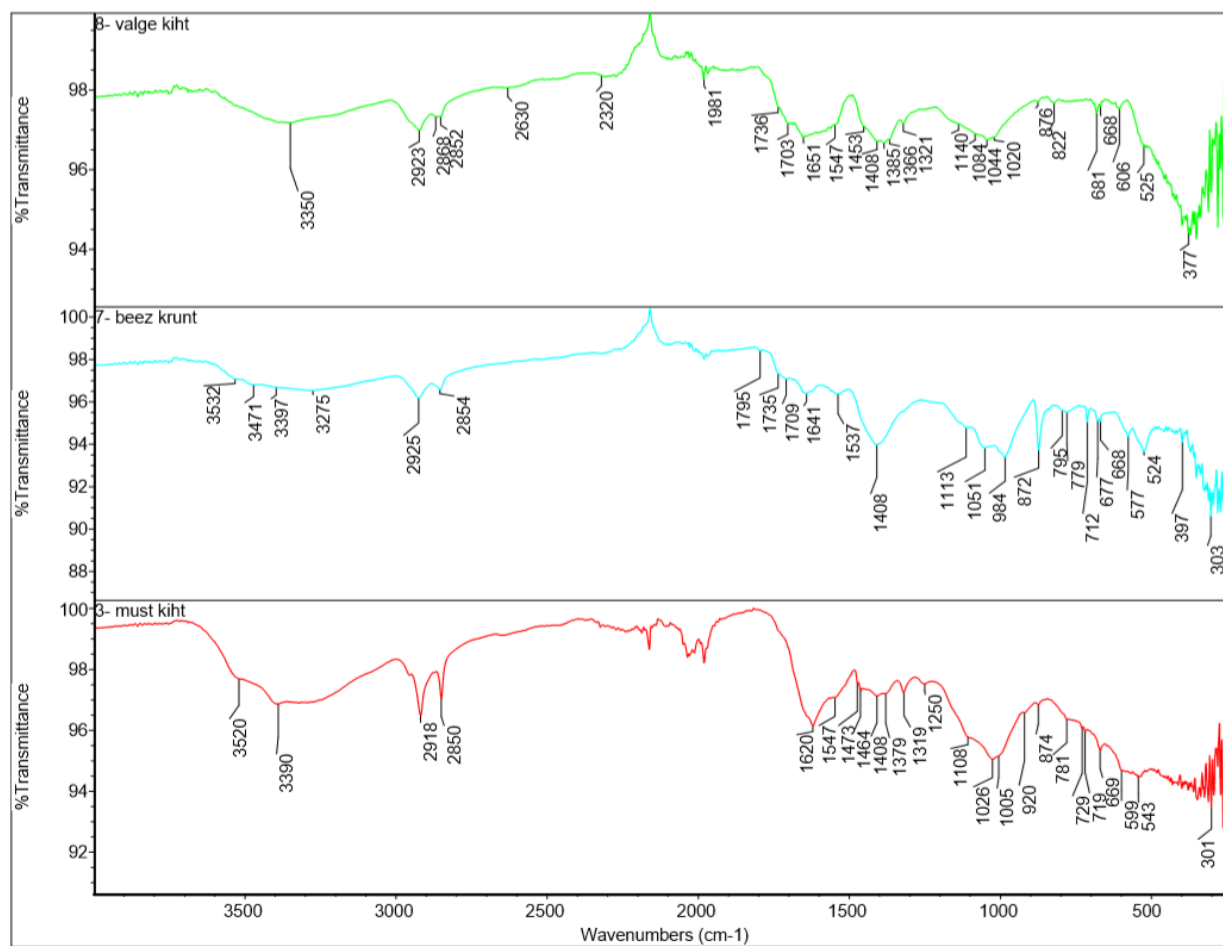
Joonis 1. Proovi JKr-1 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



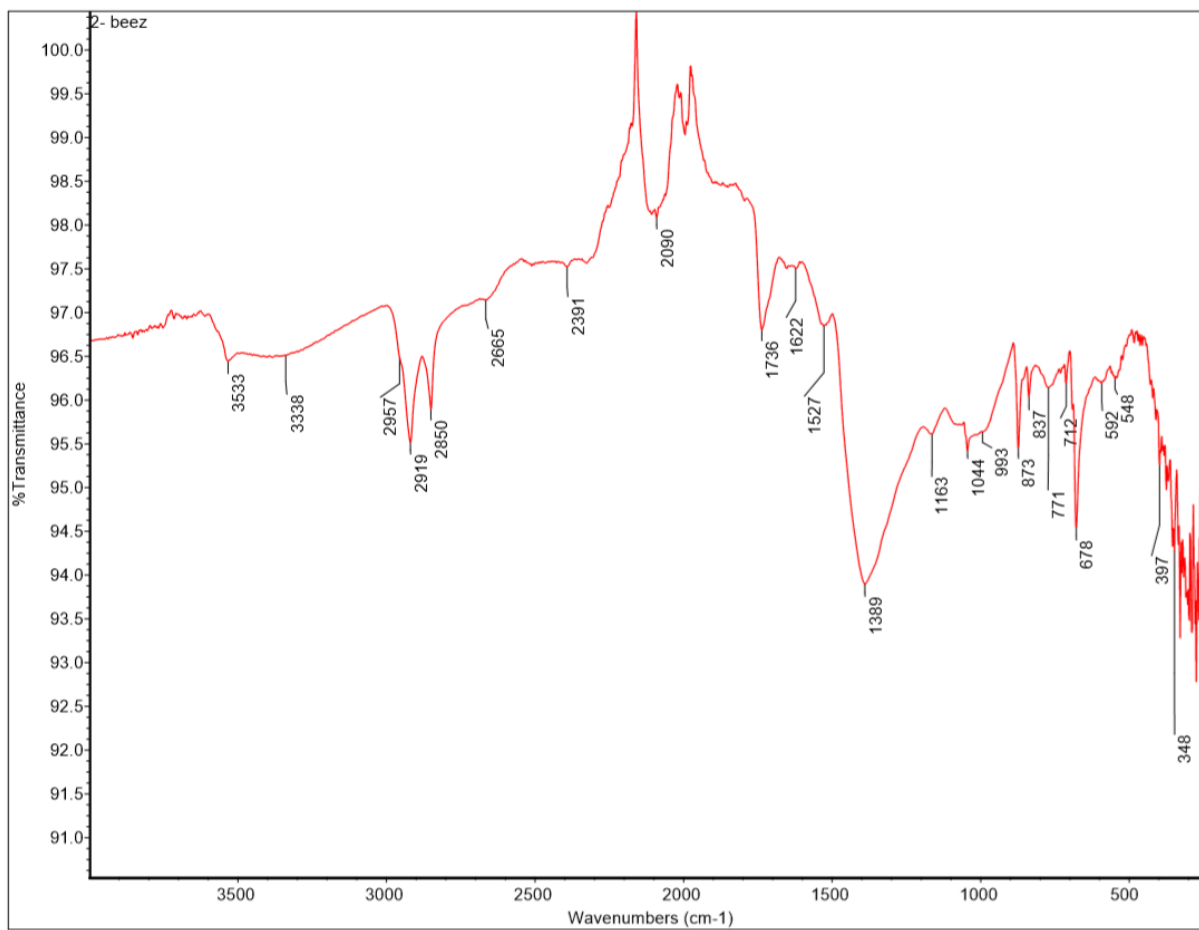
Joonis 2. Proovi JKr-2 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



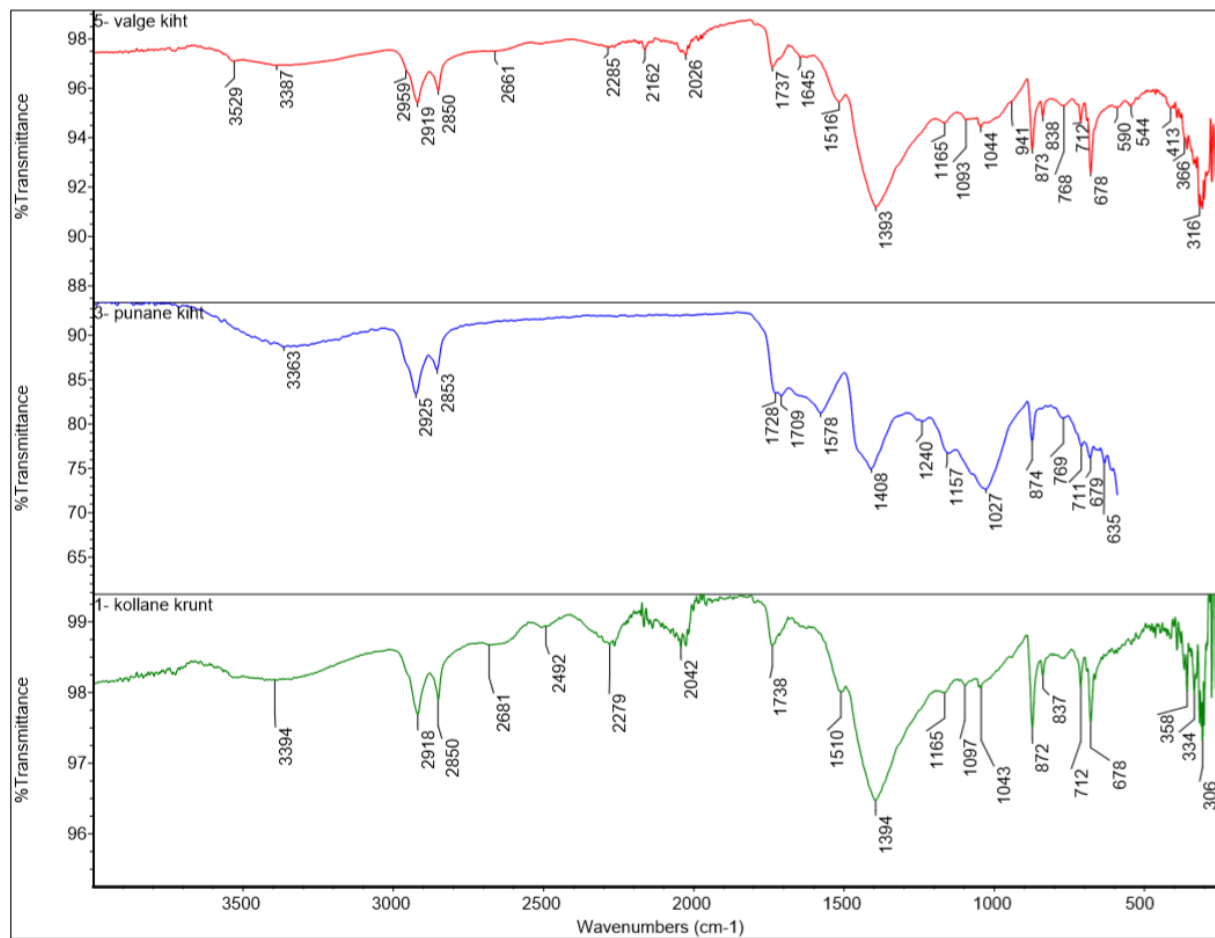
Joonis 3. Proovi JKr-3 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



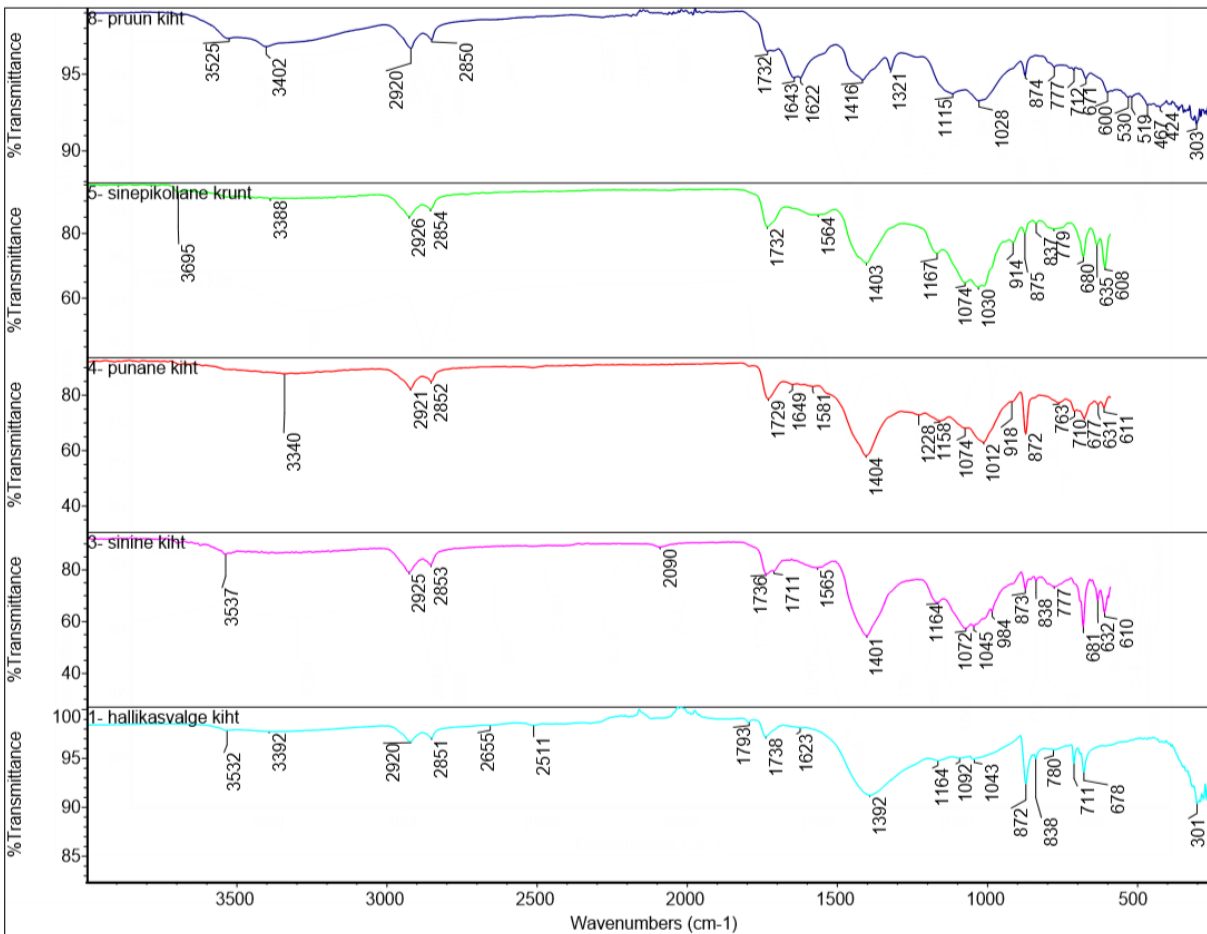
Joonis 4. Proovi JKr-4 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



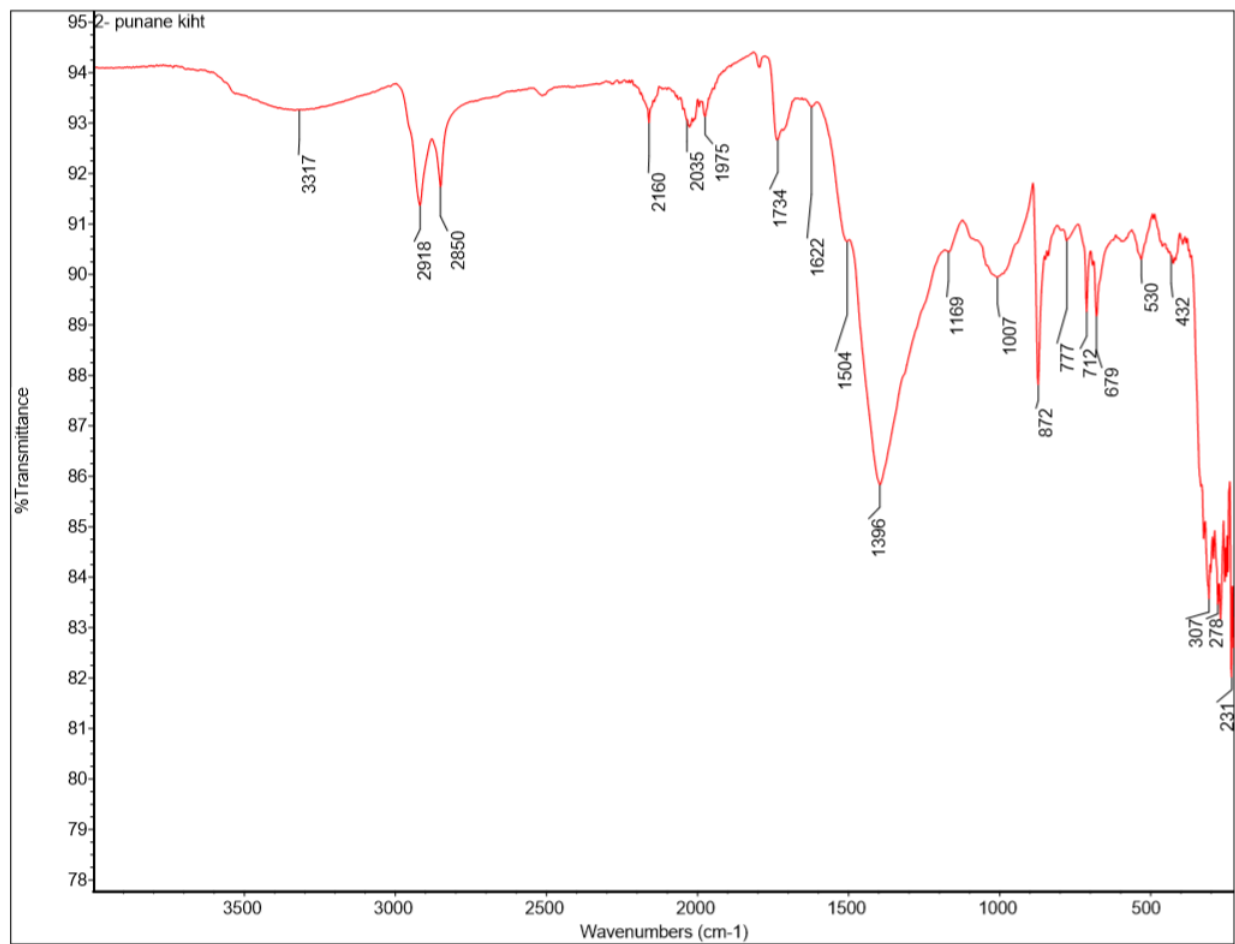
Joonis 5. Proovi JKr-5 beeži kihi ATR-FT-IR spekter.



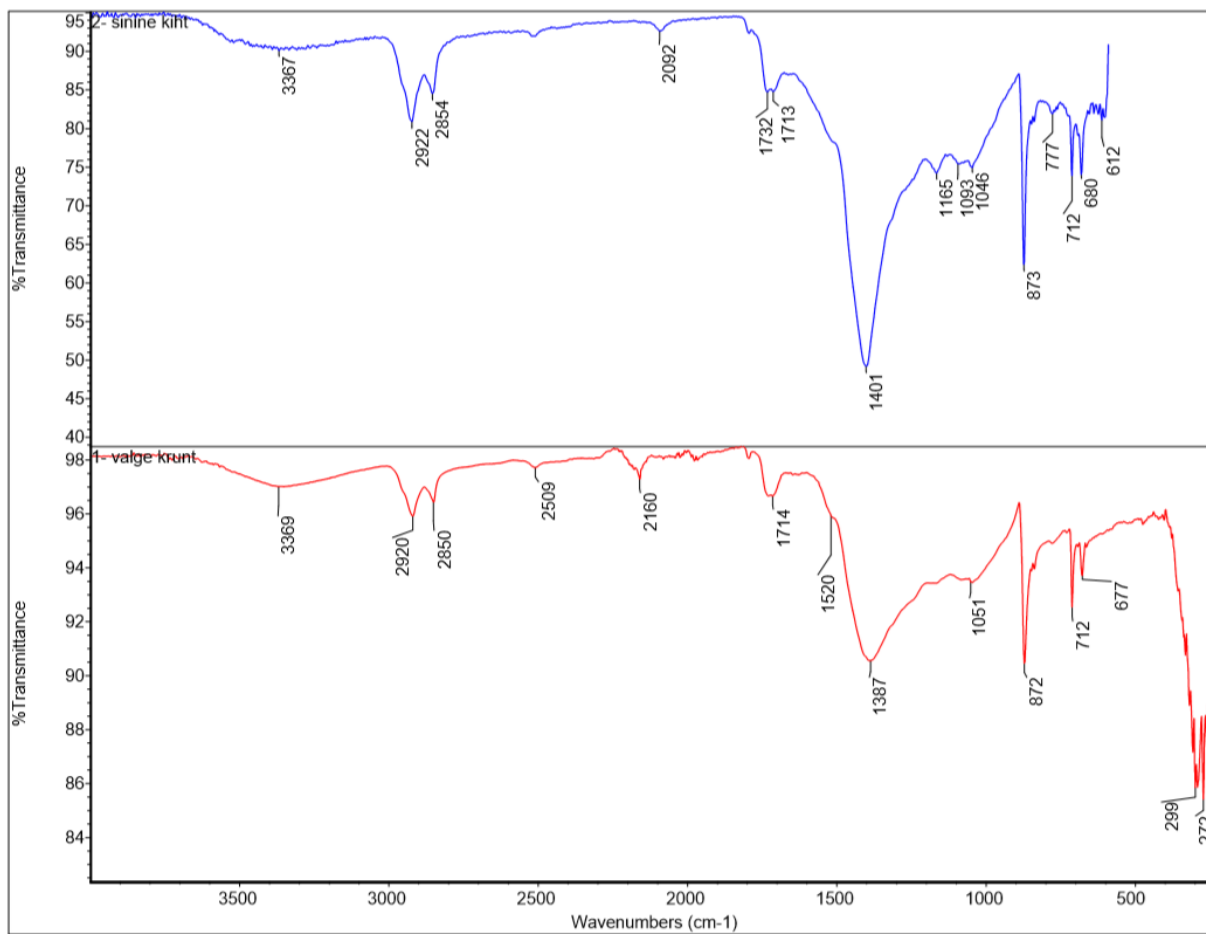
Joonis 6. Proovi JKr-7 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



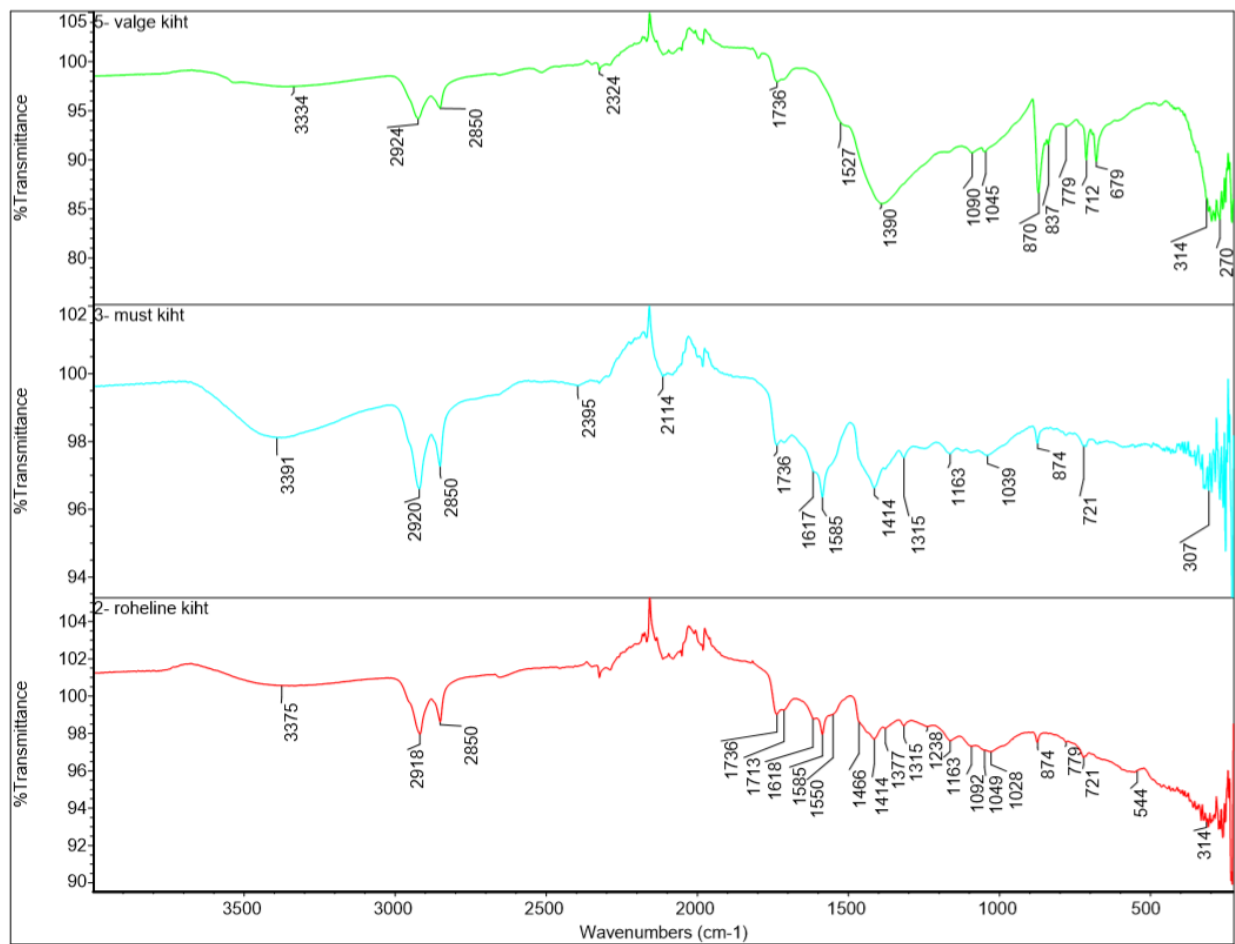
Joonis 7. Proovi JMCO-2 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



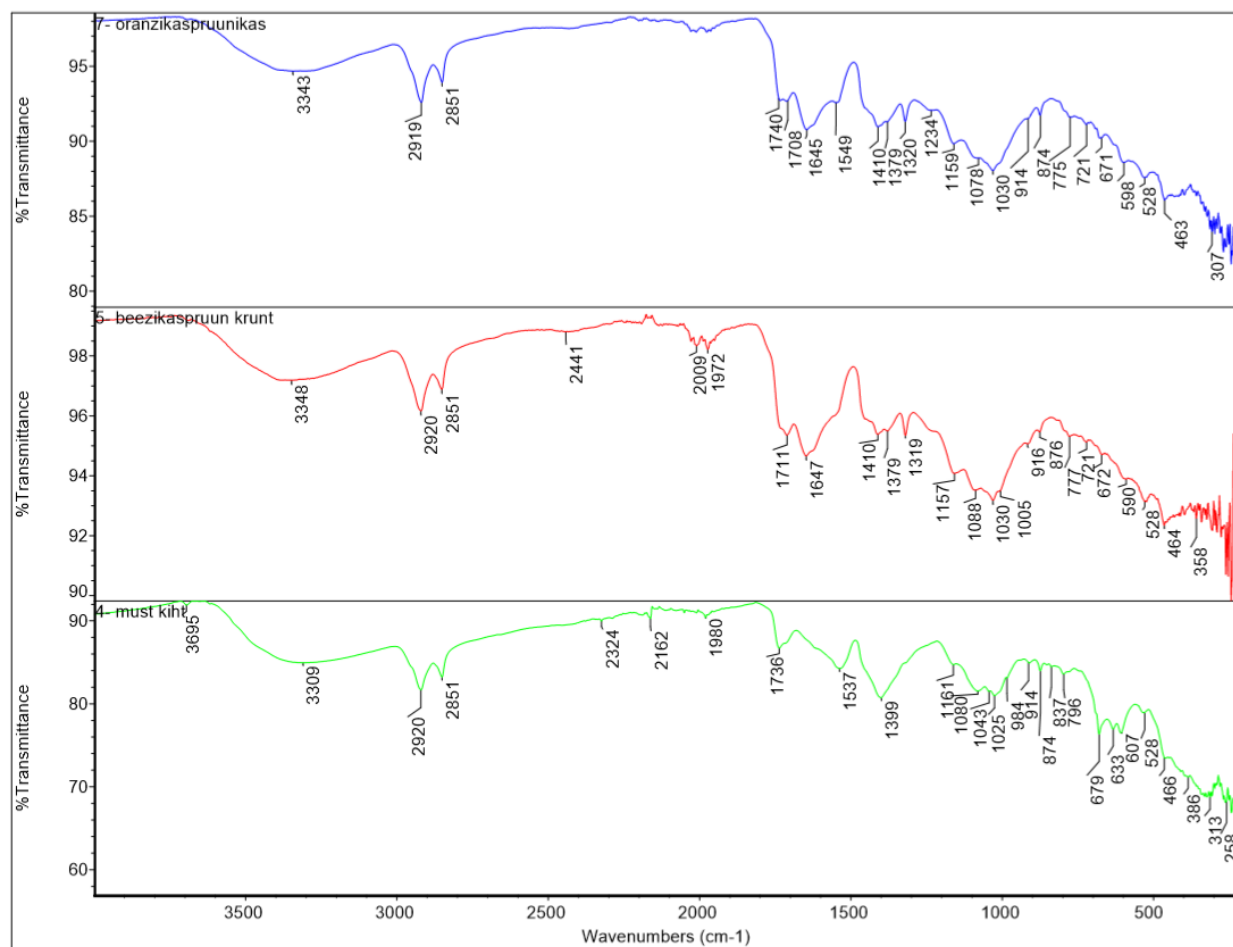
Joonis 8. Proovi JMKO-5 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



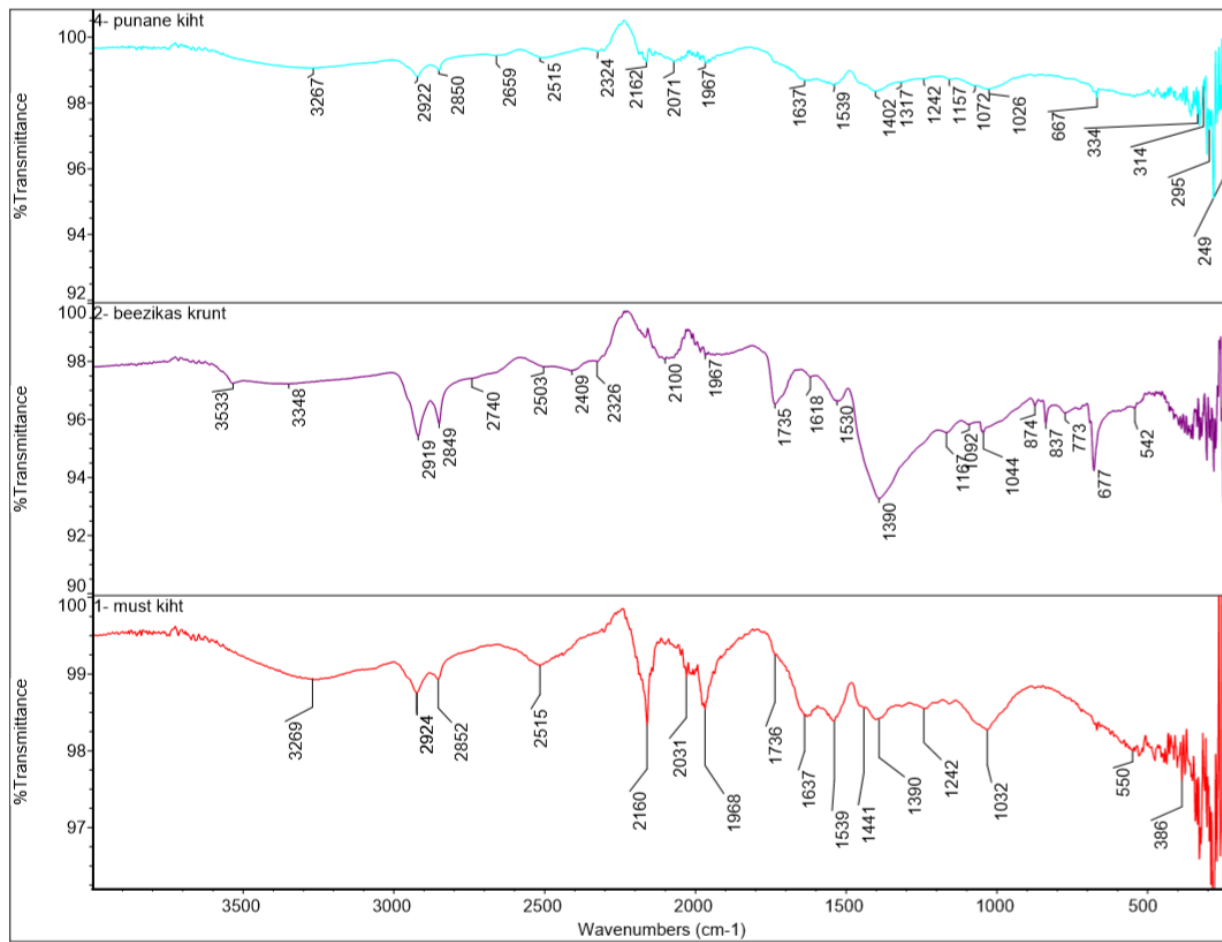
Joonis 9. Proovi JMCO-6 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



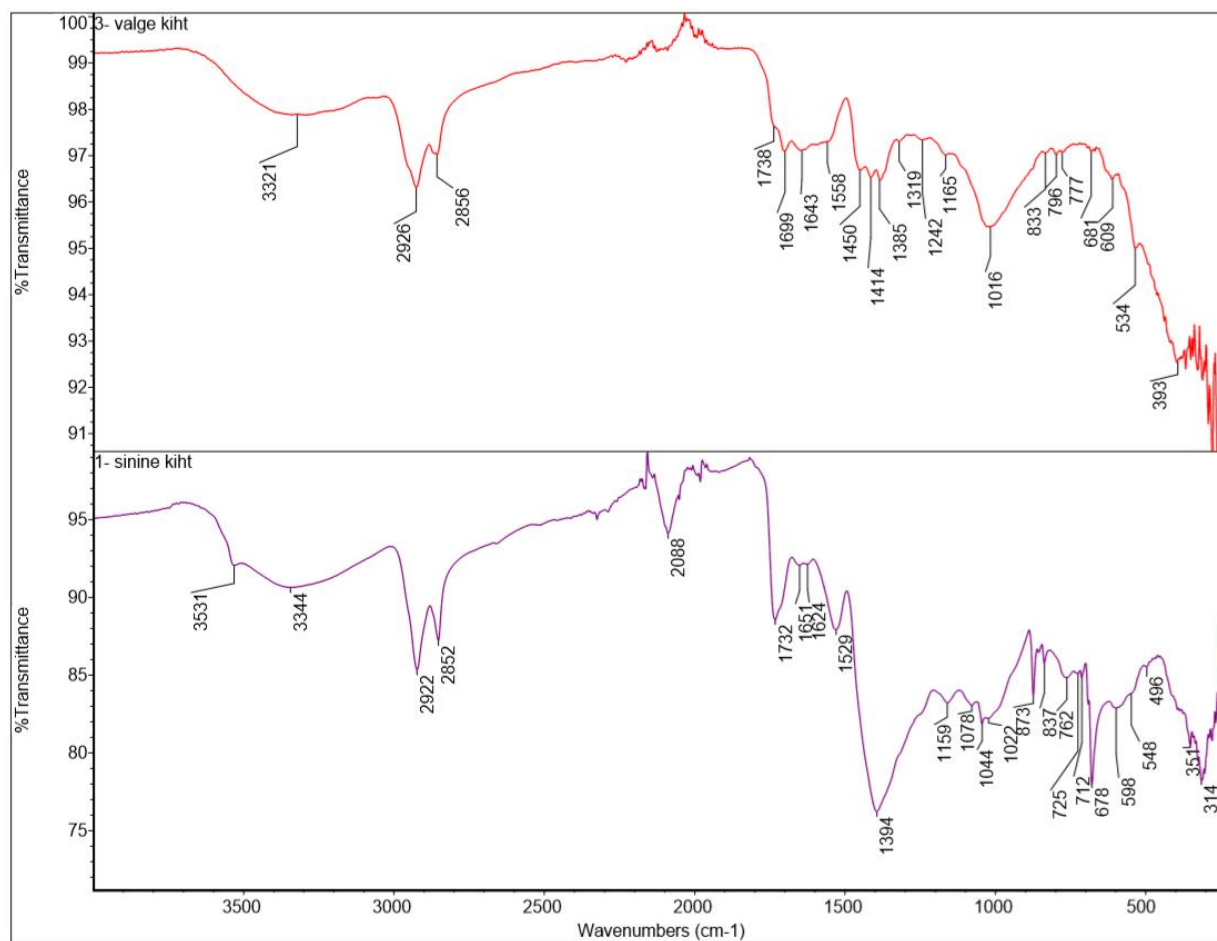
Joonis 10. Proovi JMKO-7 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



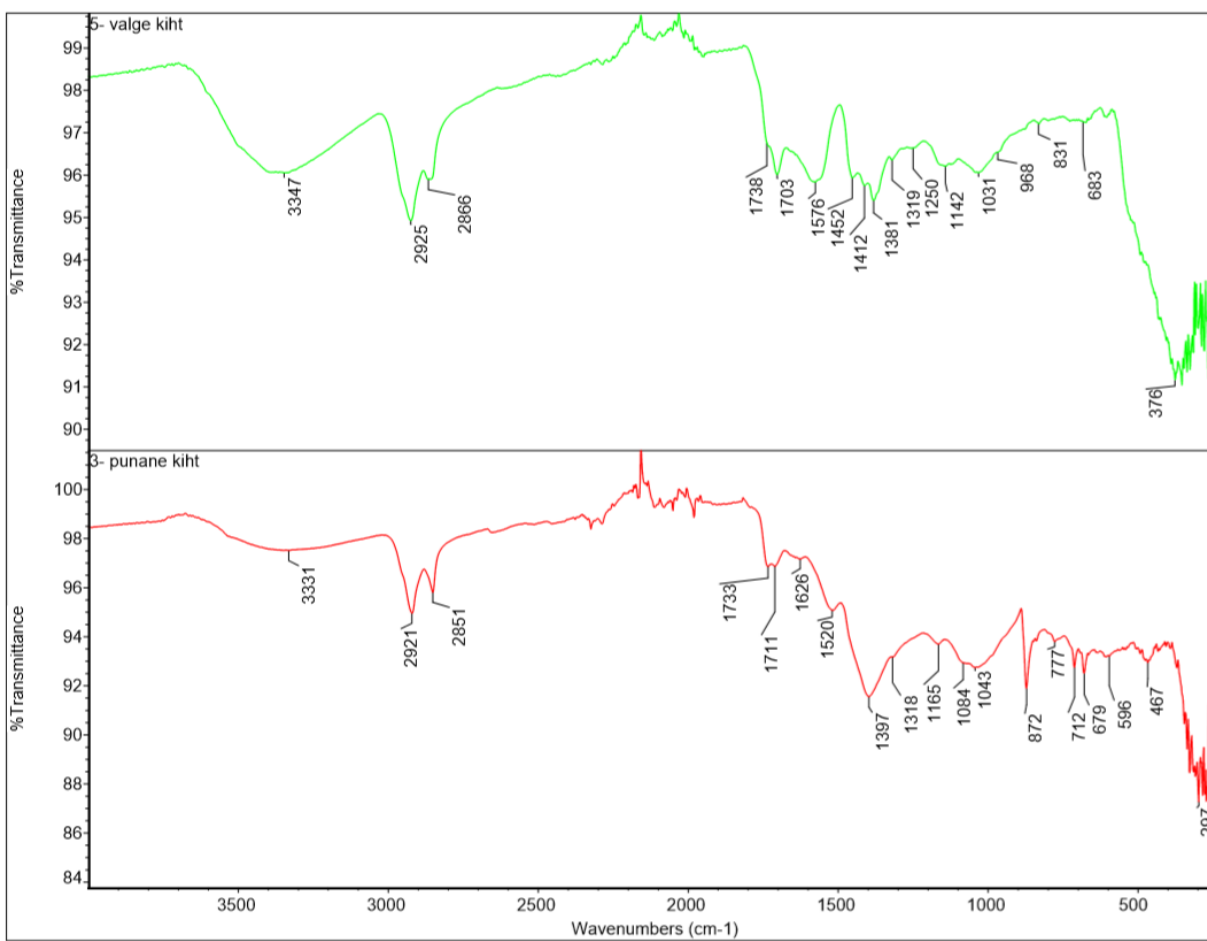
Joonis 11. Proovi JMKO-8 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



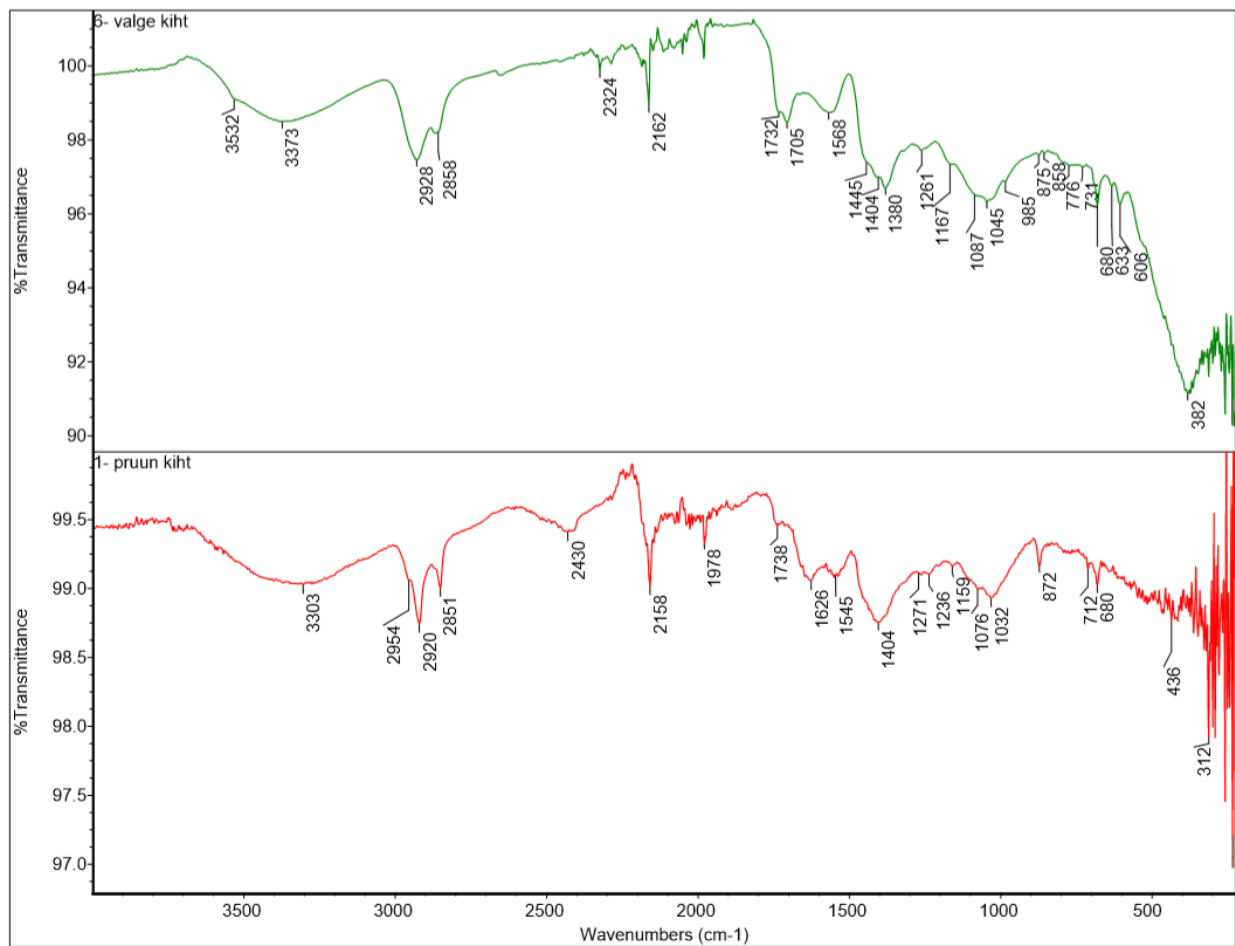
Joonis 12. Proovi S-ING-1 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



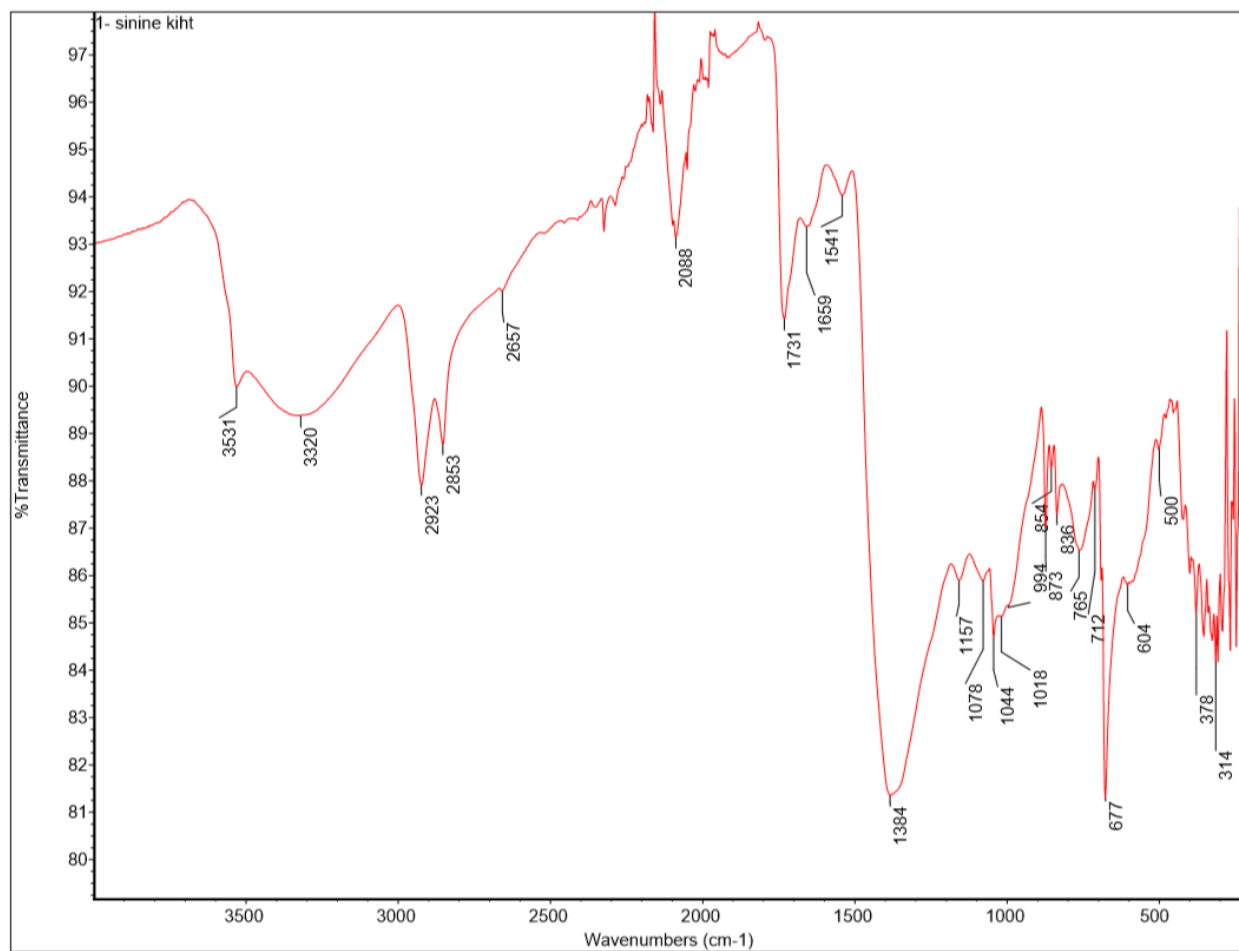
Joonis 13. Proovi S-ING-2 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 14. Proovi S-ING-3 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



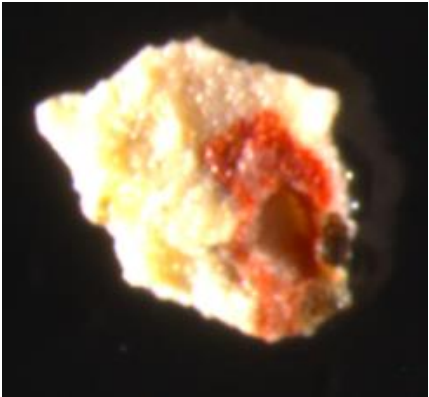
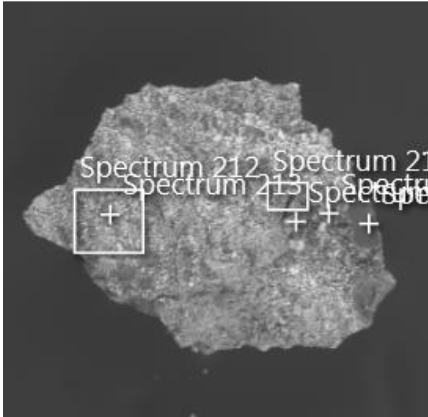
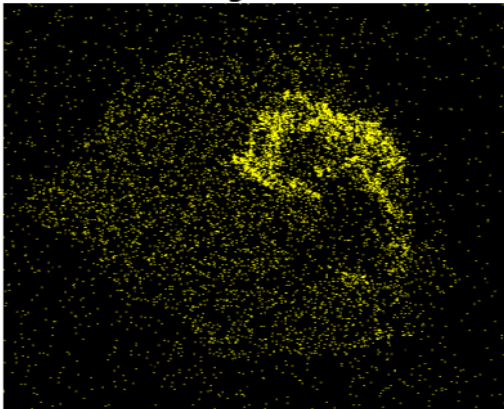
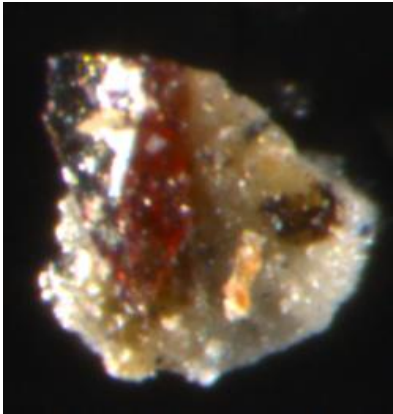
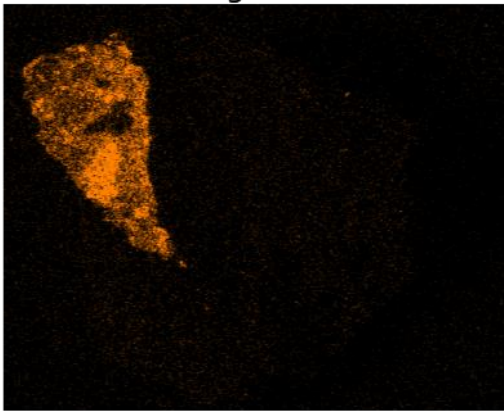
Joonis 15. Proovi S-ING-5 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



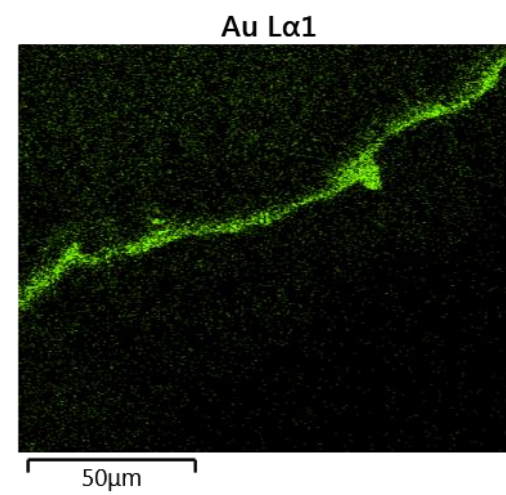
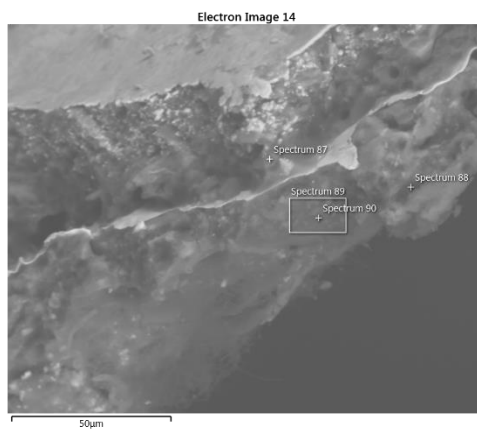
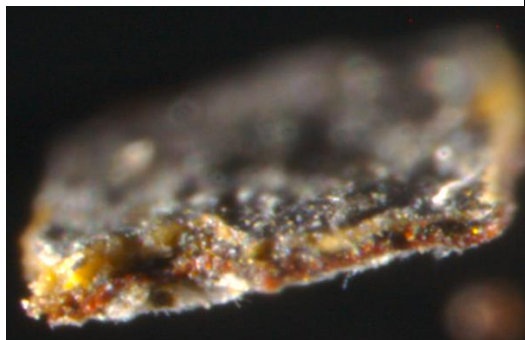
Joonis 16. Proovi S-ING-6 sinise kihi ATR-FT-IR spekter.

Lisa 5

Tabel 4. SEM-EDS analüüsi vajalikkus töös Järva-Madise kiriku altari proovide näitel.

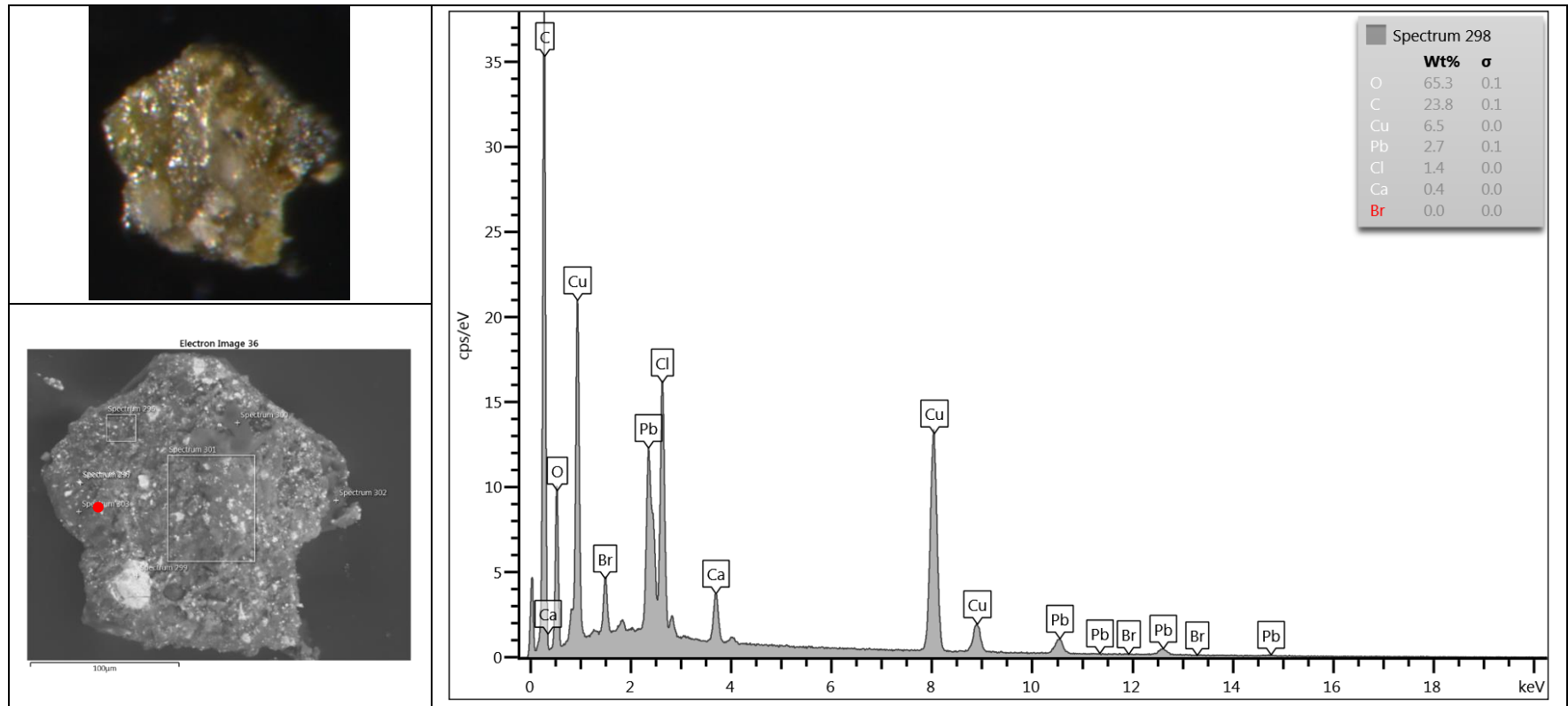
	Optilise mikroskoobi pilt	SEM pilt	EDS kaardistus ühe elemendi põhjal
JKr-1		Electron Image 23 	Hg Lα1  100μm
JKr-7		Electron Image 29  100μm	Ag Lα1  100μm

JMKO-4

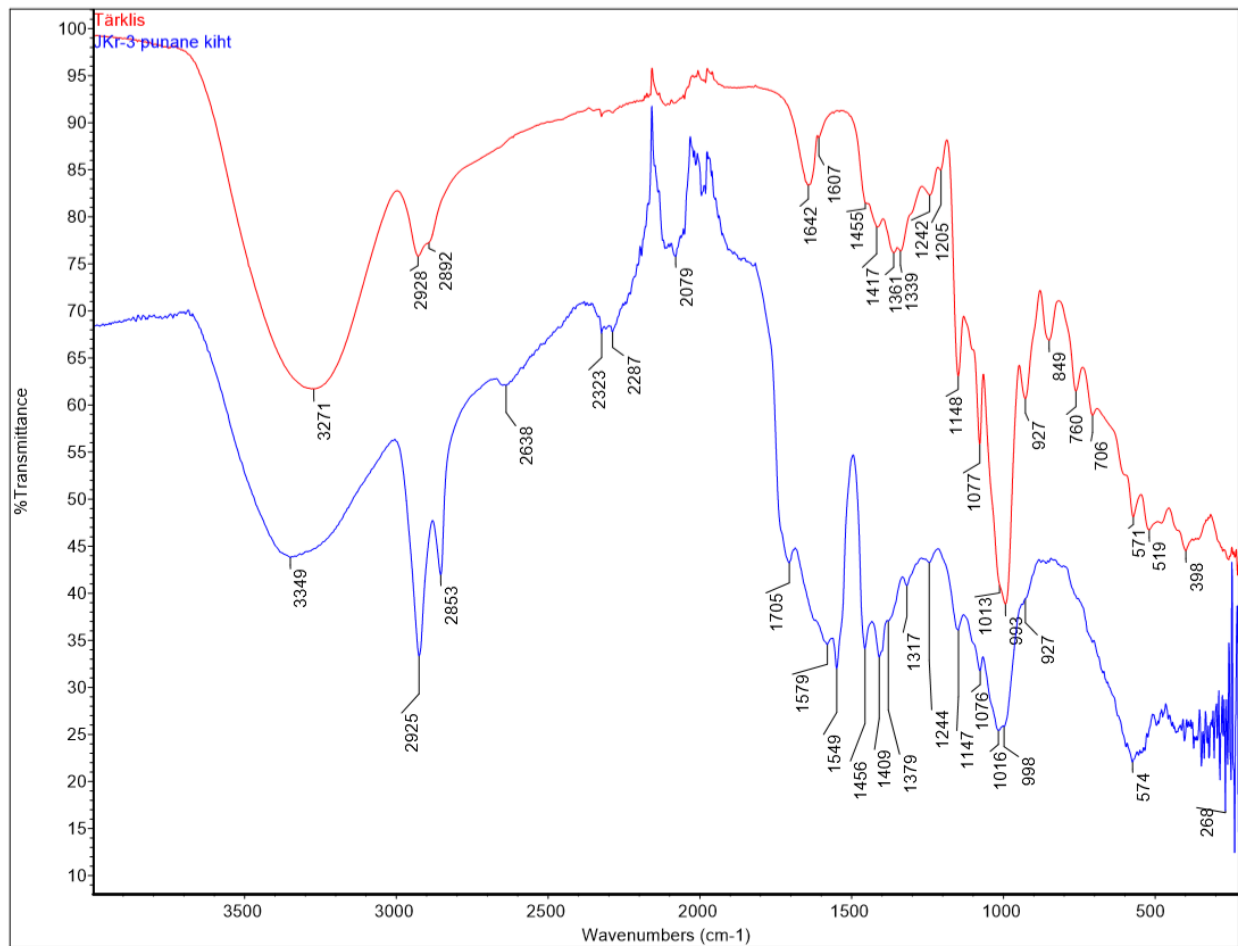


Lisa 6

Tabel 5. Proovi JMKO-7 mikroskoobi pilt (värviline) ning SEM pilt ja EDS spekter (punasega on tähistatud spektri mõõtmiskoht).



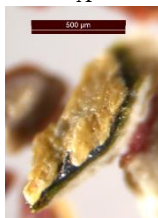
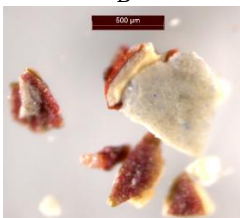
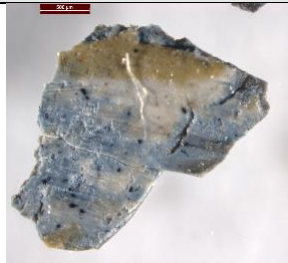
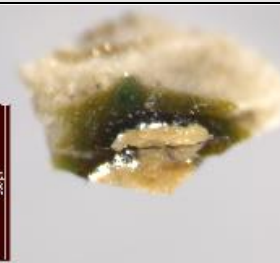
Lisa 7



Joonis 17. Proovi JKr-3 punase kihi ja tärklise ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

Lisa 8

Tabel 6. Koeru krutsifiksi proovide pildid ja kihistus.

KOERU-1. Kristuse niudevöö	KOERU-3. Kristuse roided	KOERU-7. Kristuse kulm	KOERU-16. Kristuse vasak käsi		KOERU-18 Risti horisontaalne tala	
		Pilt on tagurpidi 	A 	B 		
6- valge kiht Beež liimi/lakikiht 5- valge kiht 4- must/hõbe kiht 3- hallikasvalge kiht 2- tumepruun kiht 1- beež krunt	4- valge kiht 3- punane kiht 2- roosa kiht 1- hall kiht 0- puit	9- valge kiht 8- kollakas liimi/lakikiht 7- valge krunt 6- pruun liimi/lakikiht 5- valge kiht 4- pruun kiht 3- valge kiht 2- beež krunt 1- roosa kiht	4- Valge kiht 3- Roheline kiht 2- hõbeda kiht 1- kollakas krunt	5- valge kiht 4- kollakas liimi/lakikiht 3- punane kiht 2- roosa kiht 1- kollane krunt	5- kollakas-pruun kiht 4- valge kiht 3- punane/roosa/helesinine kiht (2- tumehall) 1- beež krunt	5- kollakas-pruun kiht 4- valge kiht 3- roheline kiht 2- hõbeda kiht 1- beež krunt
			Kotikeses oli kahe erineva kihistusega tükid. Tõenäoliselt on õige B		Kotikeses oli kahe erineva kihistusega tükid. Tõenäoliselt on õige A	
KOERU-20 Risti horisontaalne tala	KOERU-21 Risti horisontaalne tala	KOERU-22 Kristuse okaskroon				
						
4- kollakas-pruunikas kiht 3- valge kiht 2- helesinine kiht 1- tumehall kiht	3- sädelev liimi/lakikiht 2- punane kiht 1- tumehall kiht	4- Valge kiht 3- Roheline kiht 2- hõbeda kiht 1- kollakas krunt				

Lisa 9

Tabel 7. Koeru krutsifiksi proovide keemiline koostis (kollasega on märgitud algupärase kihid).

Proov	Värvikiht	ATR-FT-IR spektromeetriga saadud tulemused (4000-225 cm ⁻¹)	SEM-EDS (elemendid) ¹	Järeldused
KOERU1	6- valge	Pigment: pliivalge (3531, 1450–1350, 1045, 835, 768, 677, 368) Täiteaine: CaCO ₃ (1450–1350, 872) Sideaine: õli (2926, 2854, 1734, 1529, 1175)	Pb, C, O, Ca (Si, Bi)	Valge pigmendina kasutati pliivalget, täiteainena CaCO ₃ ja sideainena õli.
	4- must/hõbe	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Sn, C, O, Pb (Cu, Zn, P)	Hõbeda imiteerimiseks kasutati tinalahte. Pb on pärit ülemisest kihist.
	3- hallikas-valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Pb, C, O (Ca)	Valge pigment on pliivalge, lisaks võib olla juures CaCO ₃ , sideainet ei suudetud tuvastada.
	1- beež krunt	Täiteained: pliivalge (1450-1400, 679) Sideained: õli (2918, 2850, 1736, 1167)	-	Krunt sisaldab pliivalget ja õli.
KOERU3	4- valge	Pigment: pliivalge (3532, 1450–1350, 1046, 834, 771, 677) Täiteaine: CaCO ₃ (1450–1350, 871, 712, 312) Sideaine: õli (2922, 2850, 1736, 1516, 1169, 1092)	Pb, C, O, Ba (Ca)	Valge pigment on pliivalge, täiteaine on CaCO ₃ ja sideaine on õli.
	3- punane	Pigmentid: kinaver (võib olla) (337, 280), punane ooker (3693-3620, 1028, 1005, 910, 530-397), Täiteained: pliivalge (3500–3000, 1450–1350, 773, 677), CaCO ₃ (1450–1350, 874) Sideained: õli (3500–3000, 2918, 2850, 1734, 1713, ~1520, 1161)	Hg, C, Pb, O, S, Si, Fe, Al (Ca, K)	Punane kiht sisaldab pigmentidena kinaveri ja punast ookrit. Täiteained on pliivalge ja CaCO ₃ . Sideaine on õli.
	2- roosa	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Pb, C, O, Fe, Hg (Si, Bi, Ca)	Roosa värvi saamiseks kasutati arvatavasti segu kinaverist ja pliivalgest ning võib olla on juures ka raud(II)oksiidi ja CaCO ₃ .
	1- hall	Pigment: pliivalge (1394, 1044, 837, 768, 677) Sideaine: õli (2918, 2849, 1736, ~1515)	-	Halli kihi täiteaine on pliivalge ja sideaine õli.
KOERU7	9- valge	Pigment: pliivalge (3529, 1396, 1045, 771, 681, 355) Täiteaine: BaSO ₄ (1200-1050, 982, 631, 604) Sideaine: õli (3379, 2924, 2852, 1734, 1709, 1161), valk (võib olla) (3379, 1647, ~1549)	Pb, C, O, Ca (Si)	Valge pigment on pliivalge, täiteaine BaSO ₄ ja sideaine õli. Välistada ei saa ka valgulise aine juuresolu (võib kuuluda sideaine koostisse või värvikihi all olevale liimikihtile).
	7- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Pb, C, O (Si)	Valge pigment on pliivalge, täite- ega sideainet tuvastada ei suudetud.
	4- pruun	Pigmentid: umbra või pruun ooker (võib olla) (1030, 770, 536, 472), pliivalge (1450–1350, 837, 679) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874, 712, 310) Sideaine: õli (2920, 2850, 1738, 1712, 1315, 1245, 1165), valk (võib olla) (2920, 2850, 1645, ~1520)	Pb, C, O, Fe, Mn, Si (Ca)	Värv sisaldab täiteainetena pliivalget ja CaCO ₃ , sideainetena õli ja võib olla valku. SEM-EDS uuringud kinnitavad, et pruuniks pigmendiks on umbra.
	3- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Pb, C, O (Si)	Valge pigment on pliivalge, täite- ega sideainet ei suudetud tuvastada.

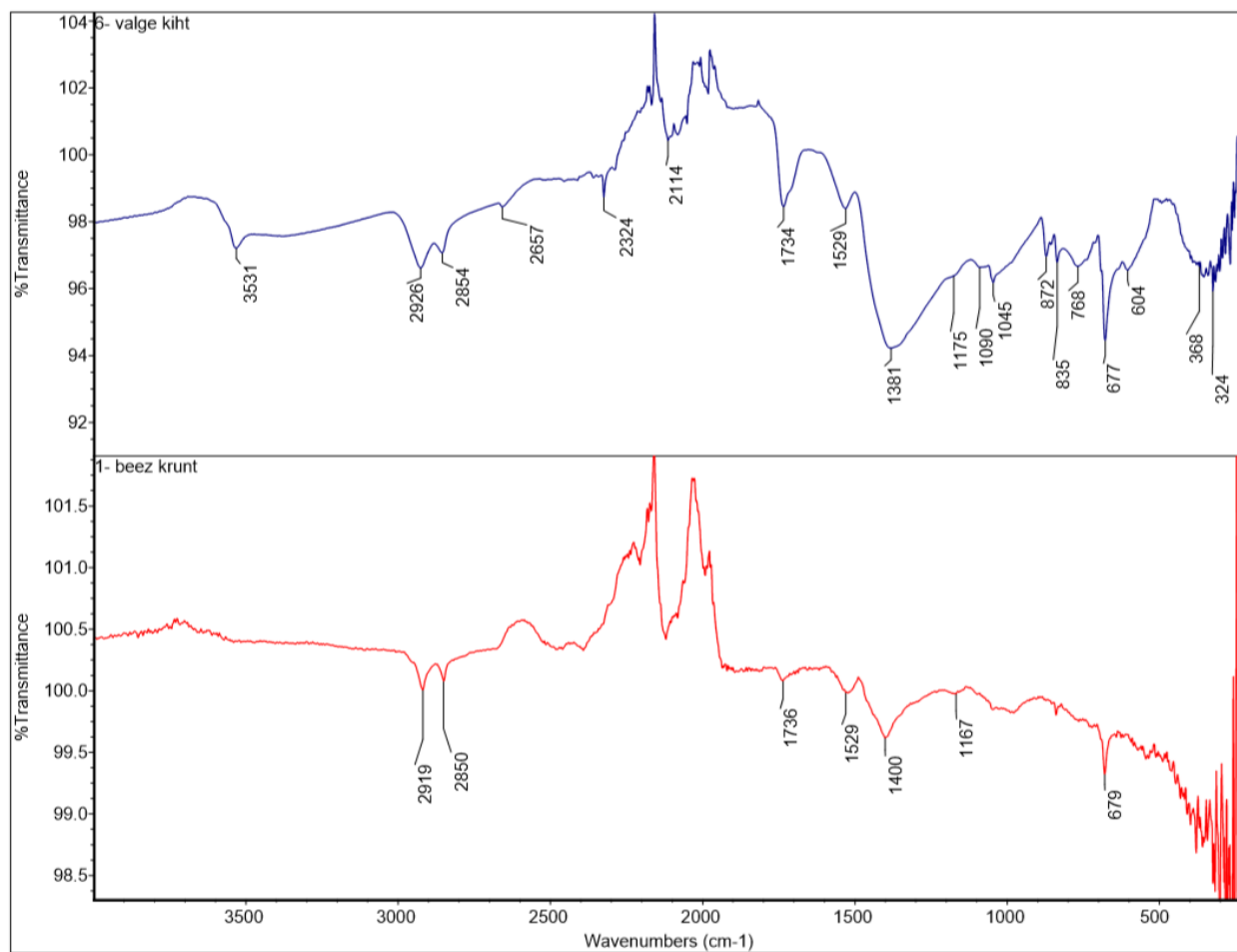
	2- roosa	Pigment: pliivalge (3533, 1379, 1045, 854, 836, 768, 677, 389) Sideaine: õli (2922, 2852, 1732, 1522, 1093)	Pb, C, O, Fe (Cu, Si)	Roosa värv on saadud kas pliipunase ja –valge kokku segamisel või pliivalge ja punase ookri kokku segamisel. Sideaine on arvatavasti õli.
KOERU16	5- valge	Pigment: pliivalge (3531, 1450–1350, 1045, 854, 837, 771, 679, 359) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874), BaSO ₄ (1200-1050, 982, 633, 604) Sideaine: õli (3500–3000, 2924, 2854, 1736, võib olla 1545, 1161)	C, Pb, O, Ca, Si	Valge pigment on pliivalge, täiteained on CaCO ₃ ja BaSO ₄ . Sideaine on õli.
	4- punane	Pigment: punane ooker (3695-3618, 1100-950, 912, 795, 538-422), kinaver (võib olla) (337) Täiteaine: pliivalge (1450–1350, 768, 679), CaCO ₃ (1450–1350, 876, 719) Sideaine õli (3500–3000, 2920, 2850, 1734, 1714, võib olla 1534, 1251, ~1151)	C, Hg, O, Pb, S, Si, Fe, Al (K, Ti, Ca)	Punane pigment on kinaveri ja punase ookeri segu, täiteained on pliivalge ja CaCO ₃ . Sideaine on õli.
	3- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Pb, O, Ca (Si, Cu, Al)	Valge pigmendina kasutati pliivalget, täiteaine on CaCO ₃ ja sideainet ei tuvastatud.
	2- roheline	Pigment: vaseroheiline (võib olla) (3331, 1546, 1403, 1034, 680) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874), pliivalge (3500–3000, 1450–1350, 680) Sideaine: õli (3500–3000, 2924, 2855, 1731, 1236)	C, O, Pb, Cu, Ca, Si, Al (Fe, K)	Roheline pigment võib olla vaseroheiline, täiteained on CaCO ₃ ja pliivalge. Sideaine on õli.
	1- kollane krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Pb, O (Cu, Ca, Si)	Krundi täiteained on pliivalge ja CaCO ₃ . Sideainet ei tuvastatud.
KOERU18 ²	5- kollakas-pruun	Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 876), pliivalge (~3529, 1450–1350, 679), BaSO ₄ (1200-1050, 984, 631, 602), kips (võib olla) (3500–3000, 1681, 1620, 1200-1100, 680-600) Sideaine: õli (3500–3000, 2924, 2854, 1736, 1707, 1363, 1319, 729), valk (võib olla) (3500–3000, 1643, 1552)	C, O, Pb, Ba, Zn, Si, Ca, S, Fe, Al, Na (K, Mg, Cu)	Kollakaspruun kiht sisaldab arvatavasti pruuni ookrit, tsinkvalget, kipsi, baariumsulfaati, pliivalget ja CaCO ₃ . Sideained on õli ja valk.
	4- valge	Pigment/täiteained: pliivalge (3534, 1450–1350, 1045, 768, 676, 388, 358) Sideaine: õli (3500–3000, 2920, 2850, 1731, 1171)	C, Pb, O, Ca (Si)	Valge pigmendina kasutati pliivalget, sideainena kasutati õli.
	Punane	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 681), CaCO ₃ (1450–1350, 877) Sideained: õli (2926, 2856, 1730, 1157)	C, Pb, O, Hg, Ca, Si (Al, Fe)	Punane kiht sisaldab pigmendina kindlasti kinaveri, välistada ei saa ka pliipunase olemasolu. Täiteainetest võib värv sisaldada pliivalget ja CaCO ₃ . Sideaine on õli.
	Helesinine	Täiteained: pliivalge (~3529, 1450–1350, 1043, 852, 837, 771, 678, 359), BaSO ₄ (1200-1050, 982, 634, 602) Sideained: õli (3500–3000, 2910, 2848, 1738, ~1525, 1165, 729)	Pb, C, O, Bi (Cu, Ca, Na)	Sinine pigment võib olla vasesinine, näiteks asuriit. Täiteainena tuvastati pliivalge ja BaSO ₄ . Sideaine on õli. Kui on vaske sisaldavad ühendid, siis võib lisandida juures olla ka vismutit. Samas välistada ei saa ka võimalust, et vismut on värvikihis sees (pulbrilist Bi võidi kasutada võlts hõbeda või kulla saamiseks).
	Tumehall	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 1043, 837, 677, 357), silikaadid (võib olla) (1100–1000, 779, 760, ~588) Sideaine: õli (2926, 2854, 1728, 1713, 1533, 1313, 1249, 1167, 1090, 725)	C, Pb, O (Ca, Si)	Tumehall kiht sisaldab pliivalget, silikaate ja õli.
	Roheline	Pigment: malahhiit (võib olla) (1099, 1048, 779) Täiteained: pliivalge (3534, 1450–1350, 1048, 835, 677), CaCO ₃ (1450–1350, 873) Sideained: õli (2924, 2853, 1734, 1165)	C, O, Cu, Pb (Ag, Ca, K, Si)	Roheline pigment võib olla mingi Cu-sisaldav pigment (nt malahhiit või vaseroheiline). Täiteained on ilmselt pliivalge ja CaCO ₃ . Ag tuleb alumisest kihist. Sideaineks on õli. Rohelise kihi all on hõbeda kiht ning siit võib järeldada, et tegemist võib olla lüstervärviga.
	Hõbe	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Ag, C, O, Cl, Pb, Cu	Tegemist on ehtsa hõbedaga, mille juures tuleb tihti välja Cl. Cu võib tulla ülemisest rohelisest kihist ja Pb alumisest krundist. Sideainet polnud võimalik tuvastada.

	1- beež krunt	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	C, Pb, O (Cu, Ca)	Krundi täiteained on pliivalge. Sideaineid ei suudetud tuvastada.
KOERU20	4- kollakas-pruunikas	Pigment: ooker (3692-3620, 1033, 1006, 912, 797, 752, 535-398) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874), pliivalge (3532, 1450–1350, 776, 680) Sideained: õli (3500–3000, 2921, 2851, 1734, 1716, 1317, 1249, 1169), valgud (3500–3000, 1642, 1540)	C, Pb, O, Ca, Ba, Fe, Si, Al, (Mg, Na, K, Ti)	Kollakaspruunikas sisaldab arvatavasti pruuni ookrit, täiteainetena pliivalget ja CaCO ₃ . Sideained on õli ja valgud.
	3- valge	Värvikihti ei suudetud eraldada ja seetõttu IR spektrit ei registreeritud.	Pb, C, O, Ca (Al, Cu, Mg, Fe)	Valge pigment on pliivalge, täiteaine on CaCO ₃ ning sideainet ei suudetud tuvastada.
	2- helesinine	Pigment: asuriit (võib olla) (1093, ~1043, 1018, 540-380) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874), pliivalge (3529, 1450–1350, ~1043, 837, 766, 676) Sideained: õli (3500–3000, 2917, 2849, 1734, 1161, 719)	C, Pb, O, Cu, Al (S, Na)	Helesinise tooni jaoks kasutati võib olla pigmendina asuriiti, täiteainena pliivalget ja CaCO ₃ . Sideaine on õli.
	1- tumehall	Täiteained: pliivalge (1450–1350, 1050, 836, 676, 358) Sideained: õli (3500–3000, 2922, 2852, 1729, 1163, 725)	C, Pb, O (Al, Ca, Cu, Si)	Tumehall sisaldab pliivalget ja õli.
KOERU21	2- punane	Pigment: punane ooker (1100–1000, 540, 457) Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 871, 712, 295), pliivalge (3529, 1450–1350, 837, 773, 678) Sideained: õli (3500–3000, 2920, 2851, 1734, 1173)	Pb, C, O, Fe, Ca (Cu)	Punane pigment on punane ooker, täiteained on CaCO ₃ ja pliivalge ning sideaine on õli.
	1- tumehall	Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 873), pliivalge (1450–1350, 1050, 837, 677), silikaadid (1100–1000, 577-418) Sideained: õli (3500–3000, 2922, 2852, 1728, 1163)	Pb, C, O (Cu, Bi, Ca, Fe, Si)	Tumehall sisaldab CaCO ₃ , pliivalget ja silikaate ning sideainena õli.
KOERU22	4- valge	Pigment/täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 873), pliivalge (3550-3500, 1450–1350, 1045, 677) Sideained: õli (3500–3000, 2921, 2851, 1734, 1167)	Pb, C, O, Ca, Cu, Bi (Si, Fe)	Valge pigmendina kasutati pliivalget, täiteainena CaCO ₃ ning sideainena õli.
	3- roheline	Täiteained: CaCO ₃ (1450–1350, 874, 714), pliivalge (1450–1350, 680), silikaadid (3697, 1100–1000, 914, 779, 758, 540-428) Sideained: õli (3500–3000, 2923, 2852, 1734, 1713, 1377, 1248, 1161)	C, Cu, O, Pb, Ag (Ca, S, K, Si)	Roheline pigment on vasespõhiline (nt vaseroheline, malahhiit), täiteained on pliivalge, CaCO ₃ ja silikaadid. Sideaine on õli. Rohelise kihi all on hõbeda kiht ning siit võib järeldada, et tegemist võib olla lüstervärviga.
	2- hõbe	-	Ag, C, Cu, O, Pb (Si)	Hõbe on puhas Ag. Cu ja Si kuuluvad ülemisele kihile, Pb võib kuuluda nii ülemisele alumisele.
	1- kollakas krunt	Täiteained: pliivalge (3550-3500, 1450–1350, 1044, 770, 677) Sideained: õli (3500–3000, 1730, 1163), valgud (3500–3000, 1614, 1525)	Pb, C, O (Cu, Ca)	Krundi täiteaine on pliivalge ning sideained õli ja valgud.

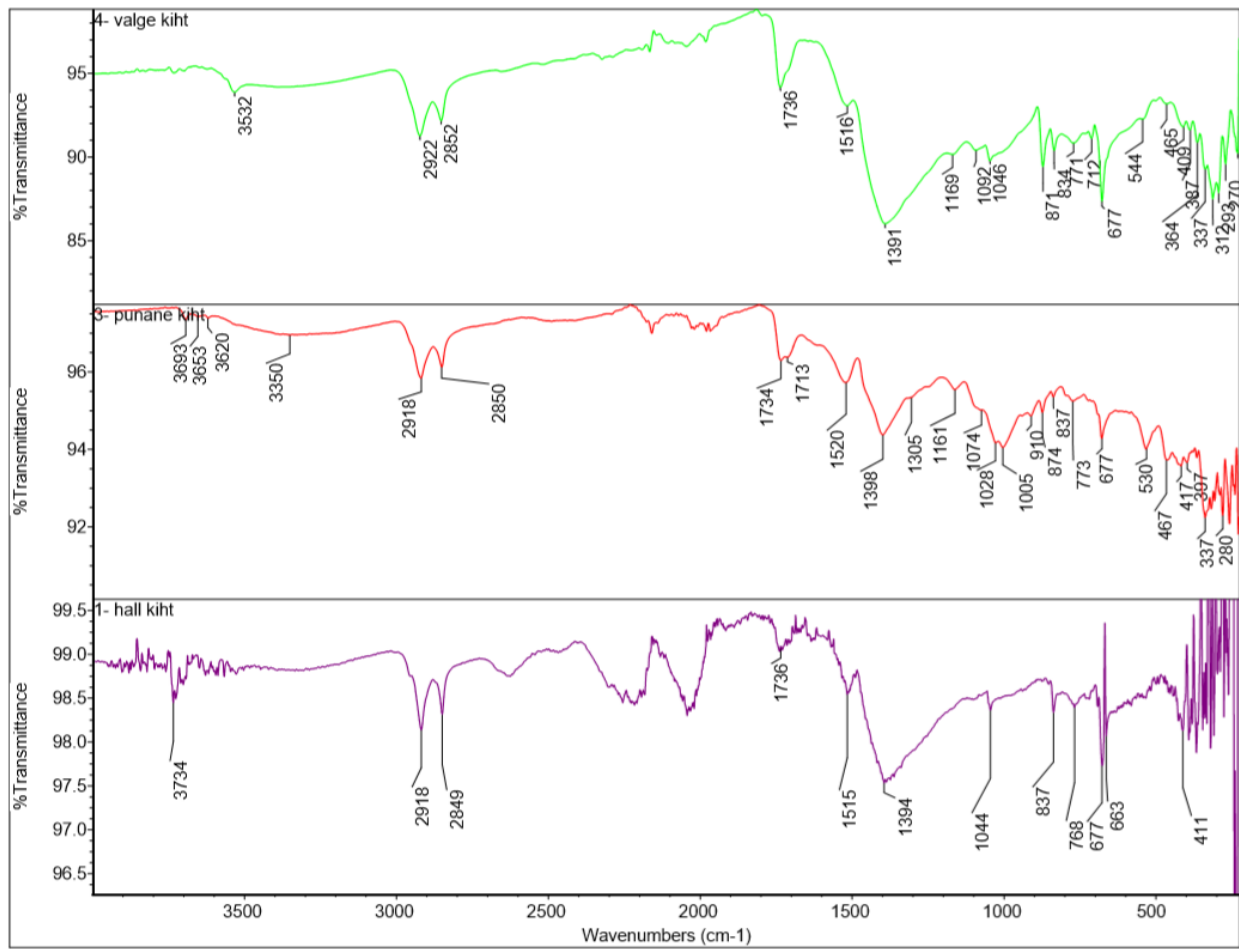
¹Sulgudes olevad elemendid on väikese sisaldusega või on lisandid teistest kihtidest.

²Proovitükikesed võeti ristilt, kus oli mitu erinevat värvitooni algupäraseid kihte.

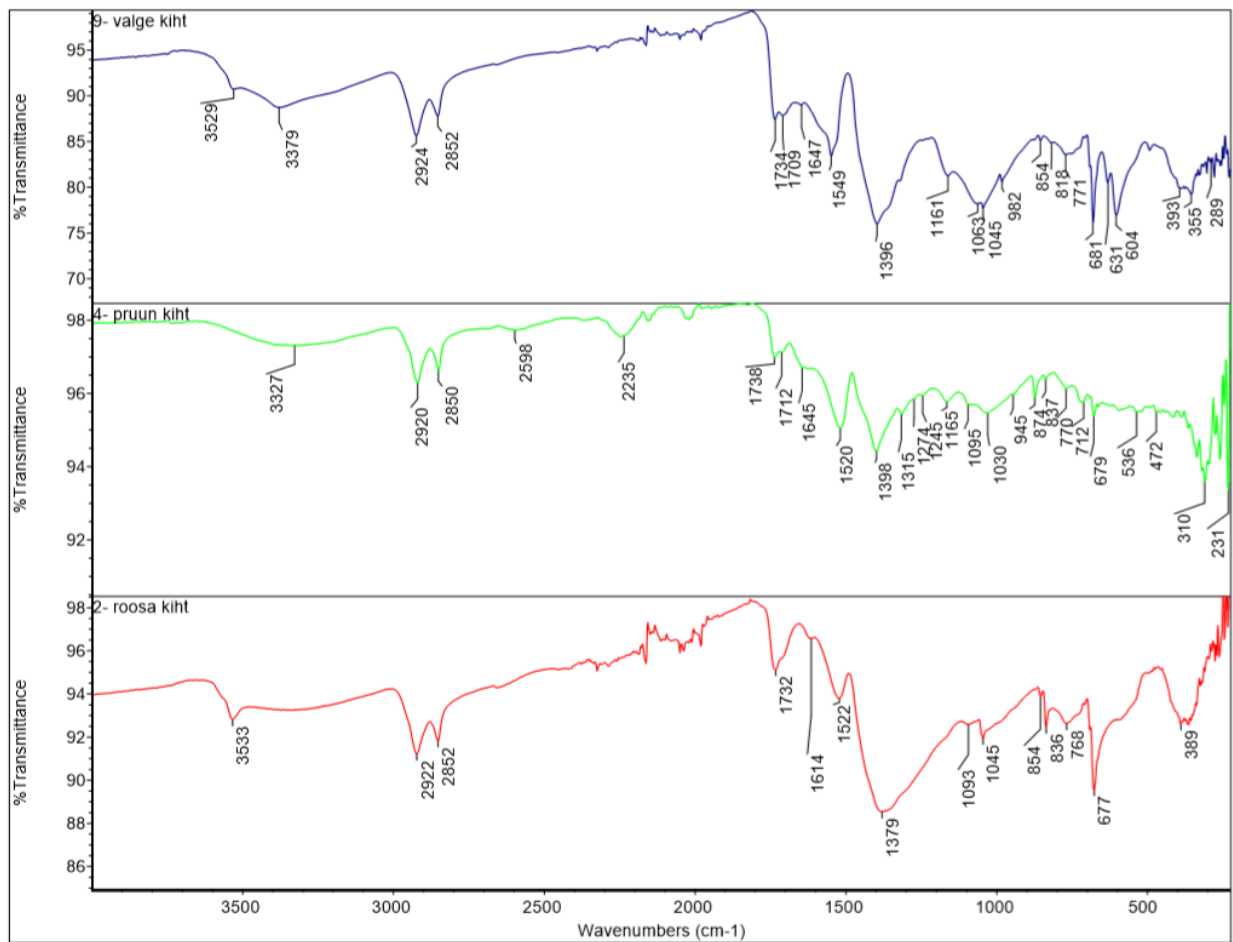
Lisa 10



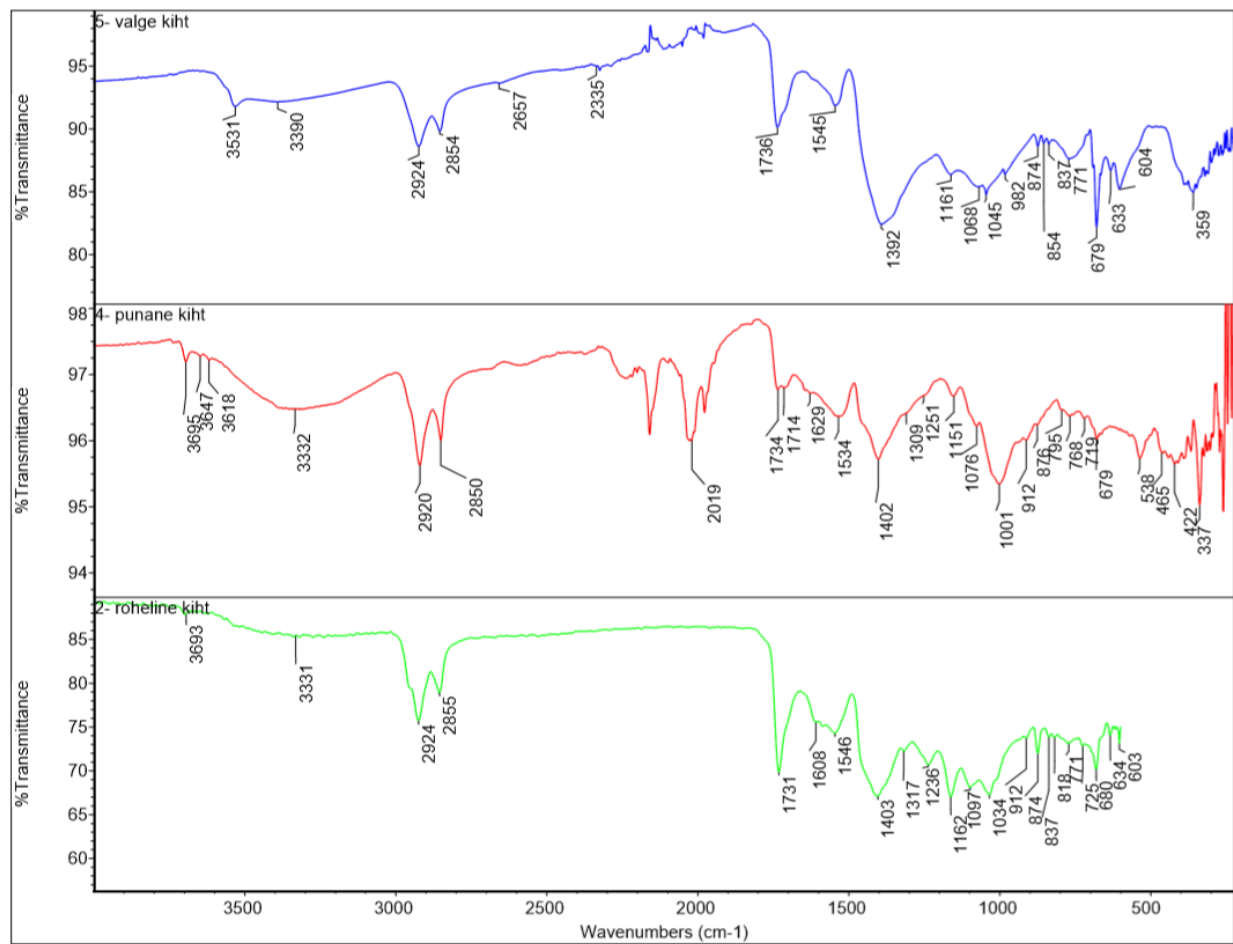
Joonis 18. Proovi KOERU-1 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



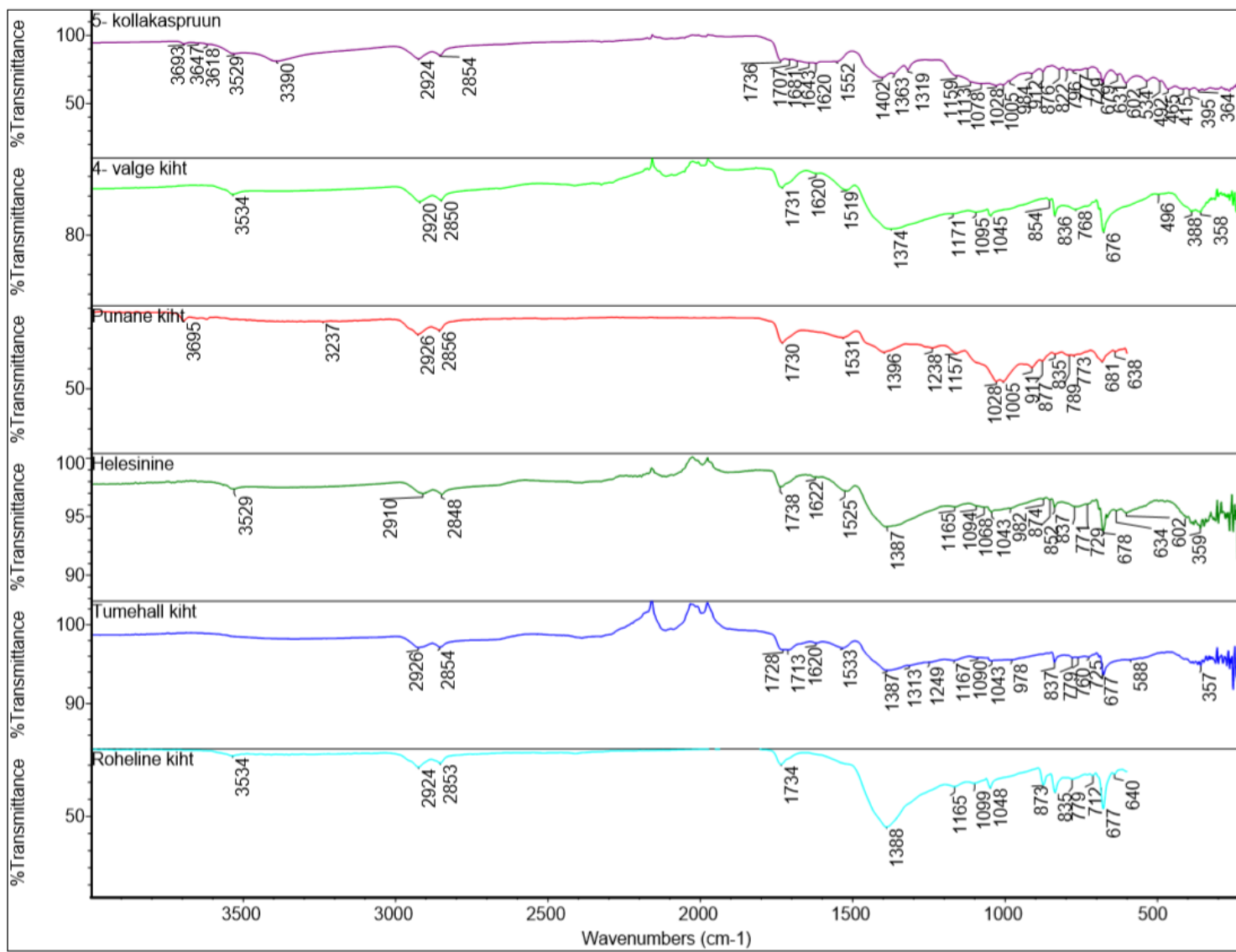
Joonis 19. Proovi KOERU-3 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



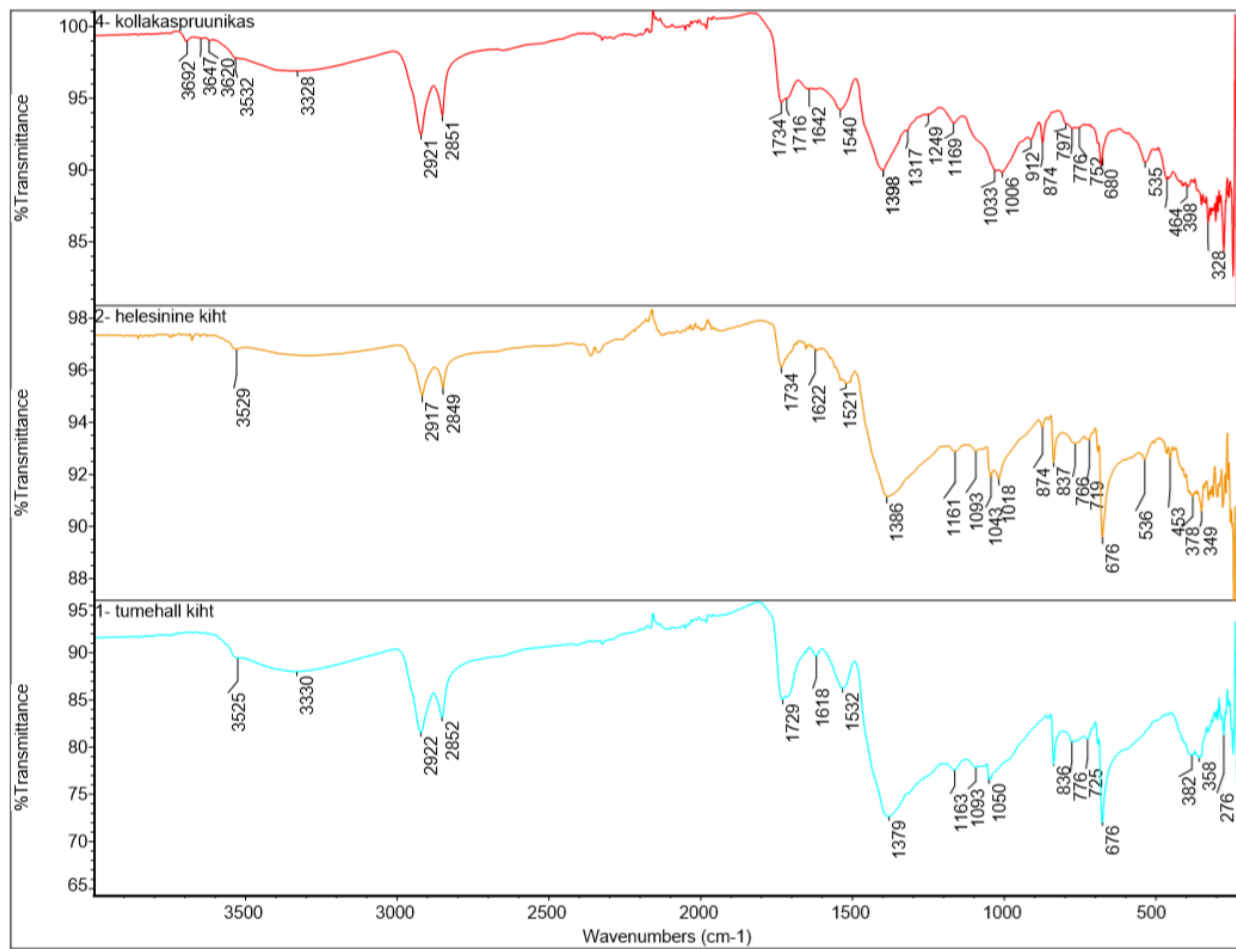
Joonis 20. Proovi KOERU-7 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



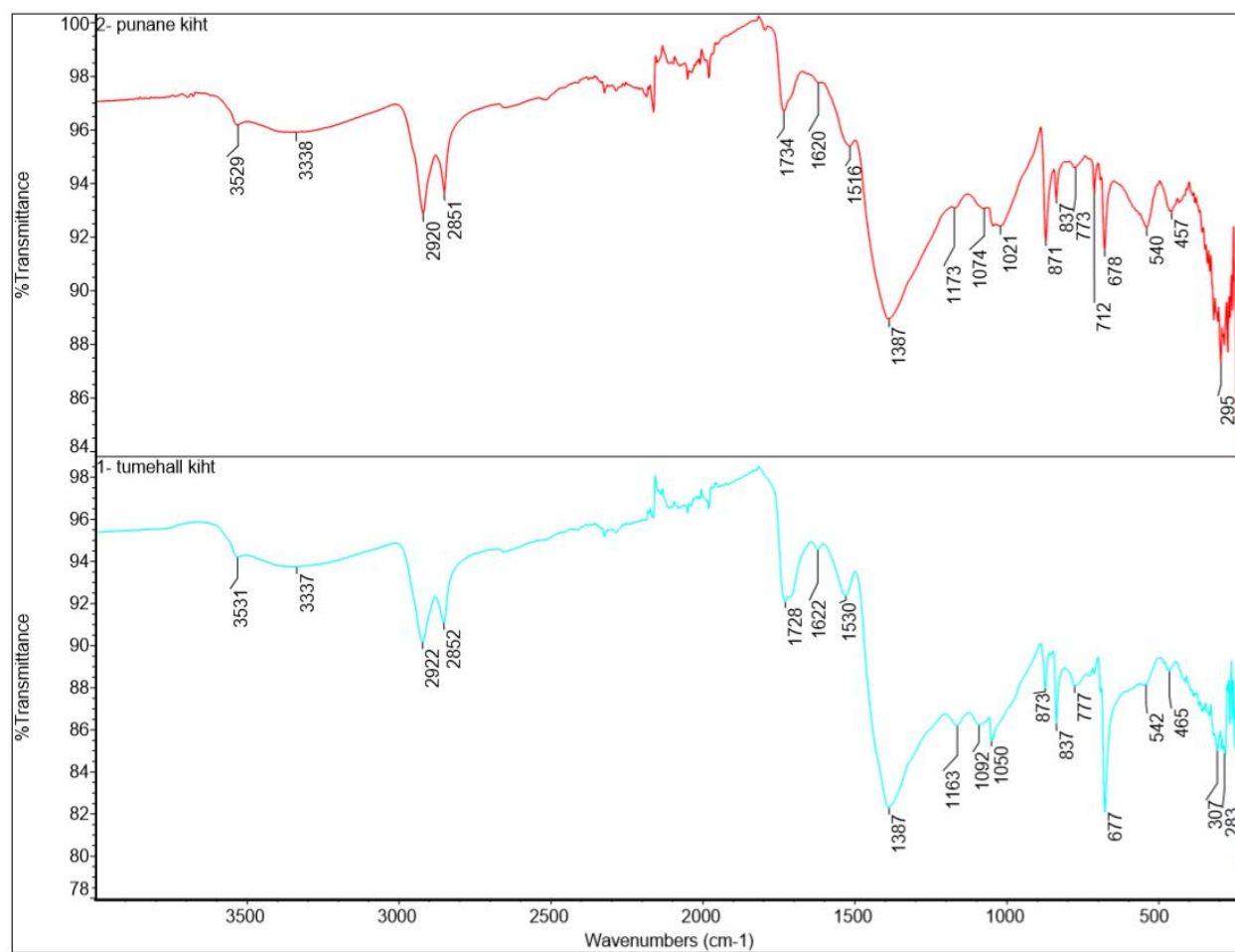
Joonis 21. Proovi KOERU-16 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



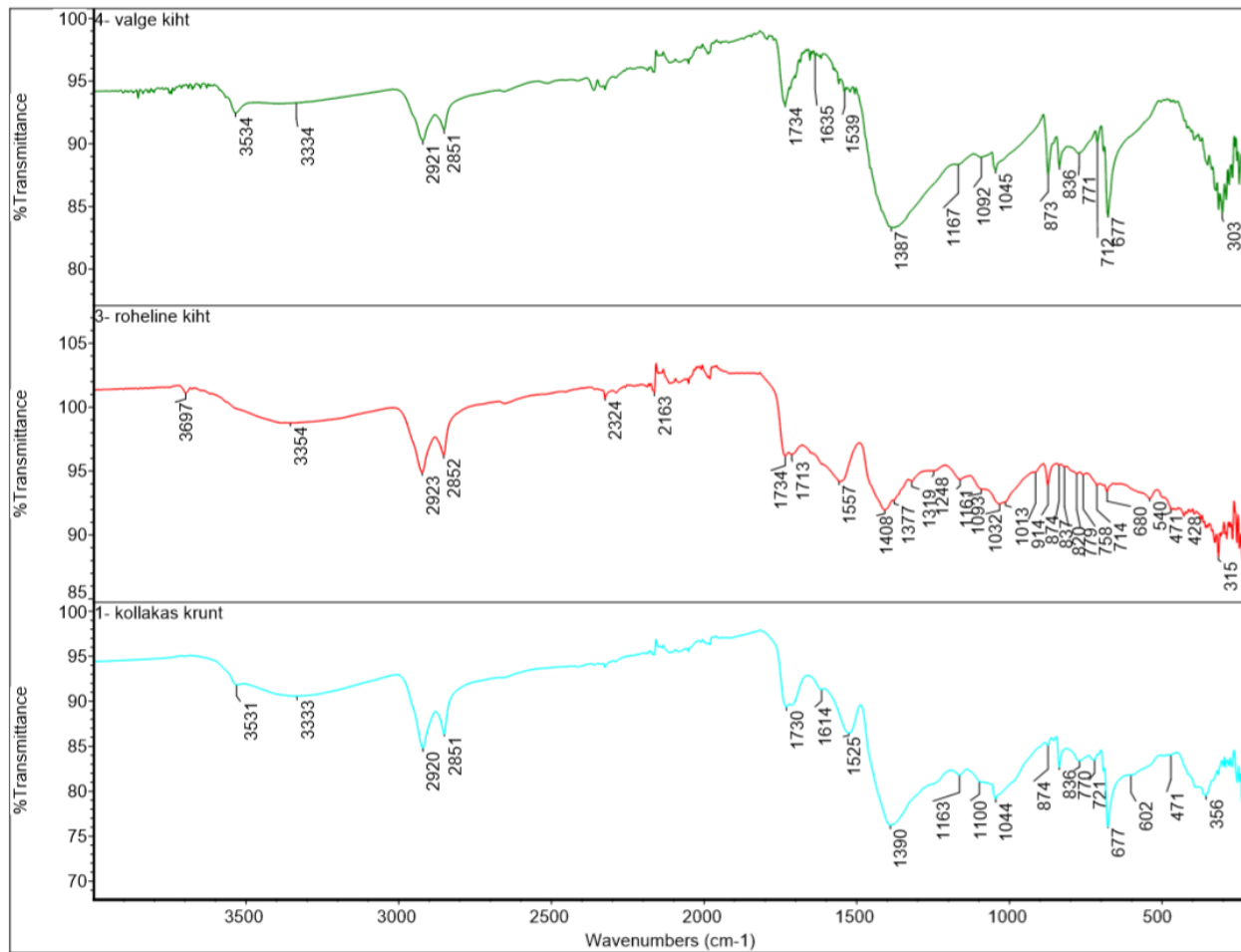
Joonis 22. Proovi KOERU-18 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 23. Proovi KOERU-20 kihtide ATR-FT-IR spektrid.



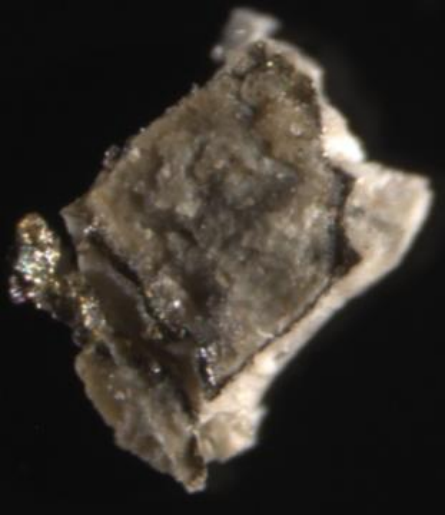
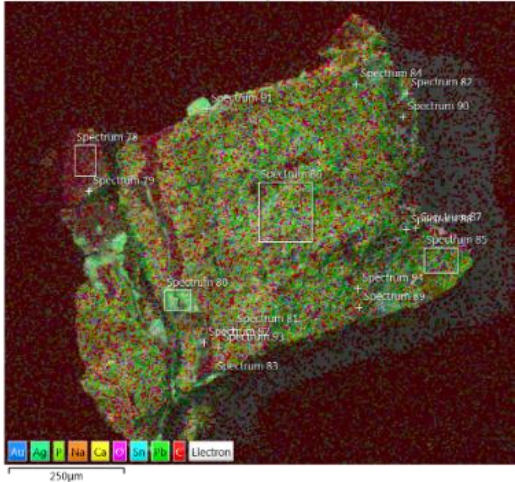
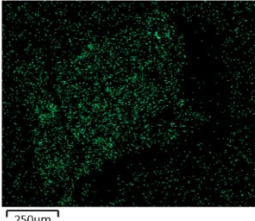
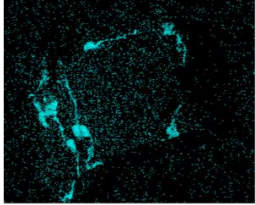
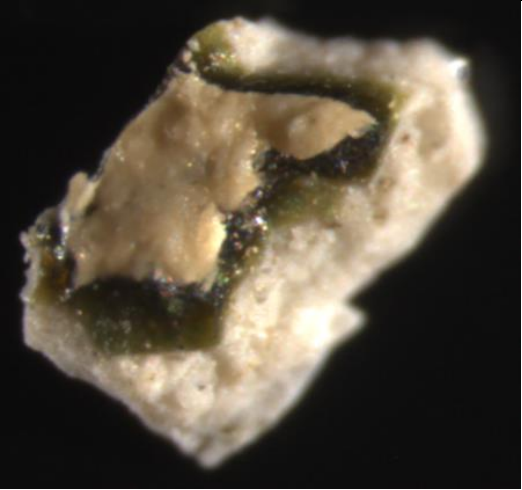
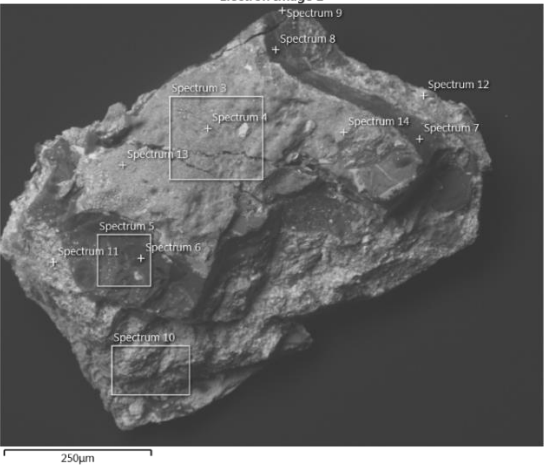
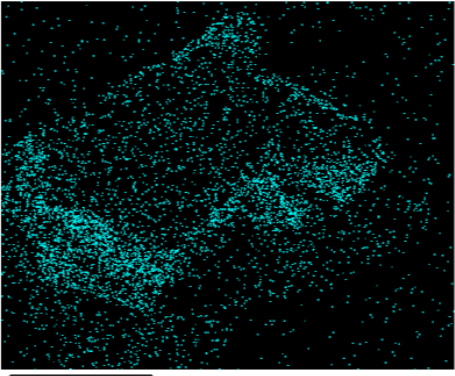
Joonis 24. Proovi KOERU-21 kihtide ATR-FT-IR spektrid.

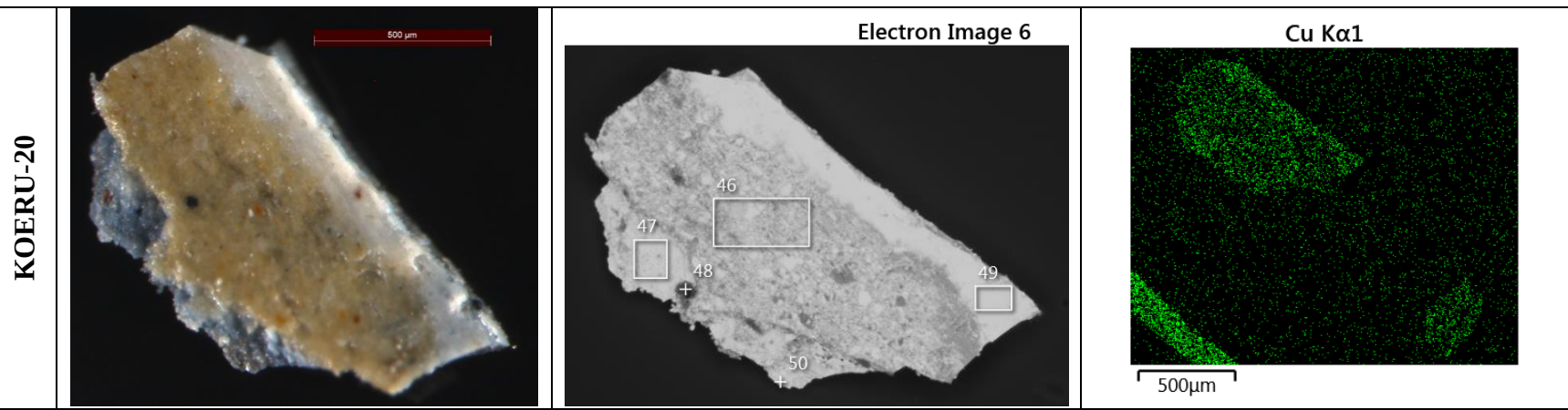


Joonis 25. Proovi KOERU-22 kihtide ATR-FT-IR spektrid.

Lisa 11

Tabel 8. SEM-EDS analüüsi vajalikkus töös Koeru kiriku krutsifiksi proovide näitel.

	Optilise mikroskoobi pilt	SEM pilt	EDS kaardistus ühe elemendi põhjal
KKOERU-1			Ag La1  250µm Sn La1  250µm
KOERU-18			Cu Kα1  250µm



INFOLEHT

Eesti barokiajastu meistri Christian Ackermanni artefaktide materjaliuuringud

Käesoleva töö raames uuriti Järva-Madise kiriku altari korpust, Kristuse ja lõunapoolse ingli kuju ning Koeru kiriku krutsifiksi. Nimetatud kohtadest võetud proovidele tehti põhjalikud värviuuringud, kasutades mikroskoopilisi, SEM-EDS, ATR-FT-IR spektroskoopilisi ja mikrospektroskoopilisi meetodeid. Tulemusena tuvastati kasutatud pigmendid, täiteained ja sideained ning selle põhjal öeldi, kas objektid kuuluvad Christian Ackermanni töökoja teoste hulka.

Märksõnad: värviuuringud, ATR-FT-IR, SEM-EDS, Ackermann.

Research of materials used by Estonian Baroque master Christian Ackermann in his artefacts

The main purpose of the thesis was to perform a thorough paint analysis of artefacts from Järva-Madise and Koeru churches. The artefacts from Järva-Madise church included the corpus of altar and the statues of Christ and the southern angel, the artefact from Koeru church was the crucifix. The analysis of the named artefacts was carried out with microscopic, SEM-EDS, ATR-FT-IR spectroscopic and microspectroscopic methods. As a result, the pigments, fillers and binders were identified and, based on this, it was said if the artefacts were made by Christian Ackermann.

Keywords: paint analysis, ATR-FT-IR, SEM-EDS, Ackermann.

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sandra Lisbeth Heinlo,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Eesti barokiajastu meistri Christian Ackermanni artefaktide materjaliuuringud,

mille juhendajad on teadur Signe Vahur ja prof Ivo Leito,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **28.05.2021** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2020**