

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**  
**Școala Doctorală de Chimie**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Investigarea științifică a materialelor  
unor opere de artă care aparțin  
patrimoniului cultural din Transilvania**

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC,**  
**Prof. Univ. Dr. CONSTANTIN MĂRUȚOIU**

**DOCTORAND,**  
**UDREA ILINA**

**CLUJ-NAPOCA**

**2023**

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**  
**Școala Doctorală de Chimie**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Investigarea științifică a materialelor unor opere de artă  
care aparțin patrimoniului cultural din Transilvania**

COMISIA DE DOCTORAT

PREȘEDINTE

Prof. Dr. Tiberiu Frențiu - Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC

Prof. Dr. Constantin Măruțoiu - Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

REFERENȚI

Prof. Dr. Maria Tofana - Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara,  
Cluj-Napoca

Prof. Dr. Radu Nicolaie Oprean - Universitatea de Medicină și Farmacie „Iuliu  
Hațieganu” de Cluj-Napoca

Cercetător Științific I, Erika-Andrea Levei - Institutul de Cercetari pentru  
Instrumentatie Analitica - ICIA, Cluj-Napoca

Pr. conf. univ. dr. Marin Cotețiu - Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

DOCTORAND: Iliana Udrea

DATA: 3 noiembrie 2023

LOCATIA: Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,

## Cluj- Napoca.

Cuprins rezumat

Cuvinte cheie

Listă de abrevieri

Capitolul 1. Introducere

1.1	Justificarea abordării temei de cercetare	1
1.2	Importanța și actualitatea temei de cercetare	2
1.3.	Descrierea proiectului și a obiectivelor propuse în cadrul cercetării	
	Importanța proiectului și aspecte inovative ale cercetării științifice	3
1.4.	Contribuțiile și originalitatea prezentei cercetării	4

Capitolul 2. Scurtă prezentare a tipologiei operelor de artă investigate și a materialelor lor

2.1.	Bisericile de lemn și pictura murală	5
2.2.	Icoana	5
2.3.	Principali pigmenți utilizați în pictura la sfârșitul secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea	6
2.4.	Principalele minerale utilizate în realizarea grundului în secolul al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea	9
2.5.	Principalele materiale organice utilizate în secolul al XVIII-lea	9
Capitolul 3 -	Instrumentația analitică utilizată în investigarea științifică	10

Capitolul 4. Partea experimentală

4.1.	Investigarea științifică a picturii murale din biserica de lemn de la Agârbiciu, județul Cluj	
4.1.1	Introducere	10
4.1.2.	Metode experimentale	11
4.1.3.	Rezultatele investigației științifice	11
4.1.3.1.	Rezultatele investigației XRF	11
4.1.3.2.	Rezultatele investigației r-FTIR	14
4.1.3.3.	Rezultatele investigației t-FTIR	15
4.1.3.4.	Rezultatele investigației GC-MS	18
4.1.4.	Aplicațiile rezultatelor investigației științifice în restaurarea digitală	20
4.1.5.	Concluzii	20
4.2.	Caracterizarea picturii murale a lui Dumitru Ispas din biserica de lemn din Straja, județul Cluj	
4.2.1.	Introducere	22
4.2.2.	Metode experimentale	22
4.2.3.	Interpretarea datelor și rezultatele	

4.2.3.1. Rezultatele investigației XRF	22
4.2.3.2. Rezultatele investigației r-FTIR	23
4.2.3.3. Rezultatele investigației t-FTIR	25
4.2.3.4. Rezultatele investigației DSC	29
4.2.4. Concluzii	29
4.3. Investigarea științifică a icoanei Intrarea Domnului în Ierusalim de Grigore Ranite	
4.3.1. Introducere	30
4.3.2. Metode experimentale	30
4.3.3. Rezultate și discuții	
4.3.3.1. Rezultatele investigației XRF	30
4.3.3.2. Rezultatele investigației t-FTIR	33
4.3.4. Concluzii	39
4.4. Investigația XRF a materialelor componente ale picturii murale din cadrul bisericii de lemn din satul Someșul Rece, județul Cluj	
4.4.1. Introducere	40
4.4.2. Metode experimentale	40
4.4.3. Rezultate și discuții	40
4.4.4. Concluzii	43
Capitolul 5. Concluzii finale	44
Bibliografia selectivă	47
Lista articolelor științifice publicate	57
Lista participărilor la conferințe	57

## **Cuvinte cheie**

*investigația științifică a operelor de artă*

*biserici de lemn*

*pictura murală*

*icoană*

*pigmenți*

*aditivi*

*lianți*

*varniș*

*conservare*

*restaurare*

*risc chimic*

*protecția muncii*

*patrimoniu cultural*

*FTIR*

*XRF*

*GC-MS*

*DSC*

---

## Lista cu abrevieri și simboluri

---

IR	infraroșu
DSC	calorimetria diferențială de baleiaj
GC-MS	gaz-cromatografia-spectroscopia de masă
r-FTIR	spectroscopia infraroșie în transformată fourier în reflectanță externă
t-FTIR	spectroscopia infraroșie în transformată fourier în transmisie
SD	a doua derivata a spectrului t-FTIR
VIZ	vizibil
UV	ultraviolet
XRF	spectroscopia de fluorescență cu raze X
$K_{\alpha}$ și $K_{\beta}$	liniile de emisie de fluorescență ale orbitalului K al atomului
$L_{\alpha}$ și $L_{\beta}$	liniile de emisie de fluorescență ale orbitalul L al atomului
$\nu$	vibrație de întindere
	( $\nu_{as}$ - vibrație de întindere asimetrică ; $\nu_s$ - vibrație de întindere simetrică)
$\delta$	vibrație de deformare în plan
$\rho$	vibrație de pendulare

---

## Capitolul 1. Introducere

### Justificarea abordării temei de cercetare

Picturile murale ale bisericilor de lemn și icoanele pot fi considerate “*un minunat mijloc de înălțare sufletească, de întărire spirituală întru credință și de afirmare a conștiinței naționale, spre zărilor senine ale binelui și frumosului*” (Familia Română, 2009, pag. 20).

Materialele acestor inestimabile opere de artă sunt produsul unei culturi trecute, realizate după tehnologii care, până în prezent, în profida atâtor cercetări ale istoricilor și oamenilor de știință, încă nu pot fi considerate a fi complet cunoscute (Janssens și colaboratorii, 2013). Mai mult, acestea sunt supuse unei continue și progresive deteriorări. Acest fenomen este generat prin concursul mai multor factori, cum ar fi interacțiunea dintre materialele componente, mediul înconjurător (Pozo-Antonio și colaboratorii, 2018; Coccato, Moens și Vandenabeele, 2017) și factorul antropic. Cu privire la acesta din urmă, este demn de subliniat că, dintotdeauna, bisericile de lemn au fost edificate cu destinația exclusiv de loc religios, și nu de conservare a operelor de artă. Astfel se explică atât prezența depunerilor de fum pe suprafața lor, cât și, în unele situații, nerespectarea integrității picturii murale datorită electrificării edificiilor în cauză sau adăugării a diverse tipuri de obiecte pe suprafața acestora.

Problemele aferente operațiunii de conservare s-au diversificat în mediul rural odată cu intervenirea dinamicii demografice, când s-au construit biserici mult mai încăpătoare din materiale de actualitate (cărămidă) și, prin urmare, pentru lungi perioade de timp, bisericile de lemn au fost ținute mai mult timp închise, însă fără să fi fost adoptat, în prealabil, un plan de conservare al acestora. Această deficiență a generat, în principal, degradarea acoperișurilor, a structurii acestora ceea ce a condus la infiltrarea apei pluviale în pictura murală, precum și în alte elemente arhitecturale. Acest aspect, în concurs cu factorul climatic temperat continental manifestat în zona Transilvaniei, a permis crearea unui microclimat intern inadecvat pentru conservarea materialelor operelor de artă.

Procese chimice și fizice care au avut loc la nivel molecular în straturile de pictură au determinat schimbarea cromaticii originale a picturii, modificarea texturii și pierderea integrității straturilor de pictură. Aceste fenomene nu doar împiedică vizualizarea corectă a

mesajului operei, unde de obicei fiecare culoare are simbolul său iconografic precis, ci au contribuit - în funcție de condițiile ambientale în care au fost conservate - la instabilitatea structurală a picturii - comprimând integritatea sa.

Așadar, dacă aceste lăcașuri de lemn, într-o vreme invitau comunitatea nu la cuvinte, ci la tăcere și rugăciune, azi, mai mult ca oricând, lansează o puternică invitație fiecăruia dintre noi, datorită stării lor precare de conservare, pentru a le salva de la distrugere. Salvarea și valorificare acestor valori inestimabile, a acestor opere de artă, impune - înainte de toate - cunoașterea lor, căci “doar aceea ce se cunoaște, se poate conserva!” (Appolonia și Volpin, 1999, pag. 12).

## **1.2 Importanța și actualitatea temei de cercetare**

Deși investigarea operelor de artă a început încă din secolele trecute, la nivel mondial, în ultimile decenii, pot fi notate câteva proiecte de referință în domeniul conservării și restaurării patrimoniului cultural. Una dintre prioritățile acestor cercetări constă în investigarea materialelor operelor de artă. Dezvoltarea instrumentarului de diagnoză pentru realizarea procesului de investigare a operelor de artă a impactat semnificativ.

Pe teritoriul național, unul dintre principalele obiective al proiectelor (tip consorțiu) de salvare a patrimoniului național din ultimile două decenii a constat în salvarea bisericilor de lemn din Transilvania. Intervențiile s-au concentrat atât pe restaurarea acoperișurilor (sau chiar refacerea acestora din cauza stării avansate de degradare) și a elementelor structurale care au fost în contact direct cu solul (talpa edificiului), cât și pe investigarea științifică a operelor din bisericile respective.

Proiectele de cercetare coordonate de prof. univ. dr. Măruțoiu Constantin și realizate în colaborare cu diverse instituții academice și muzee, sunt considerate deschizătoare de drumuri în știința aplicată în investigarea operelor de artă transilvănene din bisericile de lemn.

În cadrul acestor proiecte au fost investigate picturi murale (Trifa și colaboratorii, 2013), porți împărătești (Neamțu și colaboratorii., 2021; Măruțoiu și colaboratorii, 2015) și icoane (Bratu și colaboratorii, 2020; Măruțoiu și colaboratorii, 2019) ale bisericilor de lemn.



### 1.3. Descrierea proiectului și a obiectivelor propuse în cadrul cercetării.

#### Importanța proiectului și aspecte inovative ale cercetării științifice

Cercetarea doctorală s-a desfășurat în cadrul proiectul ”Elaborarea de metodologii complexe privind atribuirea și autentificarea unor anumite picturi medievale și premoderne din patrimoniului național” (53-PCCDI/2018, cod: PN- III-P1-1.2-PCCDI-2017-0812).

Cercetarea științifică a proiectului de doctorat a avut ca și obiective:

- identificarea și caracterizarea materialelor utilizate în realizarea picturilor murale ale bisericilor de lemn din localitățile transilvănene Agârbiciu, Straja și Someșul Rece,
- identificarea și caracterizarea materialelor utilizate în crearea icoanei *Intrarea Domnului în Ierusalim*, aparținând Muzeului Etnografic al Transilvaniei,
- identificarea tehnicilor artistice folosite la crearea operelor de artă investigate,
- evaluarea stării de conservare a materialelor operelor de artă investigate.

Rezultatele investigării științifice vor reprezenta o importantă contribuție în:

1° domeniul arheometriei corespunzător operelor de artă transilvănene din jurul secolul al XVIII-lea, adică la:

- cunoașterea materialelor și a proceselor chimice și biologice care au determinat actuala stare de conservare a operelor de artă investigate,
- identificarea tehnicilor artistice utilizate în realizarea acestora,
- înțelegerea factorilor de degradare ce au contribuit la actuala stare de conservare a materialelor operelor de artă investigate,
- autentificarea și datarea operelor de artă investigate,
- îmbogățirea literaturii de specialitate în domeniul arheometric al patrimoniului cultural transilvănean, cu importante rezultate științifice,
- obținerea de informații indispensabile în vederea proiectării unei corecte metodologii pentru viitoarele intervenții în operațiuni de restaurare (inclusiv restaurarea digitală), conservare, promovare (inclusiv digitală) și valorificarea patrimoniului cultural.

2°. domeniul istoriei artei, prin îmbogățirea bagajului de cunoștințe cu privire la doi dintre cei mai celebri pictori de artă religioasă din secolul al XVIII-lea: Grigore Ranite și Dumitru Ispas.

3°. obținerea de informații indispensabile planificării unei corecte metodologii de lucru pentru asigurarea protecției și sănătății în muncă a persoanelor care interferează cu operele de artă ce conțin pigmenți (și produși de degradare) pe bază de metale toxice (arseniu, plumb, mercur).

4°. înțelegerea unor aspecte de natură socială, economică, tehnologică și religioasă din zona Transilvaniei secolului al XVIII-lea și chiar până în prezent.

#### **1.4. Contribuțiile și originalitatea prezentei cercetării științifice.**

La baza activității de cercetare a stat o abordare intra- și transdisciplinară. Tehnicile de diagnoză la care s-a apelat în investigația științifică a operelor de artă au fost utilizate în mod complementar. În proiectarea metodologiei investigației științifice s-a ținut cont de disponibilitatea aparaturii științifice, de starea de conservare a operelor de artă și de respectarea integrității acestora.

Investigația operelor de artă s-a realizat utilizând tehnici diagnostice de tip neinvaziv (fotografia în lumină vizibilă, ultravioletă și infraroșu, XRF și r-FTIR) și tehnici de diagnoză invazive pentru opera de artă (t-FTIR, DSC și GC-MS).

Cunoașterea, atât a materialelor operelor de artă și a tehnicilor artistice abordate în pictură, cât și a instrumentarului științific utilizat, a ajutat la înțelegerea și interpretarea datelor rezultate în urma investigației științifice a operelor de artă.

## **Capitolul 2. Scurtă prezentare a tipologiei operelor de artă investigate și a materialelor lor**

### **2.1 Bisericile de lemn și pictura murală**

Bisericile de lemn încântă sufletele tuturor celor care își îndreaptă ochii spre ele sau le trec pragul, prin natura materialelor, a monumentalității arhitecturii, eleganței, sacralității și tendinței lor spre infinit. Primele elemente de arhitectură ale edificiului sunt fundația de piatră (realizată prin suprapunerea a câtorva straturi de piatră), talpa și cununa. Talpa reprezintă stratul de grinzi de lemn de esență tare de la baza bisericii care susține întreaga clădire. Pe talpă sunt ridicați pereții, din grinzi de lemn dispuse în cununi orizontale suprapuse, prin îmbinare la capete fiind utilizat sistemul chetorilor. Bisericile de lemn sunt compuse din trei încăperi: pronaos, naos și altar. Alte elemente arhitecturale sunt acoperișul, turnul clopotniței și portalul ușii de intrare în biserică.

În biserica de lemn, de o deosebită importanță se bucură iconostasul și picturile murale. Pictura murală a bisericilor de lemn din Transilvania este recunoscută în întreaga lume pentru simplitatea, frumusețea și stilul artistic unic.

### **2.2. Icoana**

Icoanele sunt o parte fundamentală a moștenirii culturale și reprezintă o valoare spirituală inestimabilă pentru religia creștină ortodoxă. Materialele utilizate în realizarea unei icoane, cât și procesul de creare a acesteia, dezvăluie strânsa legătură dintre material și spiritual. Aurul, care este primul material adăugat în crearea picturii, de exemplu, amintește că orice creație trebuie făcută în Lumină. "*Să fie lumină!*" (Geneza 1:3). Succesiv, *scrierea* imaginii, începe cu culori pure și, treptat, în straturile succesive, se adaugă din ce în ce mai mult pigment alb. În anumite zone iconografice ale picturii, ultimul element adăugat este pigmentul de aur. Toate aceste etape redau, simbolic, viața omului, a evoluției sale spirituale, adică a trecerii de la întuneric spre lumină (Florenskij, 1997).

### 2.3. Principalii pigmenți utilizați în iconografia secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea

Subcapitolul 2.3 al tezei este dedicat unei succinte prezentări a pigmenților utilizați în arta transilvăneană din secolul al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea.

Tabelul 1. O succintă prezentare a principalele materiale anorganice utilizate în pictură la sfârșitul secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea

Pigmenți	Informații succinte despre tipul de pigment
pe bază de:	
<b>Plumb (Pb)</b>	<i>Pigmentul alb</i> <b>Albul de plumb</b> - este compus din <i>hidrocerussite</i> ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ ) și <i>cerussite</i> ( $\text{PbCO}_3$ ) (Gliozzo și Ionescu, 2022). Pigmentul a fost identificat în diferite tipuri de opere de artă transilvanene (Nemeș și colaboratorii, 2018; Măruțoiu și colaboratorii, 2016) <i>Pigmenții galbeni</i> <ol style="list-style-type: none"><li>1. <b>Letarga</b> (<math>\alpha\text{-PbO}</math>) este un pigment alb-gălbui,</li><li>2. <b>Massicot</b> (<math>\delta\text{-PbO}</math>) este galben-portocaliu,</li><li>3. <b>Galbenul de plumb și staniu (tip I)</b> (<math>\text{Pb}_2\text{SnO}_4</math>),</li><li>4. <b>Galbenul de plumb și staniu (tip II)</b> (<math>\text{PbSn}_2\text{SiO}_7</math>),</li><li>5. <b>Galbenul de Napoli</b> (<math>\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2</math>) (Gliozzo și Ionescu, 2022).</li></ol> <i>Pigmentul roșu</i> <b>Roșul de plumb</b> ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) se obține prin calcinarea albului de plumb. În pictura a fost identificat în amestec cu unul sau mai mulți pigmenți, precum albul de plumb, calcitul, cinabrul/vermilionul și/sau ocrul roșu (Gliozzo și Ionescu, 2022). <i>Toxicitatea și degradarea pigmenților pe baza de plumb</i> <ul style="list-style-type: none"><li>• plumbul este un metal toxic (Gliozzo și Ionescu, 2022)</li><li>• datorită proprietății plumbului de a avea mai multe stări de oxidare, pigmenții pe baza de plumb sunt foarte instabili la factorii de degradare. Cei mai frecvenți produși de degradare sunt sulfura de plumb (<math>\text{PbS}</math>), dioxidul de plumb (<math>\text{PbO}_2</math>), săpunurile pe bază de plumb, carbonații și sulfatii de plumb (Gliozzo și Ionescu, 2022; Mazzeo și colaboratorii, 2008).</li></ul>
<b>Mercur (Hg)</b>	<b>Cinabrul</b> ( $\text{HgS}$ ) este de origine naturală, iar <b>vermilionul</b> ( $\alpha\text{-HgS}$ ) are natura sintetică. <ul style="list-style-type: none"><li>• pigmenții pe baza de mercur au culoarea roșie,</li><li>• au fost identificați în multe opere de artă din Transilvania (Bratu și colaboratorii, 2020; Măruțoiu și colaboratorii, 2011).</li></ul> <i>Toxicitatea și degradarea pigmenților pe baza de mercur</i>

- prezența mercurului determină un grad mare de toxicitate în pigmenții HgS (Gliozzo, 2022),
- pigmenții sunt foarte sensibili la factorii de degradare și în urma degradării lor culoarea acestora poate vira spre alte culori (Radeponț și colaboratorii, 2011).
- au acțiune oxidantă asupra lianților (Coccatto, Moens și Vandenabeele, 2017).

#### **Arsenic (As)** *Pigmentul galben*

**Orpimentul** ( $As_2S_3$ ) are culoarea galbena. Tonalitatea culorii pigmentului de origine naturală variază de la auriu la portocaliu, pe când în cazul pigmentului preparat artificial predomină nuanțele maronii (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

#### *Pigmentul roșu*

**Realgar** ( $\alpha-As_4S_4$ ) – pigment de culoare roșu aprins; tonalitățile culorii pigmentului de origine naturală sunt portocalii, iar a celui de origine sintetică sunt maronii (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022)

#### *Pigmenții verzi*

**1. Verde Scheele** ( $Cu_3(AsO_3)_2$ ) - pigmentul are tonalități galbui și a fost descoperit în jurul anului 1778 (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

**2. Verdele de Paris** ( $Cu(CH_3COO)_2 \times 3Cu(AsO_2)_2$ ) a fost inventat în perioada 1798-1812 (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

#### *Pigmenții albaștri*

**Cobaltita** ( $CoAs_2S$ ) sau **Smaltita** ( $CoAs_2$ ) a fost identificat în pictura porților împărătești a bisericii de lemn de la Nicula (Bratu și colaboratorii, 2017).

#### *Toxicitatea și degradarea pigmenților pe bază de arsen*

- pigmentii pe bază de arsen sunt foarte toxici.
- cei mai comuni produși de degradare ai pigmenților pe bază de arsenic sunt: trioxid de arsen ( $As_2O_3$ ), arsenit ( $As^{3+}$ ) și arsenat ( $As^{5+}$ ), arsina ( $AsH_3$ ), arseniu metalic ( $As^0$ ),
- arsenatii ( $As^{5+}$ ) sunt puternic absorbiți pe suprafața gipsului, carbonaților, pigmenților de pământ, ocrurilor și cleiurilor (conțin Al și Fe).
- produșii de degradare în stare de agregare solidă ai pigmenților pe baza de arsen fiind solubili în apă pot migra în prezența moleculelor de apă în stratigrafia picturii,
- produșii de degradare ai lor sunt și de zece ori mai toxici decât pigmenții însuși, motiv pentru care se impune adoptarea măsurilor de protecție a sănătății personalului care lucrează cu operele de artă (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

#### **Fier (Fe)**

##### **Ocre**

- ocrele pot avea origine naturală sau sintetică,
- culorile și tonalitățile lor depind de granulometria și starea de hidratare a particulelor,
- cele mai difuze ocre sunt: hemetitul ( $Fe_2O_3$ ), goetitul  $FeO(OH)$  și magnetitul ( $Fe_3O_4$ ),
- sunt pigmenți destul de rezistenți la factorii de degradare, dar în anumite condiții pot

suferi virari cromatice (Balakhnina și colaboratorii, 2014).

### **Pigmenții verzi de pământ**

- influențează degradarea liantului organic de natura lipidică (Mecklenburg, Tumosa și Edward, 2012),
- în prezența umidității și a căldurii, pigmenții în cauză au tendința de a se decolora (Coccatto, Moens și Vandenabeele, 2017).

### ***Bolo (sau bolus)***

- argila de culoare roșu caramiziu cu o granulometrie foarte fină, consistența grasă și bune proprietăți de aderență.
- este folosit la lipirea foștelor de aur și uneori în stratul de *imprimatura* (Grygar și colaboratorii, 2003)
- prezenta fierului influențează oxidarea materialelor lipidice (Mecklenburg, Tumosa și Edward, 2012).

### ***Pigmenții albaștri***

#### **1. Albastru de Prusia**

în funcție de materiile prime utilizate în preparare pigmentul poate fi clasificat ca și:

- **albastru de Prusia timpuriu** ( $MFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6] \cdot nH_2O$ , unde M poate fi, în funcție de metoda de preparare a pigmentului, aluminiu, sulf, potasiu, sodiu etc., și  $n = 14-16$ ) și
- **albastru de Prusia modern** ( $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ ) (Grandjean, Samain și Long, 2016).

Cei mai comuni factori de degradare ai pigmentului sunt lumina, umiditatea, aciditatea, bazicitatea, lipsa oxigenului (anoxia) și caracteristicile fizice ale grundului (Grandjean, Samain și Long, 2016).

2. **Vivianit** ( $Fe_3PO_4$ )<sub>3</sub> – pigmentul are origine sedimentară (van Loon, 2008, pag. 56)
3. **Crocidolitul sau “azbest albastru”** – face parte din clasa glaucofan-riebeckite (Eastaugh și colaboratorii, 2004, pag. 183).

### **Cupru (Cu)**

#### **Malachit** $Cu_2(OH)_2CO_3$

- pigmentul poate avea atât origine minerală, cât și sintetică (Feller, 1986. pag. 183-202).
- în anumite condiții de conservare, poate degenera spre azurit, pigment de culoare albastră (Feller, 1986. pag. 183-202)

#### **Verdigris** $\sim 2Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot Cu(OH)_2$

- proprietăților optice ale pigmentului (slaba intensitate a culorii și a puterii de acoperire) determina utilizarea sa în pictură alături de alți pigmenți sau lacuri,
- este sensibil la factorii de degradare (Feller, 1986, pag. 141-147).

**Rășinat de cupru** ( $\text{Cu}_2(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- se obține prin dizolvarea verdigris-ului în rășină (terebentina venețiană sau colofonie). Pigmentul, datorită prezenței rasinei, este sensibil la factorii de degradare (Feller, 1986, pag. 148-158).

**Calciu (Ca)**

**Calcite** ( $\text{CaCO}_3$ )

- pigmentul era des folosit atât în prepararea grundului picturii cât și ca în pigment (Roy, 1993, pag. 203-244).

---

#### **2.4. Principalele minerale utilizate în realizarea grundului în secolul al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea**

În Transilvania, în realizarea stratului de grund, cel mai utilizat mineral alb a fost pe bază de sulfat de calciu ( $\text{CaSO}_4$ ) (Bratu și colaboratorii, 2020; Bratu și colaboratorii, 2017; Măruțoiu și colaboratorii, 2011). Acest mineral se găsește în diverse stări de hidratare (anhidrite, bassanite și gips (cunoscut și sub denumirea de *gesso*) și granulometrie (*gesso grosso* și *gesso sottile*) (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2023; Wallert, Hermens, Peek, 1995, pag. 58-64).

#### **2.5. Principalele materiale organice utilizate în arta secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea**

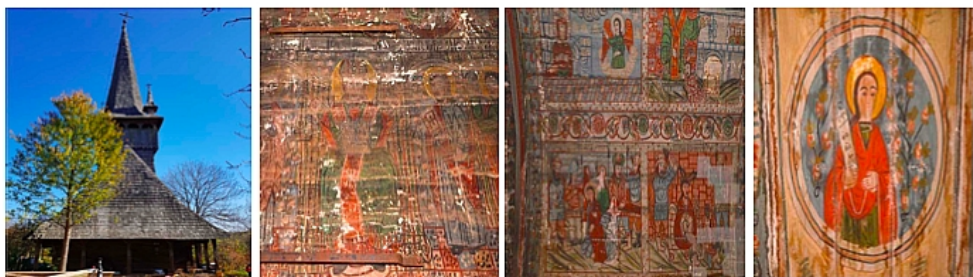
Materialele organice în pictura murală și icoane sunt utilizate, în principal, cu rol de liant (în straturile de grund și pictură) și vernis. Cel mai utilizat liant al grundului este cleiul animal, în timp ce liantul picturii este *tempera* (emulsie de gălbenuș de ou) sau *tempera grassa* (gălbenuș de ou și ulei). În ceea ce privește vernisul, principalul material organic era uleiul de in. Acesta era prelucrat la cald (în vederea îmbunătățirii proprietății sale exicative) și, succesiv, mai putea fi amestecat și cu alte materiale organice (precum diverse rășini).

De-a lungul timpului, în funcție de condițiile de conservare, materialele operelor de artă au suferit diverse tipuri de procese de degradare de natură chimică, biologică și mecanică. Acestea au avut drept consecință modificarea cromaticii și pierderea integrității stratigrafiei picturii. Cei mai frecvenți produși de degradare rezultați în urma reacțiilor chimice și întâlniți în operele de artă sunt săpunurile metalice, oxalații, compușii carbonilici.

### Capitolul 3 - Instrumentația analitică utilizată în investigarea științifică

Capitolul 3 prezintă un review al tehnicilor utilizate în investigația științifică a operelor de artă. Investigația a fost realizată utilizând, în mod complementar, metode neinvazive (investigațiile fotografice, XRF și r-FTIR) și invazive (t-FTIR, DSC și GC-MS) pentru o operă de artă. Este important de precizat că o tehnică de investigație este considerată neinvazivă dacă nu prevede prelevări de probe din opera de artă (se realizează *in situ*), pe când, o tehnică de investigație invazivă include prelevarea de probe în scopul analizării lor în laborator (Ceroni și Elia, 2008, pag 25-30).

#### 4.1. Investigarea științifică a picturii murale din biserica de lemn de la Agârbiciu, județul Cluj



Figurile 4.1.(Rezumat 1).

Biserica de lemn de la Agârbiciu alături de câteva exemple de pictură murală din zona altarului, naosului și pronaosului (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022; Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

---

##### 4.1.1. Introducere

Lucrarea descrie investigațiile științifice efectuate asupra picturii murale din interiorul bisericii de lemn situată pe Valea Agârbiciului (comuna Căpușu Mare, Cluj). Biserica, construită în anul 1792, are dimensiuni relativ reduse (14.0 m lungime, 6.5 m lățime și 19.45 m înălțime). Latura sudică și latura vestică a bisericii sunt prevăzute cu un pridvor. Pronaosul este tăvănit, deasupra se înalță turnul clopotniței. Acesta, prevăzut cu un balcon în formă pătrată, are baza acoperișului său străjuită, la fiecare colț, de patru mici turnuri (Figura 4.1.Rezumat 1) (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).



Pictură murală din interiorul bisericii a fost realizată de către pictorul zugrav Dimitrie Ispas din satul Gilău (Cluj) în două etape; în anul 1801 a fost decorată zona altarului și a naosului, iar în anul 1818 a fost realizat pronaosul (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

#### 4.1.2. Metode experimentale

Metodele de diagnoză utilizate în investigația științifică a picturii murale au fost de tip neinvasiv (XRF și r-FTIR) și de tip invasiv (t-FTIR și GC-MS) pentru opera de artă (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

#### 4.1.3. Rezultatele investigației științifice

##### 4.1.3.1. Rezultatele investigației XRF

Compoziția chimică elementară și culoarea zonei de pictură supusă investigării au permis obținerea unor informații despre tipul de pigment sau amestecul de pigmenți prezenți în zona respectivă. Figurile 4.1.(Rezumat 2) și 4.1.(Rezumat 3) redau, succint, Figurile 4.1.8-4.1.18 prezentate în teză.

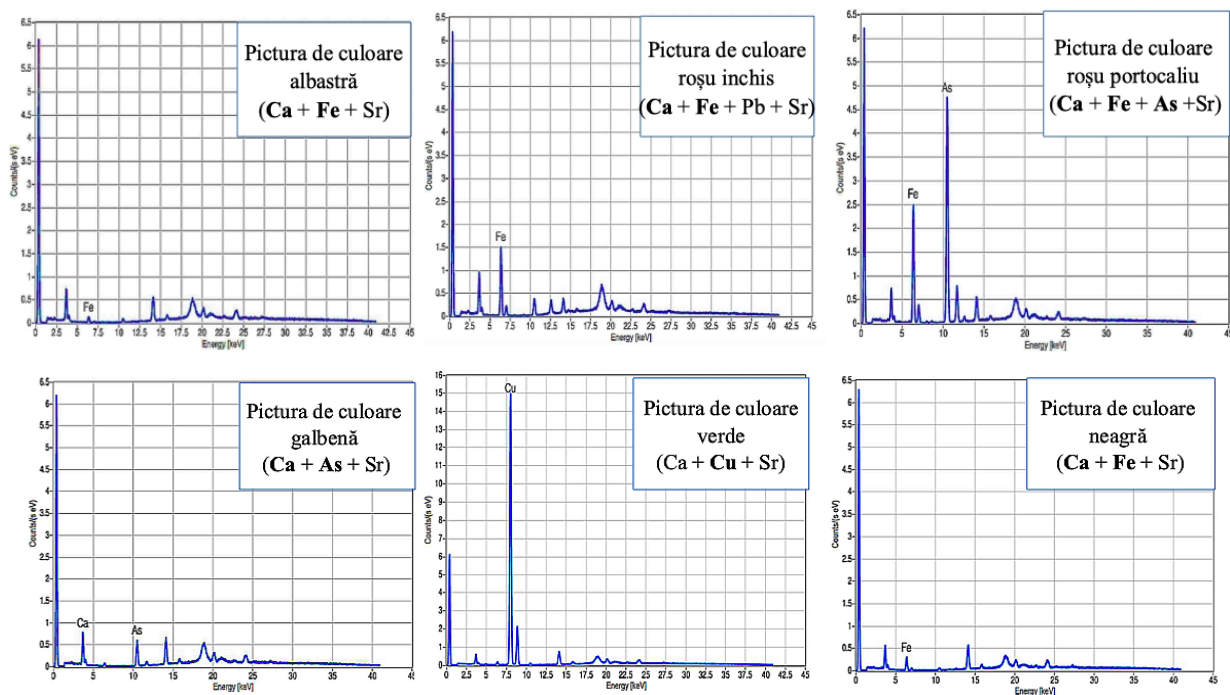


Figura 4.1.(Rezumat 2). Spectrele XRF al zonelor de pictură de diverse culori din naos

Investigațiile XRF din zona naosului (Figura 4.1.(Rezumat 2)) au sugerat că pigmenții utilizați în obținerea culorii albastru ar putea fi calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) și pigmentul albastru de Prusia timpuriu. Ultimul pigment era utilizat în cantități reduse în pictură deoarece are o putere foarte mare de colorare. Spectrul XRF corespunzător picturii de culoare roșu închis, indică calcitul și hematitul ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Semnalul slab al plumbului sugerează că acesta ar putea fi prezent în pictură ori ca pigment (probabil, roșul de plumb ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )), ori ca exicant al uleiului sau ca produși de degradare (săpunurile metalice, carbonați de plumb etc). Pictura roșu-portocaliu a fost obținută în urma amestecului hematitului cu un pigment pe bază de arsen, probabil realgarul ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) (Măruțoiu și colaboratorii, 2020). Analiza XRF a picturii murale de culoare galbenă (aureole) sugerează prezența orpimentului ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) și a calcitei (Măruțoiu și colaboratorii, 2020; West-Fitzhugh, E., 1997, pag. 63).

Intensitatea slabă a semnalelor arsenicului din spectrul corespunzător este justificată inclusiv prin prisma stării de conservare a respectivei zone. Principalul pigment utilizat în pictura de culoare verde a fost pe bază de cupru (probabil malachit).

Spectrul XRF al zonei de culoare neagră sugerează utilizarea atât a oxidului de fier - magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), cât și a negrului de oase (Măruțoiu și colaboratorii, 2020). Negrul de oase poate fi recunoscut în spectrul XRF după semnalele calciului, fierului și potasiului (K are semnalul foarte slab în jur de 2 KeV) (Bezur și colaboratorii, 2020, pag. 113-115). Calciul în pigmentul negru de oase derivă de la hidroxoapatite -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Udrea și colaboratorii, 2023).

Investigațiile XRF din zona pronaosului sunt redate de Figura 4.1.(Rezumat 3). Realizată șaptesprezece ani mai târziu (decât pictura din zona noasului), pentru pictura din zona pronaosului Dumitru Ispas a utilizat, așa cum reiese din comparația spectrelor din Figura 4.1.(Rezumat 2) și Figura 4.1.(Rezumat 3), aceiași pigmenți în realizarea zonelor de pictură albastră, galbenă și neagră.

Pigmenți utilizați în pictura de culoare roșie au fost hematitul, cinabrul /vermilionul și roșul de plumb. Prezența celor trei pigmenți în amestec poate fi argumentată prin prisma mai multor motive:

- roșul de plumb imprimă o rezistență crescută pigmentului pe bază de sulfură de mercur împotriva decolorării sale (Cocato, Moens și Vandenabeele, 2017; van Loon, 2008, pag. 84).

- pigmentul HgS nu dispune de bune proprietăți excicative și din acest motiv se utilizează în amestec cu hematite și cu roșul de plumb, pigmenți care aveau bune proprietăți excicative (van Loon, 2008, pag. 65).

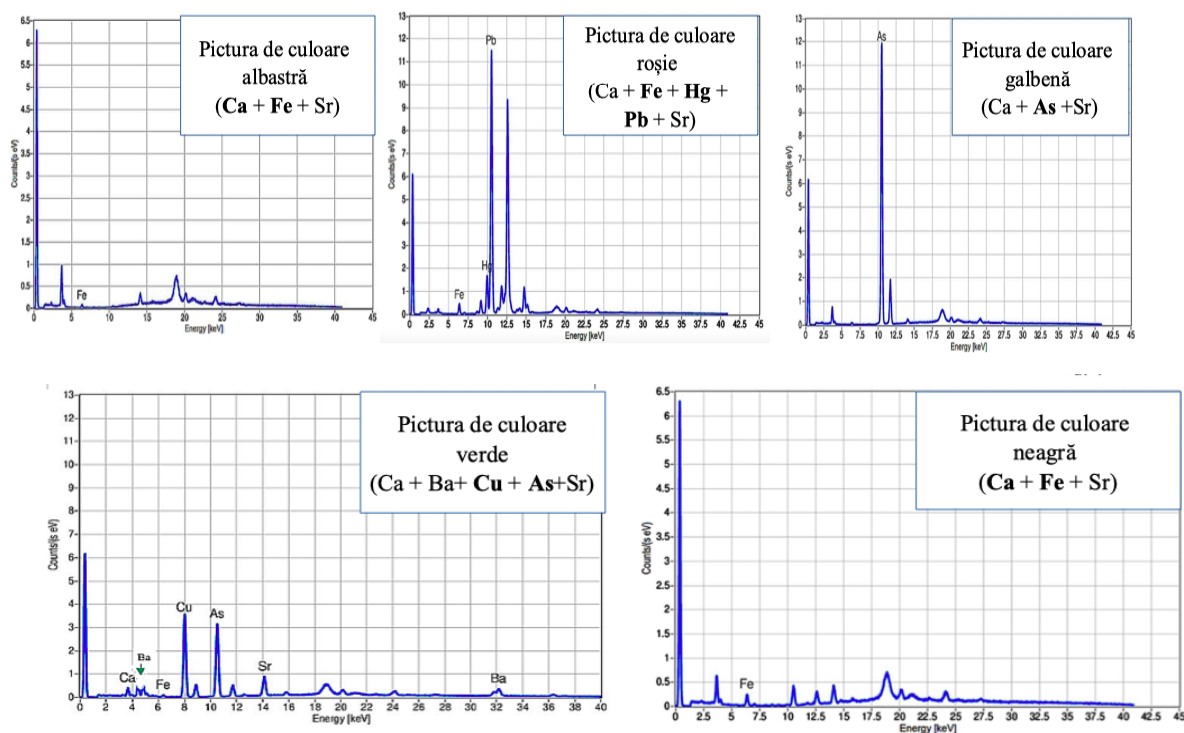


Figura 4.1.(Rezumat 3). Spectrele XRF ale zonelor de pictura din pronaosului

În cazul picturii de culoare verde, pe baza prezenței cuprului (Cu), a arseniului (As) și a bariului (Ba), se poate aprecia că pictorul Dumitru Ispas a utilizat o variantă târzie a verdei Scheele sau verde emerald timpuriu (Wes, 2014; West-Fitzhugh, 1997, pag. 221-222; Fabbi Reno, 1965).

Din analiza comparativă a datelor XRF se poate observa, fără nici o excepție, prezența semnalelor de emisie de fluorescență corespunzătoare calciului (Ca) și stronțului (Sr). Calciul ar fi putut fi introdus în pictură în mod intenționat, ca și mineral al grundului (sulfat de calciu) și ca pigment alb (carbonat de calciu) sau s-ar fi putut forma în pictură, sub formă de oxalați, carbonați sau săpunuri metalice, în urma proceselor de degradare.

Stronțiul poate proveni din mai multe surse, precum:

- sulfatii și carbonatii de calciu (Franceschi și colaboratorii săi, 2014),

- pigmenții de natură calcaroasă, pigmenții care conțin impurități de natură calcaroasă (Murcia-Mascar și colaboratorii, 2010) sau pigmenții care s-au obținut prin carbonizarea oaselor animalelor (Dalle și colaboratorii, 2022) sau a plantelor (negrul de viță de vie) (Larsen, Coluzzi și Cosentino, 2016),
- cleiul animal utilizat ca și liant al grundului (Dalle și colaboratorii, 2022).

#### 4.1.3.2. Rezultatele investigației r-FTIR

Investigația r-FTIR a evidențiat că mineralul utilizat în realizarea grundului a fost pe bază de sulfat de calciu (Figura 4.1.19). Acesta a fost recunoscut prin intermediul vibrațiilor situate la 3403, 2241, 2235, 2132, 2030 și 620  $\text{cm}^{-1}$  (Măruțoiu și colaboratorii, 2020; Miliani și colaboratorii, 2012). Albastrul de Prusia timpuriu a fost identificat atât după vibrațiile legăturii Fe-CN (527-440  $\text{cm}^{-1}$  și 450-430  $\text{cm}^{-1}$ ), legăturii Fe-C (600-550  $\text{cm}^{-1}$ ) (Kendix, 2009, pag. 119), cât și după prezența oxiziilor de fier (1037 și 1080  $\text{cm}^{-1}$ ) și a caolinului (1020 și 3650  $\text{cm}^{-1}$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023; Rosi, Miliani, Clemente și colaboratorii, 2010). Calcitul, mineralul cu care XRF-ul a sugerat că este amestecat albastrul de Prusia, a fost identificat de benzile în jur de 2900, 2512, 1800 și 1447  $\text{cm}^{-1}$  (Măruțoiu și colaboratorii, 2020; Rosi, Miliani, Clemente și colaboratorii, 2010).

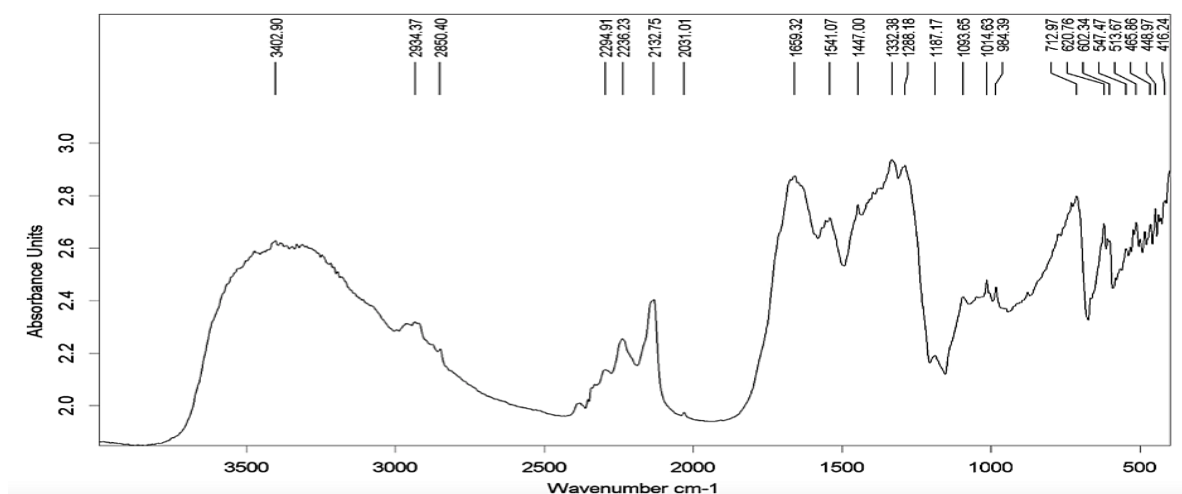


Figura 4.1.19.

Spectrul r-FTIR aferentă picturii murale de culoare albastră (Măruțoiu și colaboratorii, 2020)

Intensitatea slabă a benzii de la  $2512\text{ cm}^{-1}$  poate fi determinată fie de granulometria mare a particulelor de pigment, fie de lianții organici utilizați în realizarea picturii murale.

Materialele organice de natură proteică au fost identificate după benzile specifice situate în jur de  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=O}$  din amida I),  $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-N}$  și  $\text{N-H}$  din amida II) și  $1450\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ CH}$  din amida III) (Rosi, Miliani, Clemente și colaboratorii, 2010). Compușii proteici pot deriva fie din cleiul animal, aspect sugerat și de benzile specifice colagenului de la  $1288\text{ cm}^{-1}$  și  $712\text{ cm}^{-1}$  utilizat ca liant al grundului (Măruțoiu și colaboratori, 2020), fie din gălbenușul de ou utilizat ca ingredient al temperei *grassa* în straturile de pictură. Liantul de natură lipidică a fost recunoscut după vibrațiile în jur de  $2928$  și  $2850\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-H}$ ), banda largă și intensitatea din intervalul spectral  $1800\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  și după picul sub formă de umăr de la  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=O}$  din ester) (Miliani și colaboratorii, 2012).

Principalii produși de degradare identificați cu r-FTIR au fost săpunurile de calciu ( $1541$  și  $1578\text{ cm}^{-1}$ ), săpunurile de plumb ( $1045$ ,  $1405$  și  $1519\text{ cm}^{-1}$ ) (Henderson și colaboratorii, 2019) și carbonații de plumb ( $3540$ ,  $2430$ ,  $2410$ ,  $1730\text{-}1740$ ,  $1392\text{-}1504$  și  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) (Monico și colaboratorii, 2013; Miliani și colaboratorii, 2012).

#### 4.1.3.3. Rezultatele investigației t-FTIR

Spectrele t-FTIR corespunzătoare picturii murale de culoare roșie de pe pereții orientați nord, vest și sud sunt redată în Figurile 4.1.20 – 4.1.21.

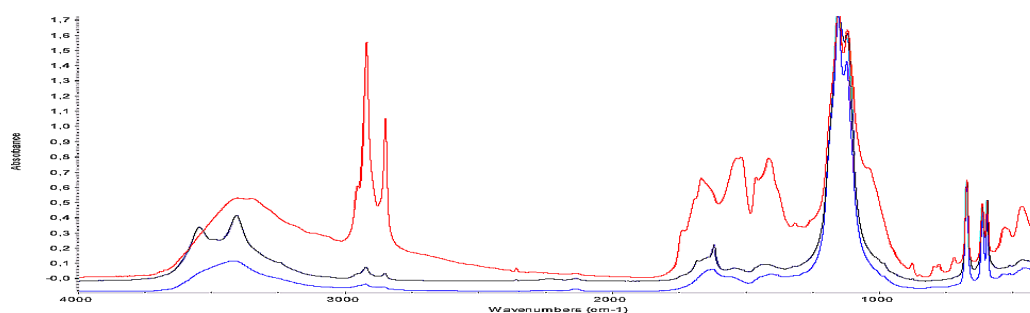


Figura 4.1.20.

Spectrele t-FTIR ale probelor de pictură de culoare roșie

(spectrul de culoare albastru corespunde probei CrNord; spectrul de culoare gri corespunde probei CrVest; spectrul de culoare roșu corespunde probei CrSud)

Roșul de plumb ( $Pb_3O_4$ ) a fost identificat cu ajutorul benzilor situate în intervalul  $419-443\text{ cm}^{-1}$  și  $512-528\text{ cm}^{-1}$  (Măruțoiu și colaboratorii, 2020). Hematite ( $Fe_2O_3$ ) a fost recunoscută prin intermediul vibrațiilor de la  $558$  și  $472\text{ cm}^{-1}$  (Vahur, 2010). Realgarul ( $\alpha-As_4S_4$ ), datorită faptului că nu are vibrații în domeniul  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , a fost sugerat în mod indirect, atât de banda de la  $1040\text{ cm}^{-1}$  (Čiuladienė, Kareiva și Raudonis, 2020), cât și de prezența produșilor săi de degradare, precum arsenoliții ( $415, 470$  și  $780\text{ cm}^{-1}$ ), arseniții ( $680-780\text{ cm}^{-1}$ ), arsenatii ( $791-930\text{ cm}^{-1}$ ). Prezența compușilor menționați, foarte toxici pentru organism, sugerează puternic necesitatea adoptării unor măsuri corespunzătoare pentru a asigura protecția muncii și sănătății tuturor persoanelor care interferează cu aceștia (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

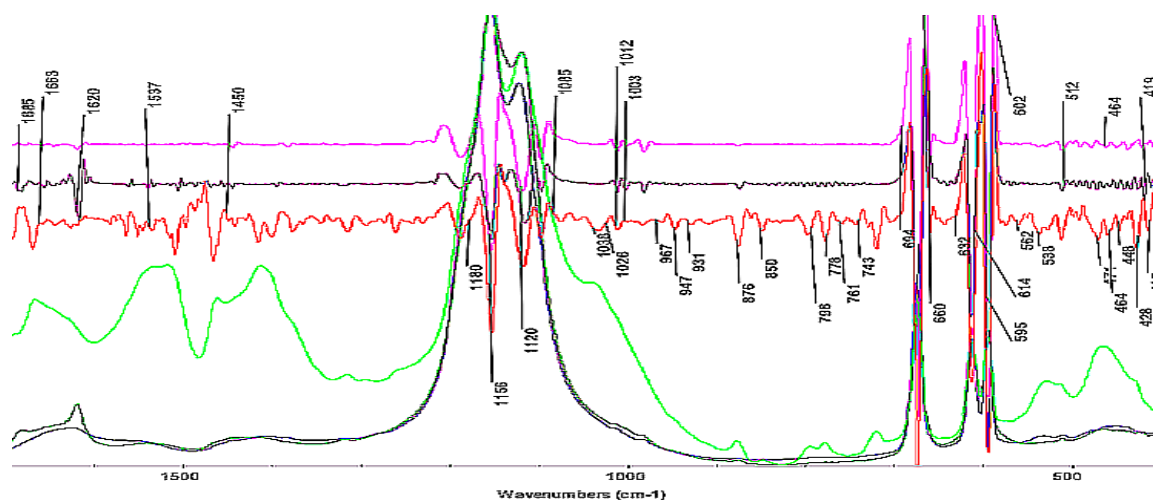


Figura 4.1.21.

Spectrele t-FTIR și spectrele t-FTIR în SD ale probelor de pictură de culoare roșie (spectrul SD de culoare violet deschis corespunde probei CrNord; spectrul SD de culoare violet închis corespunde CrVest; spectrul SD de culoare roșu corespunde probei CrSud)

Identificarea aragonitului ( $CaCO_3$ ) și a dawsonitului ( $NaAl(CO_3)_2(OH)_2$ ) sugerează că pigmentul realgar și anumite minerale din clasa carbonaților ar putea proveni din partea de est a bazinului Transilvaniei (Kristály și colaboratorii, 2006; Attila, 2002).

Cinabrul ( $HgS$ ) a fost sugerat, pe lângă benzile de o intensitate foarte slabă (observabile în SD) la  $1660, 1537$  și  $1450\text{ cm}^{-1}$  (Vahur, 2010), și de prezența

vibrațiilor situate în jur de 1175-1080, 778, 695 și 464  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice cuarțului ( $\text{SiO}_2$ ) (Spring și Grout, 2002). Vibrația în jur de 695  $\text{cm}^{-1}$  denotă natura cristalină a cuarțului (acesta lipsește în cuarțul de natură amorfă) (Saikia, 2014).

Albul de plumb a fost identificat după benzile de la 1400, 1045 și 682  $\text{cm}^{-1}$  (Măruțoiu și colaboratorii, 2020), iar cele trei forme ale sulfatului de calciu (anidrite, bassanite și gips) au fost recunoscute după poziția specifică a vibrațiilor situate în jur de 595-665, 1110-1156 și 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Benzile situate la 3490, 2341 și 2360  $\text{cm}^{-1}$  sugerează hidratarea anhidritei în urma absorbirii moleculelor de apă atmosferică (vapori) sau cele provenite din infiltrările cu apă de ploaie (Wallert, Hermens și Peek, 1995, pag. 58-64).

În ceea ce privește materialele organice, în toate cele trei probe de pictură roșie, au fost identificați atât liantul grundului (cleiul animal), cât și liantul pigmentilor (*tempera grassa*) (Tabelul 4.1.2).

Proba de pictură prelevată de pe peretele orientat spre sud a indicat și prezența unui vernis de tip oleo-rășinos compus din mai mulți ingrediente precum, șelac, sandarac, ceară de albine, rășină de conifere și colofoniul. Un alt material care poate fi asociat cu vernisul în proba de culoare roșie - CrSud - este negrul de oase. Pigmentul, identificat prin intermediul vibrațiilor hidroxoapatitei ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023), poate fi utilizat atât la realizarea desenului picturii, cât și ca aditiv cu rol de uscare și stabilizare a uleiului adăugat în vernis sau *tempera grassa* (Zumbühl, Soulier și Zindel, 2021).

Pe lângă materialele originale ale picturii murale au fost identificați și produși de degradare ale acestora, precum compușii carbonilici, săpunurile metalice, oxalații, nitrații și plumbonacritul. Săpunurile metalice au fost evidențiate în toate probele de pictură de culoare roșie prin scăderea în intensitate a benzilor în jur de 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  și 1708  $\text{cm}^{-1}$  corespondente acizilor (acizi grași, acizi abietici sau acizii derivați din degradarea proteinelor) și apariția benzilor în intervalul 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Intensitatea benzii de la 1514  $\text{cm}^{-1}$  sugerează că cea mai mare cantitate de săpunuri metalice se găsește în proba CrSud. Acest aspect este în deplină concordanță cu prezența materialelor organice din respectiva proba.

Tabelul 4.1.2. Materialele de natură organică identificate în proba de culoare roșie de pe peretele orientat spre sud

Materialele organice	Vibrațiile caracteristice (cm <sup>-1</sup> )	Bibliografia
Proteine	~1657 (ν C=O), ~1634, ~1545 (ν C-N și δ N-H), ~1400-1300 (δ C-H), 1250 – 1000 (ν C-O)	Centeno și colaboratorii, 2004
Lipide	3466 (ν O-H), 2924 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 2852 (ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> ), 1740 (ν C=O ester), 1710-1705 (ν C=O acid), 1643 (ν C=O și C=C), 1463 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1423 (ν CO + OH), 1384 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1241 (ν C-O), 1169 (ν C-O-C), 1110 (ν C-O), 979.	Poli și colaboratorii, 2021
Selac	2930 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 2860 (ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> ), 1738-30 (ν C=O ester sau aldehida), 1715 -1720 (ν C=O acid sau cheton), 1636 (ν C=C), 1466 (δ CH <sub>2</sub> ), 1414 (δ CH <sub>2</sub> ), 1376 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1241 (ν C-O), 1178 (ν C-O-C), 1112 (ν C-O), 945 (δ CH <sub>2</sub> ), 930 (δ CH <sub>2</sub> ), 730 și 720 (δ rocking CH <sub>2</sub> )	Derrick, 1989
Sandarac	2955 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 2870, 2871, 1715-1695 (ν C=O acid), 1448 (δ CH <sub>2</sub> ), 1382 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1321 (ν C-O-C), 1180 și 1078 (ν C-O), 793 și 673 (δ CH)	Derrick, 1989
Ceara de albină	2918, 2850 (ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> ), 2955 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), dublete la: 1742- 1736 (ν C=O ester), 1471 și 1460 (δ CH <sub>2</sub> ), 730 și 720 (δ rocking CH <sub>2</sub> )	Derrick, 1989
Rășina coniferă (pin)	3420 (ν O-H), 2922 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 2865, 1710 (ν C=O acid), 1689 (ν C=O al α, β - chetoni), 1610 (ν C=C), 1544 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> ), 1465 (δ CH <sub>2</sub> ), 1440 (ν CO + OH), 1393 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1280 (δ OH din COOH), 1199 (ν OH din COOH), 1161 (ν C-O-C), 962 (δ CH)	Zumbühl, Soulier și Zindel, 2021; Derrick, 1989
Colofoniu	2920 (ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 2860 (ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> ), 1710 (ν C=O acid), 1457 (δ CH <sub>2</sub> ), 1381 (δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ), 1241 (ν C-O), 1161 (ν C-O-C), 1038 (ν C-O), 983 (δ CH), 899 (δ CH)	Poli și colaboratorii, 2021

Oxalatul monohidrat de calciu a fost identificat după benzile în jur de 1620-1640, 1320 și 779 cm<sup>-1</sup>, iar oxalatul bihidrat după cele de la 1643, 1330 și 783 cm<sup>-1</sup> (van Loon, 2008, pag. 133).

Plumbonacritul (Pb<sub>10</sub>O(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) a fost identificat după benzile situate la 419, 466, 685, 1400, 3542 și 3560 cm<sup>-1</sup> (Brooker și colaboratorii, 1983). Nitratul de sodiu a fost sugerat de benzile de la 1395, 1068, 838 și 727 cm<sup>-1</sup>, în timp ce nitratul de potasiu este reprezentat de benzile de la 1050, 827, 1420 și 714 cm<sup>-1</sup> (Weir și Lippincott, 1961).

#### 4.1.3.3. Rezultatele investigației GC-MS

În ipoteza picturii murale din biserica de lemn de la Agârbiciu, analiza GC-MS a reprezentat un important aport în confirmarea prezenței gălbenușului de ou și a tipului de ulei adăugat în tempera *grassa*. Identificarea uleiului s-a realizat pe baza



valorii raportului dintre acidul palmitic (C16:0) și acidul stearic (C18:0) (Figura 4.1.23 – 4.1.24 și Tabelul 4.1.3.) (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

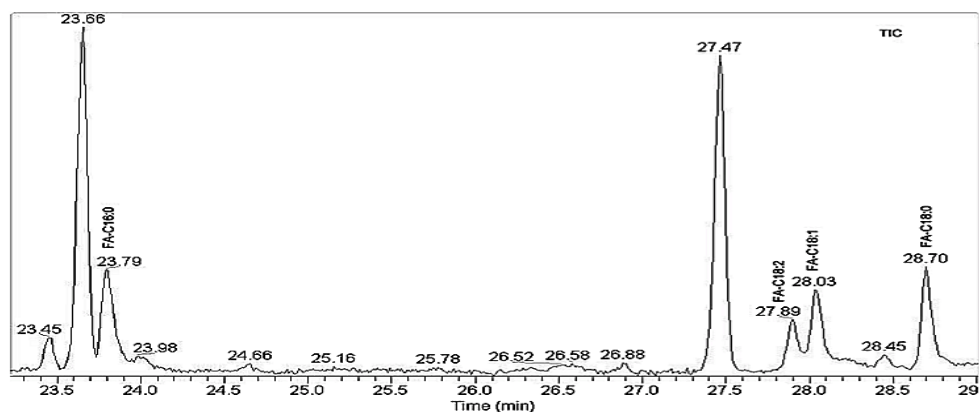


Figura 4.1.23. Cromatograma de ioni totali a etil ester al acidului palmitic (16:0), acidului linoleic (18:2), acidului oleic (18:1) și a acidului stearic (18:0) identificați în proba de pictură de culoare verde (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

În alegerea probelor de pictură s-a ținut cont ca acestea să nu conțină pigmenți (precum cei pe bază de plumb, mercur sau fier) care să fi influențat foarte mult, datorită proceselor de degradare, raportul dintre acizii grași saturați ai uleiului (Mazzeo și colaboratorii, 2018). În acest context, zona de culoare cea mai adaptată scopului analizei GC-MS a fost cea care conține pigmenți pe bază de cupru (Tumosa și Mecklenburg, 2005).

Tabelul 4.1.3. Caracteristicile cromatografice ale esterilor etilici ai acizilor grași identificați în proba de pictură verde (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

Nr	Etil esterii al acidului:	m/z caracteristici	Proba 1 (%)	Proba (2 %)
1	palmitic (16:0)	73, 87, 101.... 255, 284	29.78	41.35
2	linoleic (18:2)	67, 81, 95, 109, 262, 308	15.68	2.68
3	oleic (18:1)	67, 81, 95, 109, 264, 310	25.35	17.09
4	stearic (18:0)	73, 87, 101 ... 283, 312	29.19	38.86

Valorile raportului P/S în cazul celor două probe a fost de 1.02 (proba 1) și 1.06 (proba 2) și relevă utilizarea uleiului de in ca și component al temperei *grassa*. Prezența uleiului de in și a gălbenușului de ou (indicată de m/z= 301 corespunzător colesterolului)

confirmă tehnica artistică utilizată de către pictorul Dumitru Ispas în realizarea picturii murală de la Agârbiciu - *tempera grassa* (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

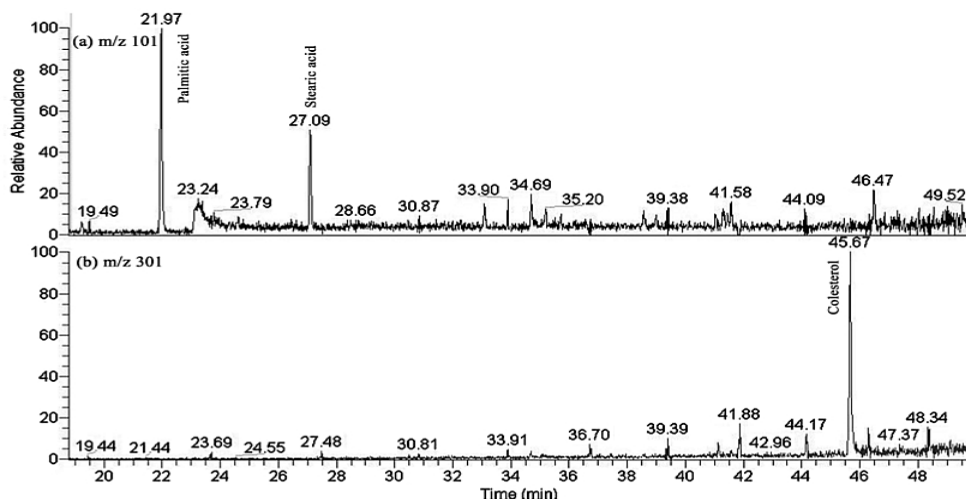


Figura 4.1.24. Cromatograma de masa selectionata a fragmentelor moleculare  $m/z = 101$  al acidului palmitic și acidului stearic și  $m/z = 301$  al colesterolului (Măruțoiu și colaboratorii, 2020)

#### 4.1.4. Aplicațiile rezultatelor investigației științifice în restaurarea digitală

Pe baza identificării materialelor picturii de la Agârbiciu s-au produs, în laborator, replici ale culorilor picturii murale. Acestea, după ce au fost digitalizate, au constituit baza fundamentală atât a restaurării digitale a picturii murale, cât și la promovarea virtuală a acestui lăcaș de cult și artă (Măruțoiu și colaboratorii, 2020).

#### 4.1.5. Concluzii

Prin intermediul investigațiilor efectuate cu XRF, r-FTIR, t-FTIR și GC-MS s-au identificat și caracterizat principalele materiale și tehnica artistică abordată de către Dumitru Ispas în realizarea picturii murale a bisericii de lemn de la Agârbiciu. Pictorul a utilizat în anul 1801, la pictarea naosului și altarului, pigmenții: calcite, albastru de Prusia, hematite, roșu de plumb, realgar, orpiment, malachit (sau verdigris), negru de carbon și magnetite. Șaptesprezece ani mai târziu, în pictarea pronosului, pigmenții utilizați au fost: calcite, albastru de Prusia, hematite, roșul de

plumb, alb de plumb, cinabru, orpiment, verde Scheele tardiv sau verde emerald timpuriu, negru de carbon și magnetite.

Materialele identificate în stratul de grund au fost *gesso grosso*, *gesso fino* și clei animal. Pigmenții amestecați cu gălbenuș de ou și ulei de lin (*tempera grassa*) au fost aplicați pe stratul de grund complet uscat (tehnica *a secco*).

De o deosebită importanță a fost și identificarea mineralelor în cantități mai reduse. Prezența calcitului, aragonitului și dawsonitului, de exemplu, a sugerat că anumiți pigmenți, precum realgarul și anumite minerale calcaroase, ar putea proveni din zona de est a Transilvaniei. Identificarea prezenței bariului a fost esențială în identificarea pigmentului verde în pronaos, ca fiind o variantă târzie a verdelui Scheele sau una dintre primele variante ale verdelui emerald. Prezența stronțului în toate spectrele XRF (asociată carbonaților și/sau sulfatilor de calciu sau pigmentilor cu impurități carbonatice, pigmentilor negri pe bază de carbon și cleiului animal) sugerează, originalitatea materialelor (pictura murală nu a suferit intervenții de restaurare) (Franceschi și colaboratorii săi, 2014).

Identificarea pigmentilor care contin metale toxice, precum cei pe bază de arsenic (inclusiv a produșilor lor de degradare), prezintă o importanță notabilă prin prisma domeniului asigurării sănătății și protecției muncii în cazul intervențiilor de restaurare și conservare a operei de artă (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

### **Mulțumiri**

Figurile 4.1.5. și 4.1.7 au fost retipărite din articolul Udrea, I., Marutoiu, C., Nemes, F., *Pigmentii pe baza de arsenic-Sola dosis facit venenum. Carte: Caietele restaurarii, 2022, numarul 10, pag. 250-265*, cu acordul Editurii Art Conservation Suport, București.

## 4.2. Caracterizarea picturii murale a lui Dumitru Ispas din biserica de lemn din Straja, județul Cluj

### 4.2.1. Introducere

Biserica de lemn Sfinții Arhangheli Mihail și Gavril din Straja (Cluj) respectă elementele arhitecturale specifice bisericilor de lemn: altar (formă semicirculară), naos, pronaos, clopotnița, pridvor (pe latura sudică). Pictura murală din interiorul bisericii a fost realizată în 1806 de către pictorul Dumitru Ispas și fiul său, Ștefan (Nemeș și colaboratorii, 2021).



Figura 4.2.1  
Biserica de lemn din Straja,  
comuna Capușu Mare, Cluj  
(Nemeș și colaboratorii, 2021)



Figura 4.2.3  
Secvență a picturii murale din zona  
altarului pe suprafața căreia au fost  
efectuate o parte dintre investigațiile  
de tip neinvaziv (XRF și r-FTIR)  
(Nemeș și colaboratorii, 2021)

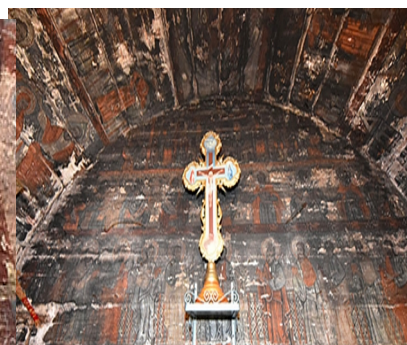


Figura 4.2.4  
Secvență a picturii murale din  
iconostas  
(Nemeș și colaboratorii, 2021)

### 4.1.2. Metode experimentale

Investigația științifică a picturii murale a fost realizată folosind metode de diagnoză de natură neinvazivă (XRF și r-FTIR) și invazivă pentru opera de artă (t-FTIR și DSC).

### 4.2.3. Interpretarea datelor și rezultatele investigației

#### 4.2.3.1. Rezultatele investigației XRF

Investigatia XRF, reprezentată în rezumatul tezei de Figura 4.2.(Rezumat 1), sugerează că pigmentul utilizat în realizarea picturii de culoare albă a fost albul de plumb. Pigmentul

galben pe bază de sulfură de arsenic, orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) (și/sau para-realgar ( $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ )) a fost utilizat alături de calcit și goetit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) în obținerea culorii galbene a picturii. Culoarea roșu închis a fost obținută prin amestecul hematitului cu calcite și mici cantități de roșu de plumb. Semnalele de mică intensitate ale plumbului mai pot deriva și de la aditivul uleiului, ingredient al temperei *grassa*, sau de la un produs de degradare (precum sărurile metalice). În cazul picturii de culoare roșu-portocaliu a fost utilizat, ca și pigment principal, roșul de plumb, iar în cea de culoare verde măsliniu pigmenți pe bază de cupru (precum malachitul) și pigmenți verzi de pământ. Culoarea albastră a fost obținută prin amestecul pigmentului albastru de Prusia timpuriu cu calcite. Prezența calciului și a stronțului în toate spectrele a fost explicată în capitolul precedent (Nemeș și colaboratorii, 2021).

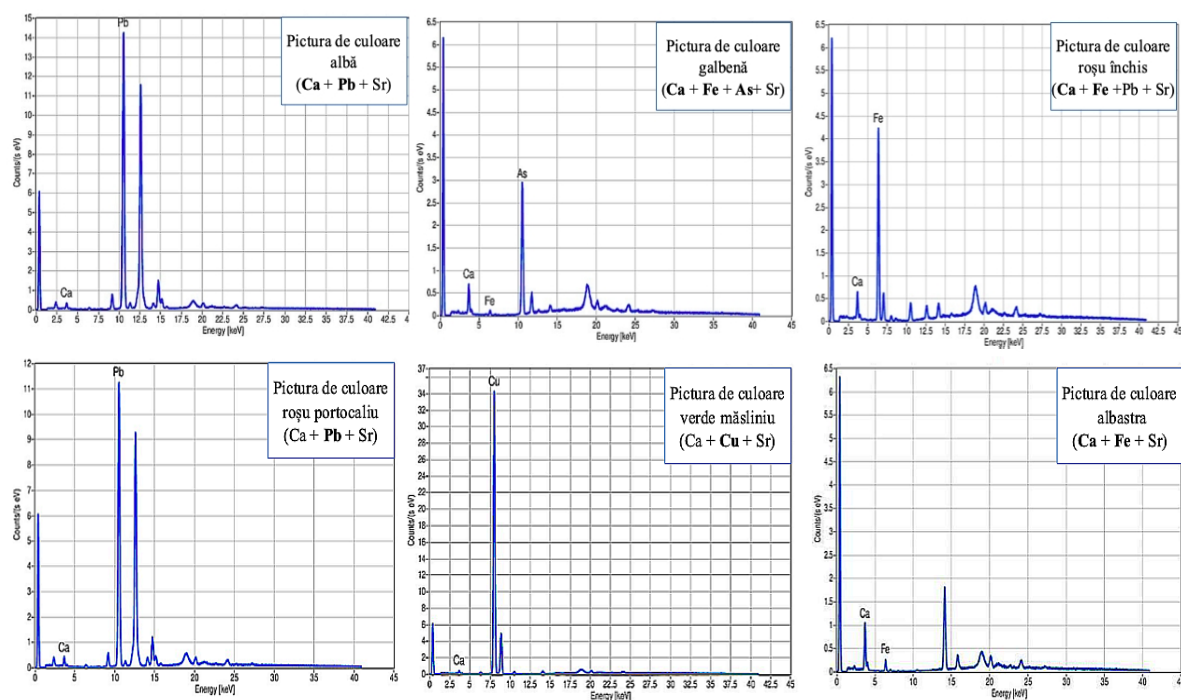


Figura 4.2. (Rezumat 1). Spectrele XRF corespunzătoare zonelor de pictura de diversă culoare

#### 4.2.3.2 Rezultatele investigației r-FTIR

Investigația r-FTIR, realizată în corespondența picturii roșu închis și roșu portocaliu, este reprezentată de Figurile 4.2.11 și 4.2.12.

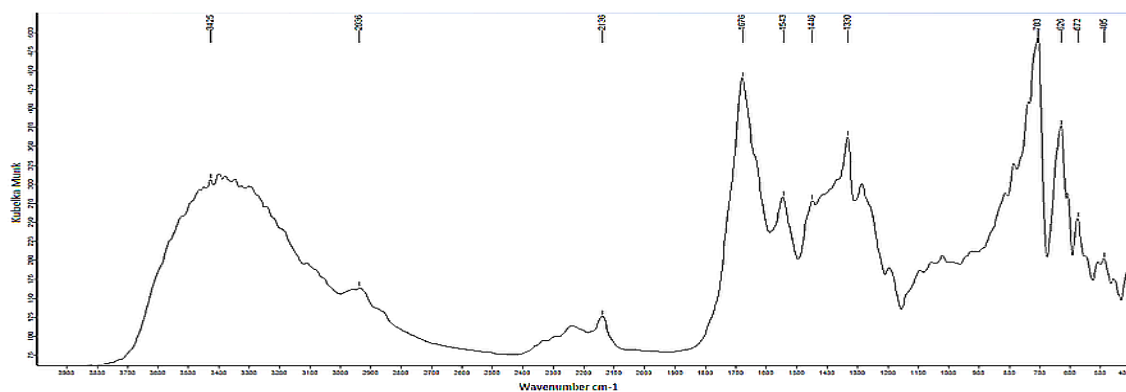


Figura 4.2.11  
Spectrul r-FTIR al picturii de culoare roșu închis (Nemeș și colaboratorii, 2021)

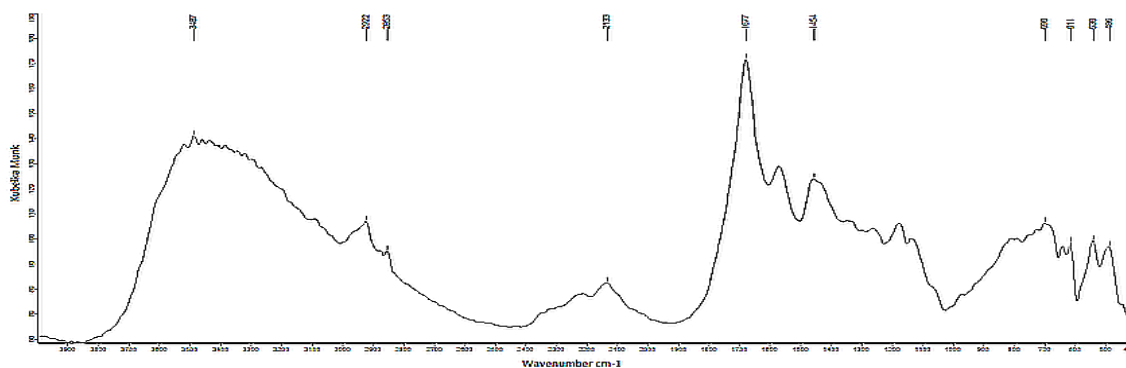


Figura 4.2.12  
Spectrul r-FTIR al picturii de culoare rosu portocaliu (Nemeș și colaboratorii, 2021)

Primul spectru a evidențiat, prin banda de la  $485\text{ cm}^{-1}$ , pigmentul oxid de fier (hematit), în timp ce spectrul din Figura 4.2.12 prin dubletul situat în jur de  $530$  și  $486\text{ cm}^{-1}$  a indicat roșul de plumb ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) (Nemeș și colaboratorii, 2021; Čiuladienė și colaboratorii, 2018).

Sulfatul de calciu, mineral utilizat în realizarea grundului, a fost evidențiat de benzile de la  $3487$ ,  $2132$ ,  $2114$ ,  $1150$  (banda inversată),  $670$  și  $617\text{ cm}^{-1}$  (Nemeș și colaboratorii, 2021; Melchiorre Di Crescenzo și colaboratorii, 2013). Materialele organice de natură proteică (cleiul animal și galbenusul de ou) au fost indicate de vibrațiile situate în jur de  $3350$ - $3180$ ,  $3090$ ,  $1677$ ,  $1543$  și  $1450\text{ cm}^{-1}$  (Nemeș și colaboratorii, 2021; Rosi, Miliani, Clemente și

colaboratorii, 2010), iar cele de natură lipidică (gălbenușul de ou și uleiul) au fost marcate de benzile de la 3000-2800, 1800, 1460, 1384, 1240 și 1163  $\text{cm}^{-1}$  (Nemeș și colaboratorii, 2021). Banda în jur de 2950  $\text{cm}^{-1}$  este marker al temperei *grassa* (Bell, Nel și Stuart, 2019, pag. 104).

Carbonatul de calciu a fost sugerat de benzile de la 1454 și 698  $\text{cm}^{-1}$  (Nemeș și colaboratorii, 2021), carbonatul de plumb de cele de la 1400 și 838  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce albastrul de Prusia timpuriu de benzile specifice Fe-CN, Fe-C și Fe-O situate la lungimi mai mici de 600  $\text{cm}^{-1}$  (Udrea și colaboratorii, 2023; Čiuladienė și colaboratorii, 2018).

#### 4.2.3.3. Rezultatele investigației t-FTIR

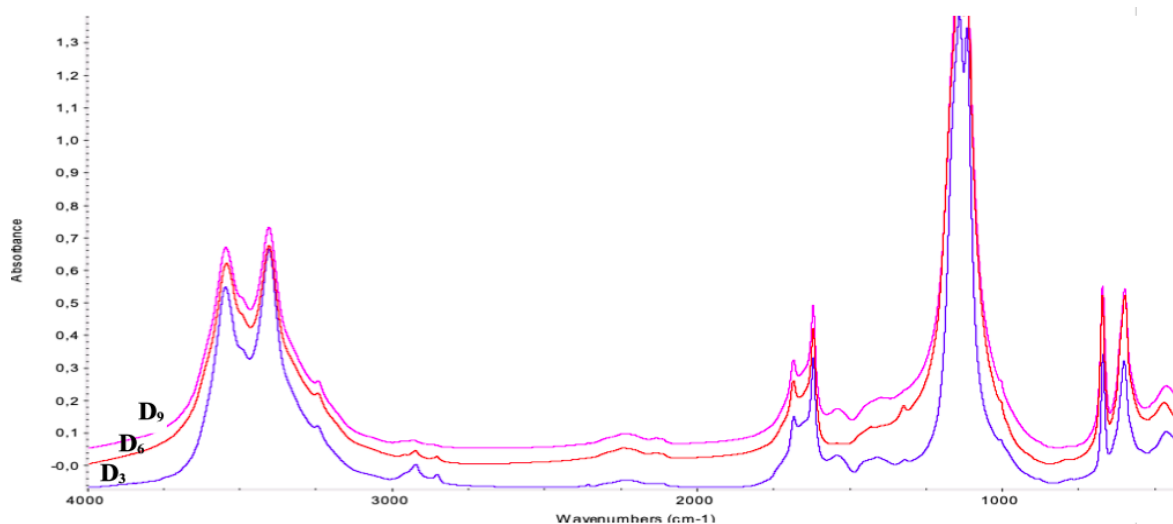
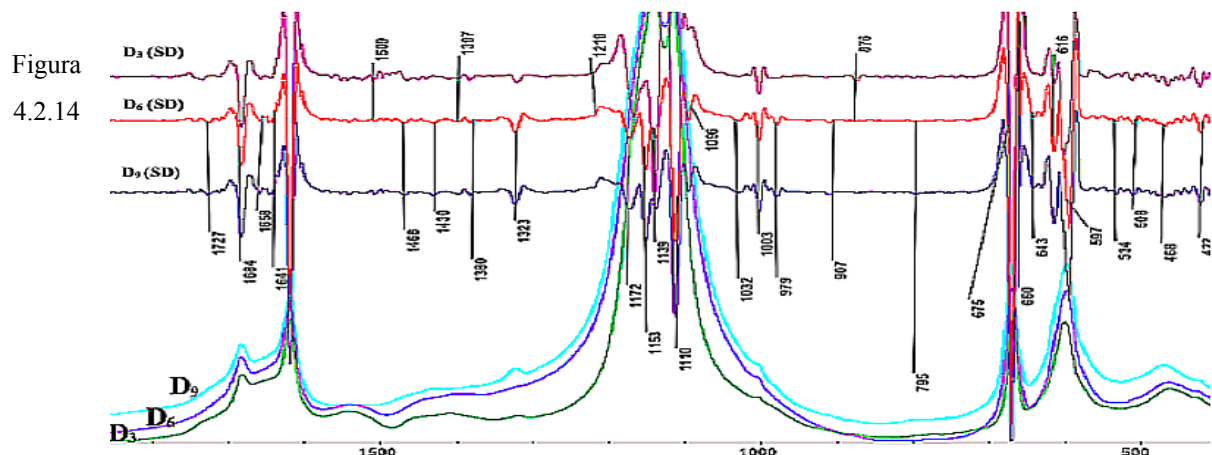


Figura 4.2.13 Spectrele t-FTIR aferente probelor de pictură de culoare roșie ( $D_3$ ,  $D_6$  și  $D_9$ ) corespunzătoare tonalităților roșu, roșu închis și roșu portocaliu.

Investigația t-FTIR a fost efectuată pe trei probe de pictură de culoare roșie ( $D_3$ ,  $D_6$  și  $D_9$ ), o probă de culoare verde și două probe de pânză. Din analiza comparată a spectrelor s-a confirmat, prin intermediul benzilor de la 3620, 3550, 3400  $\text{cm}^{-1}$  (cu umăr la 3492  $\text{cm}^{-1}$ ), 1684, 1620, 1141, 1111, 672 și 595  $\text{cm}^{-1}$ , că mineralul utilizat în realizarea grundului a fost sulfatul de calciu hidratat (Nemeș și colaboratorii, 2020; Wallert, Hermens și Peek, 1995, pag. 46-64). Materialele organice de natură proteică și lipidică au fost sugerate de benzile de la

3230, 1660 - 1640, 1566, 1450  $\text{cm}^{-1}$  și respectiv 2919-2850, 1736-1700, 1462, 1386 și 1165  $\text{cm}^{-1}$ ) (Nemeș și colaboratorii, 2021; Mazzeo și colaboratorii, 2018).



Secvență din a doua derivată (SD) a spectrelor aferente figurii 4.2.13 în zona spectrală 1750 - 420  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrele D<sub>3</sub>, D<sub>6</sub> și D<sub>9</sub> corespund probelor de pictură de culoare roșu, roșu închis și roșu portocaliu.

Benzile în jur de 512, 450 și 441  $\text{cm}^{-1}$  au evidențiat roșul de plumb (Vahur, 2010), cele de la 485-430 și 580-510  $\text{cm}^{-1}$  hematitul (Čiuladienė și colaboratorii, 2018), pe când cele de la 1001, 913, 526, 465  $\text{cm}^{-1}$  au indicat *bolo* roșu. Prezența hematitului și a *bolo*-ului roșu a fost confirmată inclusiv de către benzile silicaților (1030  $\text{cm}^{-1}$ ), alumino-silicaților (692 și 773  $\text{cm}^{-1}$ ) (Vargas, Diosa și Mosquera, 2019), cuarțului (797 și 777  $\text{cm}^{-1}$ ) și caolinului (3690-3620 și 1010-700  $\text{cm}^{-1}$ ) (Čiuladienė și colaboratorii, 2018). Benzile de mică intensitate din regiunea spectrală 1040-478  $\text{cm}^{-1}$  din spectrele D<sub>6</sub> și D<sub>9</sub> pot deriva fie de la produșii de degradare ai pigmenților pe bază de arsenic (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022; Čiuladienė, Kareiva și Raudonis 2020), fie pot indica faptul că pigmenții pe bază de fier utilizați (hematitul și/sau *bolo* roșu) au fost contaminați cu arseniu (Manasse și Mellini, 2006). Pe lângă pigmenții de culoare roșie au mai fost identificați calcite (1396, 1089, 872 și 713  $\text{cm}^{-1}$ ) și albul de plumb (1393, 1045, 837 și 677  $\text{cm}^{-1}$ ) (Hans și Paul, 1963).

În proba de culoare verde, malachitul, al cărui spectru este prezent în articolul lui Nemeș și colaboratorii (2020), a fost identificat după benzile situate în jur de 3400, 3322, 1520-1390, 1098 - 875, 820, 748, 580-565  $\text{cm}^{-1}$  și 520-420  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{CO}_3^{2-}$ ). Spectrul și descrierea benzilor t-FTIR corespunzătoare probei de pictură albastră (cu tonalități gri din



cauza degradării), rezultată din amestecul pigmentului albastru de Prusia timpuriu și calcite, au fost prezentate în subcapitolele 4.1 și 4.3.

Cei mai abundanți produși de degradare identificați au fost compușii carbonilici, precum lactonii sau anhidridele ( $1790\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$ ), săpunurile de plumb ( $2933$  și  $2849$ ,  $1540$  și  $1513\text{ cm}^{-1}$ ) (van Loon, 2008, pag. 140), carboxilații de calciu ( $1566$  și  $1538\text{ cm}^{-1}$ ), oxalații de calciu ( $1322\text{ cm}^{-1}$ ) și oxalații de cupru ( $1365\text{ cm}^{-1}$  și  $1320\text{ cm}^{-1}$ ) (Keune și colaboratorii, 2016).

În ceea ce privește investigația pânzei, scopul analizei spectroscopice a constat în identificarea tipului de fibră celulozică din care a fost confecționată și evaluarea stării de conservare a acesteia (Figurile 4.2.15 – 4.2.17). Identificarea tipului de fibră utilizat în realizarea pânzei (cânepa) s-a obținut prin analiza comparativă a spectrelor de referință aferente diverselor fibre (în, bumbac și cânepă) (Nemeș și colaboratorii, 2021). Vibrațiile specifice fibrei celulozice de cânepă au fost prezentate detaliat sub formă de tabel în conținutul tezei (nu sunt redată în rezumat).

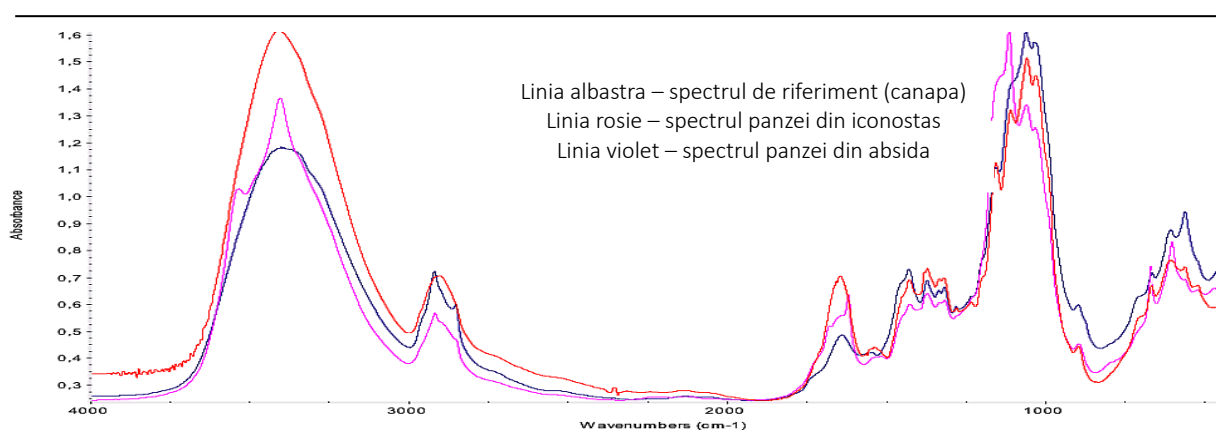


Figura 4.2.1. Analiza comparativă a celor două probe de pânză prelevate din pictura murală

Starea de conservare a fibrelor celulozice din probele de pânză investigate s-a evaluat prin analiza comparativă a benzilor specifice vibrațiilor grupărilor funcționale ale componentelor chimici ai fibrei de cânepă din probele investigate, cu un spectru de referință pentru cânepă (Figurile 4.2.15 – 4.2.17). Spectrul probei corespunzător pânzei din absida mai conține și benzile aferente materialelor picturii.

Degradarea fibrelor celulozice au fost indicate (potrivit Figurilor 4.2.15 - 4.2.17) de modificarea intensităților benzilor specifice legăturilor de hidrogen (3500 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ ), de creșterea în intensitate a compușilor carbonilici (1750-1650  $\text{cm}^{-1}$ ), cât și de scăderea în intensitate a vibrațiilor C–O–C, C–O și C-C-C din intervalul 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  (Calvini și Gorrossini, 2002).

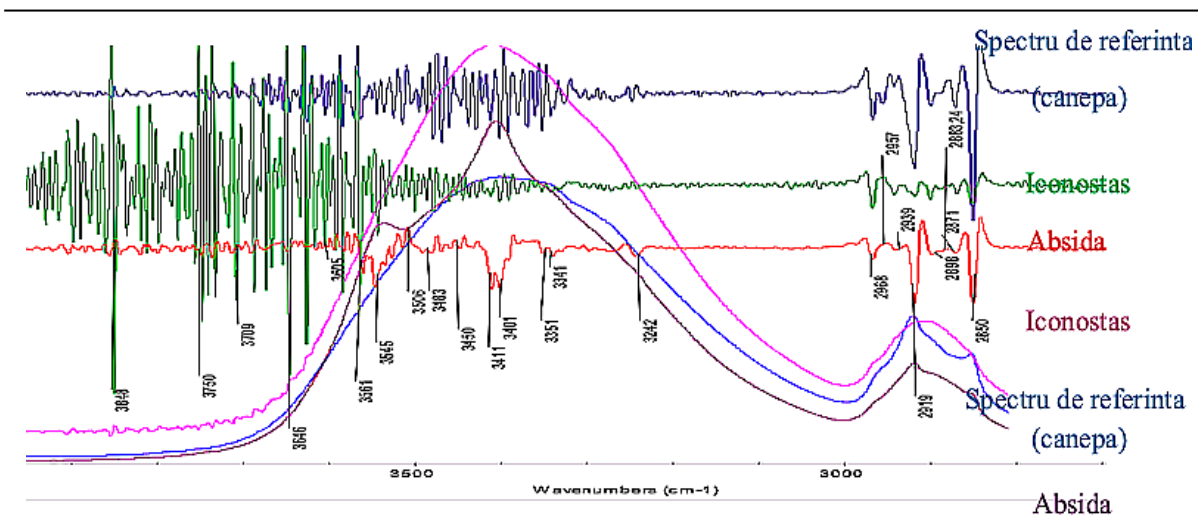
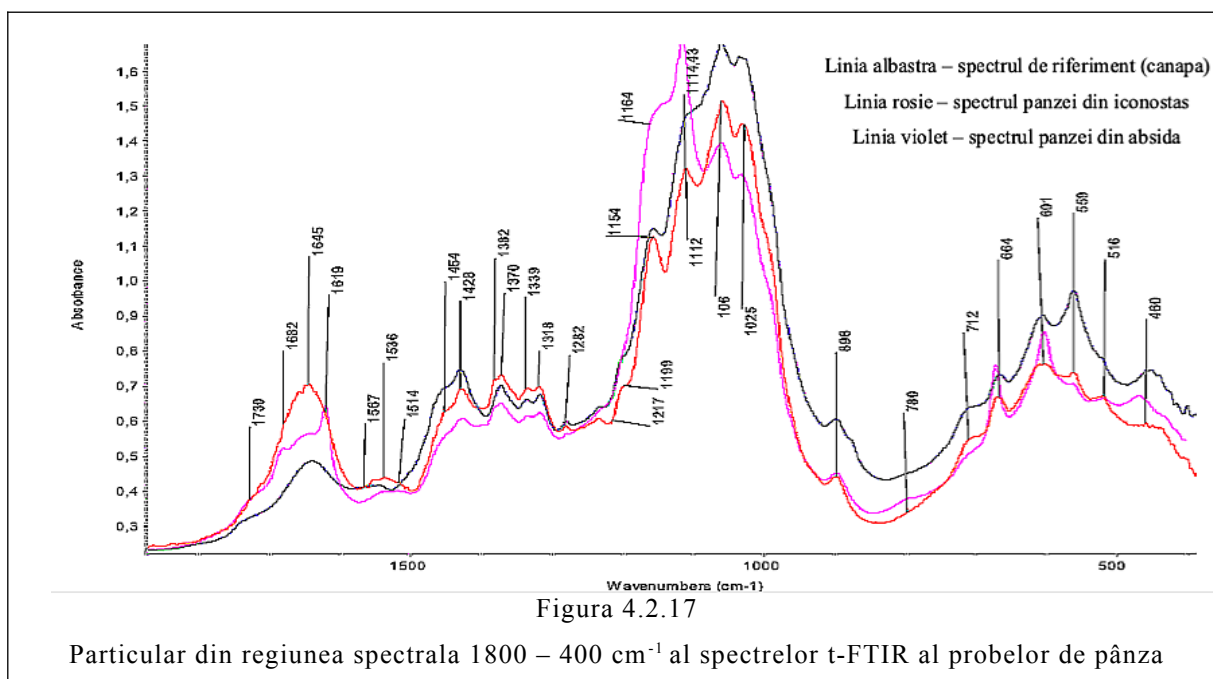


Figura 4.2.16. Detaliu al regiunii spectrale 3700-2800  $\text{cm}^{-1}$  al spectrelor t-FTIR probelor de pânză



Particular din regiunea spectrala 1800 – 400  $\text{cm}^{-1}$  al spectrelor t-FTIR al probelor de pânză

#### 4.2.3.4. Rezultatele investigației DSC

Tipul de fibră din care este confecționată pânza și starea de conservare a acesteia a fost confirmată și de rezultatul investigației analizei termice DSC (Nemeș și colaboratorii, 2021) (Figura 4.2.18)

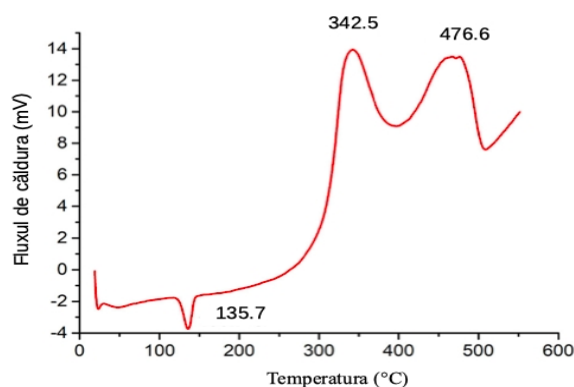


Figura 4.2.18

Profilul DSC al pânzei din altar, unde picul endoterm de la 135.7°C corespunde pierderii moleculelor de apă din fibră, în timp ce picurile exoterme de la 342.5 și 476.6 indica depolimerizarea emicelulozei și celulozei, și respectiv, descompunerii ligninei și a altor tipuri de compuși ai fibrei (Nemeș și colaboratorii, 2021)

#### 4.2.4. Concluzii

Pigmenții utilizați de Dumitru Ispas în realizarea picturii murale a bisericii de lemn de la Straja sunt: albul de plumb, calcitul, orpiment, goetite, malachit, albastru de Prusia timpuriu, hematit, roșul de plumb și, probabil, realgar. Pigmenții au fost aplicați pe grundul uscat (*a secco*) cu ajutorul tehnicii artistice *tempera grassa*. Produși de degradare identificați în stratul de pictură au fost săpunurile metalice, oxalații și compușii carbonilici. Materialele folosite în producerea grundului au fost sulfatul de calciu și cleiul animal. Pânza utilizată în anumite zone, cu rol de căptușeală a spațiilor dintre grinzi și/sau ca suport al picturii, a fost obținută din fibră de cânepă. Esența fibrei și starea de conservare a acesteia a fost confirmată de rezultatele t-FTIR-ului și a DSC-ului.

**Mulțumiri:** Figurile 4.2.1, 4.2.3, 4.2.4, 4.2.11, 4.2.12, 4.3.13 au fost retipărite din articolul *Characterization of the paint used by Dumitru Ispas in the wooden Straja church, Cluj County, Romania*, Nemeș, D., Maruțoiu, C., Bratu, I., Neamțu, C., Kacso, I., Nemeș, O. F., Udrea, I. *Analytical Letters*, 2021, 54:1-2, 255-264, Drept de autor © [2021], cu acordul Informa UK Limited - Taylor & Taylor & Francis Grup, <http://www.tandfonline.com>

## 4.3. Investigarea științifică a icoanei *Intrarea Domnului în Ierusalim*

de Dumitru Ranite



Figura 4.3.1  
Icoana *Intrarea Domnului în  
Ierusalim*  
de Grigore Ranite

---

### 4.3.1. Introducere

Opera de artă supusă investigației științifice este icoana pe lemn cu titlul *Intrarea Domnului în Ierusalim*, realizată în jurul anului 1745 de către pictorul zugrav Grigore Ranite. Această icoană, din iconostasul bisericii de la Garda de jos (Albă Iulia), în prezent, este aflată în custodia Muzeului Etnografic al Transilvaniei (număr inventar B 4 513) (Udrea și colaboratorii, 2023).

### 4.3.2. Metode experimentale

Investigația icoanei a fost realizată prin intermediul ED-XRF-ului și t-FTIR-ului. Investigația XRF a fost executată pe zonele de culoare ale icoanei, în timp ce, pentru analiza t-FTIR s-a procedat la prelevarea a trei probe de pictură (de culoare albastru-gri, verde și roșie) și a două probe de lemn (una de pe *verso* icoanei, iar cealaltă probă de pe ramă).

### 4.3.3. Rezultatele investigației

#### 4.3.3.1. Rezultatele investigației XRF

Compoziția chimică elementară a zonelor de pictură de culori diferite și posibila atribuire a pigmentilor, prezentată detaliat în articolul Udrea și colaboratorii (2023), este redată sumar în tabelul rubricat 4.3.3.1.

Tabelul 4.3.3.1. Rezumat al rezultatele investigației științifice XRF asupra diverselor zone cromatice ale picturii icoanei

Pictura investigată de culoare:	Compoziția chimică elementară	Posibila atribuire a pigmentilor
aurită (partea centrală și rama icoanei)	Ca, Fe, Au, Sr	foița de aur pur (Au) pe strat de <i>bolo</i> roșu
aurită (veșmântului lui Isus Hristos)	Ca, Fe, Au, Sr	aur (pigment)
roșu (vesmântul lui Isus Hristos și al personajului din partea dreapta)	Ca, Fe, Pb, Au, Hg, Sr	cinabru, roșu de plumb, hematit și aur (pigment)
roșu (clădirea cetății și a stâncilor)	Ca, Fe, Hg, Pb, Sr	cinabru, roșu de plumb și hematit
roșu (rama icoanei)	Ca, Fe, Hg, Pb, Sr	roșu de plumb și hematit
(albastru-deschis și albastru închis) (turn) verde	Ca, Fe, Pb, Sr	alb de plumb și albastru de Prusia timpuriu
(copacul și personajul din partea stângă)	Ca, Fe, Cu, Pb, Sr	alb de plumb, pigmenti pe baza de cupru și pigmenti de pământ
verde-marou (stânci)	Ca, Fe, Cu, Pb, Sr	alb de plumb, pigmenti de pământ și pigmenti pe bază de cupru
marou (stânci)	Ca, Fe, Pb, Sr	alb de plumb, goetite și probabil negru de fum
alb-marou (zona centrală a stâncilor)	Ca, Fe, Pb, Sr	alb de plumb în amestec cu ocra

Semnalele calciului (Ca) și ale stronțului (Sr) au fost prezente în toate spectrele XRF; relația dintre aceste două elemente chimice a fost descrisă în capitolul 4.1. Semnalul fierului (Fe) și al plumbului (Pb), în spectrele XRF aferente punctelor analizate, cu excepția spectrului zonei foiței de aur, indică posibilitatea prezenței deasupra grundului a unei *imprimituri* pe bază de pigmenti de plumb (alb de plumb și/sau roșu de plumb) și pigmenti pe bază de fier (hematit) (Serendan și colaboratorii, 2013). Prezența unui strat de *imprimitura* în icoana *Schimbarea la față a lui Iisus Hristos*, realizată de același pictor iconograf, Grigore Ranite, a fost sugerată și de către Bratu și colaboratorii (2020). Zona aurită a fost realizată cu

aur (sub formă atât de foiță cât și de pigment) de înaltă puritate. Calciul și fierul din zona acoperită cu foiță de aur reprezintă dovezi a aplicării acestora prin intermediul *bolo*-ului. Aurul utilizat, sub formă de foiță de aur și pigment, este de înaltă puritate. Calciul și fierul din zona acoperită cu foiță de aur reprezintă dovezi a aplicării acestora prin intermediul *bolo*-ului. Aurul sub formă de pigment a fost utilizat în pictura de culoare roșie unde a fost utilizat și cinabrul (HgS), pigment foarte prețios. Utilizarea celor doi pigmenți împreună, concordă cu semnificația iconografică a picturii în zona unde au fost identificați. Figurile 4.3.3 și 4.3.4 redau, ca și caz exemplificativ al investigației XRF, spectrele corespunzătoare zonelor de pictură aurită din rama icoanei și a veșmântului lui Iisus Hristos.

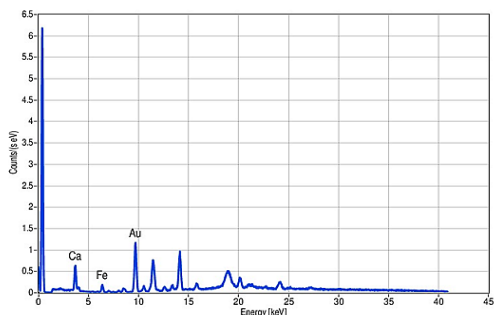


Figura 4.3.3  
Spectrul XRF al zonei aurite din rama icoanei

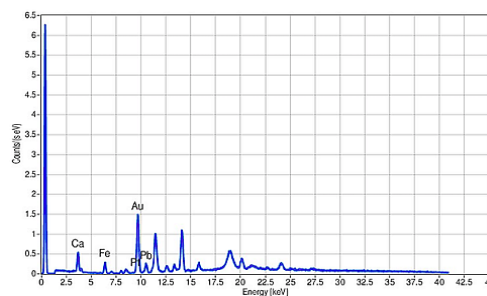


Figura 4.3.4. Spectrul XRF al zonei aurite  
corespunzătoare veșmântului lui Isus Hristos

Alți pigmenți de culoare roșie identificați au fost hematite, roșul de plumb și, probabil, pigmenții cunoscuți sub denumirea de *sandyx* (obținuți prin calcinarea amestecului compus din hematit și alb de plumb) și *syricum* (obținut prin amestecarea *sandyx*-ului cu hematit) (Udrea și colaboratorii, 2021). În zona de culoare verde (de diverse tonalități), investigația XRF a sugerat utilizarea albului de plumb, a pigmenților pe bază de cupru și a pigmenților pe bază de fier. În artă, albul de plumb era folosit în amestec cu pigmenții nu doar cu intenția de a crea luminozitate picturii ci, așa cum este cazul verdigrisului, și de a induce creșterea rezistenței acestuia împotriva degradării (Wallert, Hermens și Peek, 1995, pag. 124-125). Pictura de culoare maro a fost obținută, probabil, în urma amestecului goetitului și al albului de plumb.

#### 4.3.3.2. Rezultatele investigației t-FTIR

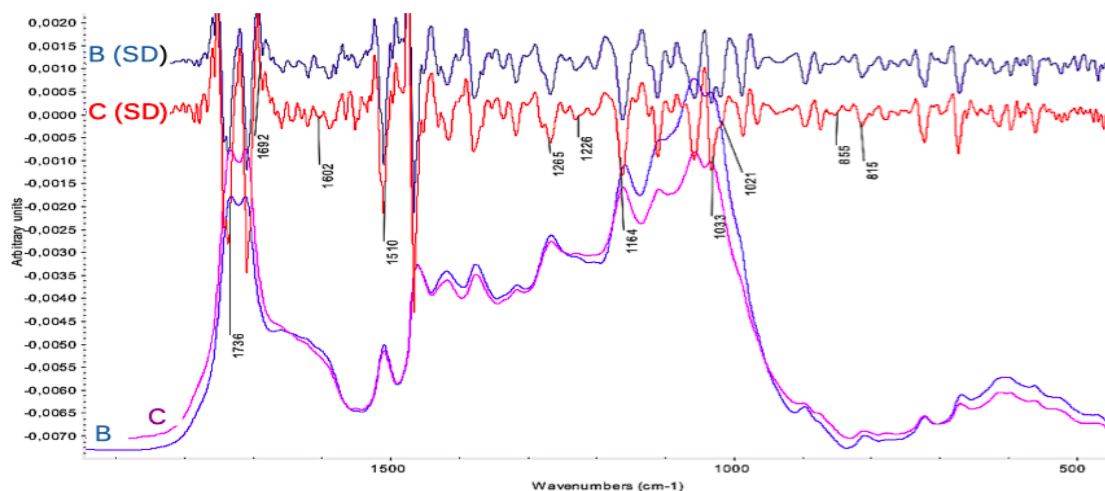


Figura 4.3.16.

Spectrele t-FTIR în regiunea spectrală 1800 - 400  $\text{cm}^{-1}$  al probelor de lemn din suportul icoanei (B – proba prelevată de pe verso icoanei, C - probei de lemn prelevată de pe verso ramei icoanei) (Udrea și colaboratorii, 2023).

Investigațiile t-FTIR ale probelor de lemn din suportul icoanei au fost realizate pentru a individualiza esența lemnului și a identifica și caracteriza principalii componenți chimici ai acestuia. În cazul probelor de lemn investigate (Figura 4.3.16) s-a determinat că lemnul este din grupa coniferelor datorită:

- intensității mai mare a benzii situată la 1264  $\text{cm}^{-1}$  decât cea situată la 1221  $\text{cm}^{-1}$  (Ishii și Shimizu, 2001), Łojewskaa și colaboratorii, 2005),
- situarea benzii de absorbție a carbonilului la o frecvență mai mică decât 1738  $\text{cm}^{-1}$  (conținutul mare de lignină determină acest aspect) (Łucejko și colaboratorii, 2015),
- intensității mai mare a vibrației de absorbție de la 1510  $\text{cm}^{-1}$  specifică guancilului față de 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Łojewskaa și colaboratorii, 2005; Ishii și Shimizu, 2001),
- prezenței perechilor de benzi situate în jurul valorilor de 1140 / 1031  $\text{cm}^{-1}$  și 860 / 816  $\text{cm}^{-1}$  (ultimile două benzi au intensitate asemănătoare în cazul coniferelor) (Ishii și Shimizu, 2001),
- prezenței benzilor situate la 1695  $\text{cm}^{-1}$  și 1022  $\text{cm}^{-1}$  specifice grupărilor carbonilice ale acidului dehidroabietic și, respectiv, acidului pimaric (Udrea și colaboratorii, 2023).

Rezultate au fost validate (Figura 4.3.17) prin compararea celor două spectre ale mostrelor din panou cu un spectru de referință (lemn de conifere) (Udrea și colaboratorii, 2023).

Evaluarea stării de conservare a suportului lemnos s-a realizat prin intermediul identificării și caracterizării componentelor chimici (celuloză, emiceluloză, lignină, extractivi) ai lemnului. Benzile specifice fiecărui component au fost descrise de către Udrea și colaboratorii (2023).

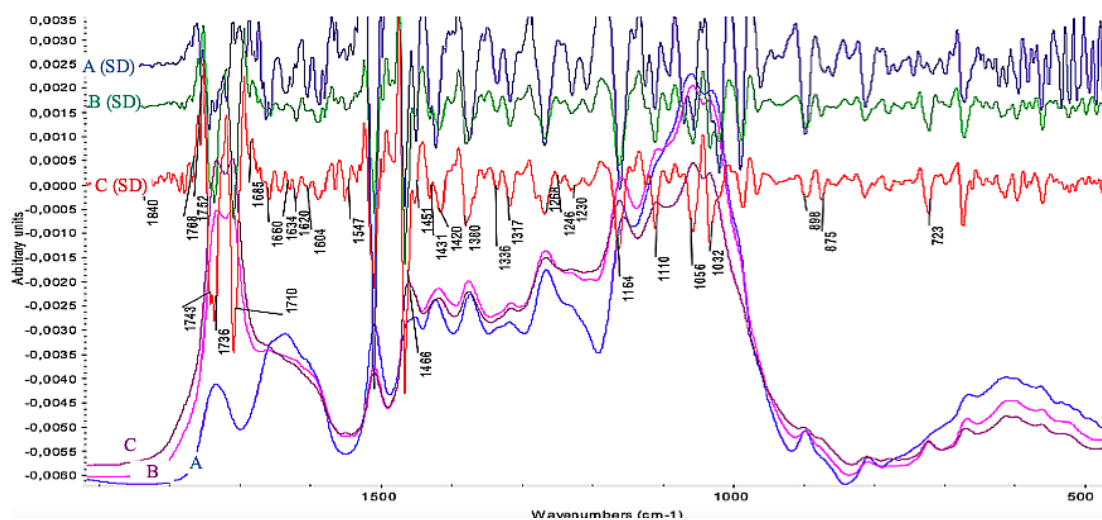


Figura 4.3.17. Spectrele t-FTIR în regiunea spectrală 1800 - 400  $\text{cm}^{-1}$  a probei de referință (A), probei de lemn prelevată din verso icoanei (B), probei de lemn prelevată din verso ramei icoanei (C) (Udrea și colaboratorii, 2023).

Degradarea celulozei și hemicelulozei a fost sugerată, printre altele, de scăderea intensității absorbțiilor corespunzătoare zonelor amorfe ( $1317 \text{ cm}^{-1}$ ), zonelor cristaline ( $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ ) și a legăturilor  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicozidice din fibra celulozică (Udrea și colaboratorii, 2023; Udrea, 2013, pag. 63-73). Foto-oxidarea ligninei a fost indicată de creșterea în intensitate a benzilor grupărilor aromatice situate în jur de 1604, 1519, 1455, 1422, 1264 și  $875 \text{ cm}^{-1}$  și a formării compușilor din clasa carbonililor ( $1700\text{-}1780 \text{ cm}^{-1}$ ) și a chinonelor ( $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ ) (Łojewskaa și colaboratorii, 2005). Degradarea extractivilor a fost recunoscută prin intermediul benzii de la  $1245 \text{ cm}^{-1}$ , marker al acidului 15-hidroxi-7-oxodehidroabietic, bandă reprezentativă a formei cea mai oxidată a rășinei (Udrea și colaboratorii, 2023).



Degradarea suportului lemnos a determinat în spectrele probelor de lemn (spectrul B și C) formarea produșilor de degradare cu caracter acid, produși care au influențat creșterea proprietăților higroscopice ale lemnului, favorizând, alături de factorii ambientali (temperatură și umiditatea) ai locului în care a fost păstrată opera de artă, dezvoltarea proceselor de biodegradare. Un aport deosebit în acest sens l-au avut și extractivii lemnului de conifere, aceștia fiind o sursă bogată de nutrienți pentru agenții biotici ai lemnului (Udrea și colaboratorii, 2023).

Agenții biotici au fost recunoscuți prin identificarea vibrațiilor specifice compușilor biochimici ai celulelor lor, precum amide I și amide II ( $1635$  și  $1540\text{ cm}^{-1}$ ), glicogen ( $1030\text{ cm}^{-1}$  și  $576\text{-}583\text{ cm}^{-1}$ ), compuși fosfatici ( $1080$ ,  $1247$  și  $875\text{ cm}^{-1}$ ) și oxalați ( $1318\text{ cm}^{-1}$ ). Benzile situate între  $3006$  și  $723\text{ cm}^{-1}$ , atribuite izomerizării cis-trans a dublei legături în acizii grași ai trigliceridelor, nefiind prezente în uleiul învechiat (component al liantului și al vernisului), au confirmat prezența celulelor agenților biotici activi (Udrea și colaboratorii, 2023). Mai mult, banda situată la  $1560\text{ cm}^{-1}$  împreună cu intensitatea crescută a benzii amidei II ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ), comparativ cu a amidei I ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), denotă și prezența compușilor proteici de tipul chitinei sau chitosanului. Aceștia au fost asociați prezenței unui atac xilofag (Zotti, Ferroni și Salvini, 2011). Lemnul aferent ramei icoanei, datorită poziției sale marginale în arhitectura icoanei, prezintă procese de degradare de natură chimică și biologică mult mai pronunțate.

Investigația t-FTIR a celor trei probe de pictură analizate a indicat, prin intermediul semnalelor grupării sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), că mineralul utilizat la realizarea grundului a fost pe bază de sulfat de calciu (*gesso*) (Figurile 4.3.18 - 4.3.19). Acesta a fost identificat în toate cele trei stări de hidratare: anhidră ( $1098$ ,  $672$ ,  $614$  și  $595\text{ cm}^{-1}$ ), bassanit ( $3553$ ,  $3605$ ,  $1617$ ,  $1114$ ,  $659$  și  $595\text{ cm}^{-1}$ ) și gips ( $3395$ ,  $3489$ ,  $1686$ ,  $1620$ ,  $1103$ ,  $670$  și  $596\text{ cm}^{-1}$ ) (Udrea și colaboratorii, 2022). Prezența tuturor formelor de hidratare ale sulfatului de calciu, cât și forma benzilor proeminente și ascuțite din regiunile spectrale  $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  și  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (Lane, 2007), sunt un indicator al faptului că, la realizarea grundului, au fost utilizați atât *gesso grosso*, cât și *gesso sottile* (Udrea și colaboratorii, 2023).

Materialele proteice au fost recunoscute după vibrațiile situate la  $1645$ ,  $1552$  și  $1453\text{ cm}^{-1}$  (Udrea și colaboratorii, 2023), pe când cele de natură lipidică au fost sugerate de lipsa

benzii de la  $3009\text{ cm}^{-1}$  (corespunzătoare izomerizării cis–trans), a scăderii în intensitate și creșterii în lărgime a benzilor de la  $724\text{ cm}^{-1}$  (cis-C=C–H),  $990\text{ cm}^{-1}$  și  $3435\text{ cm}^{-1}$  (Balakhnina și colaboratorii, 2011) și de prezența acizilor grași liberi, precum acidul palmitic ( $2956, 2916, 2849, 1695, 1564, 1315, 1299, 1290\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ ) (Poli și colaboratorii, 2021).

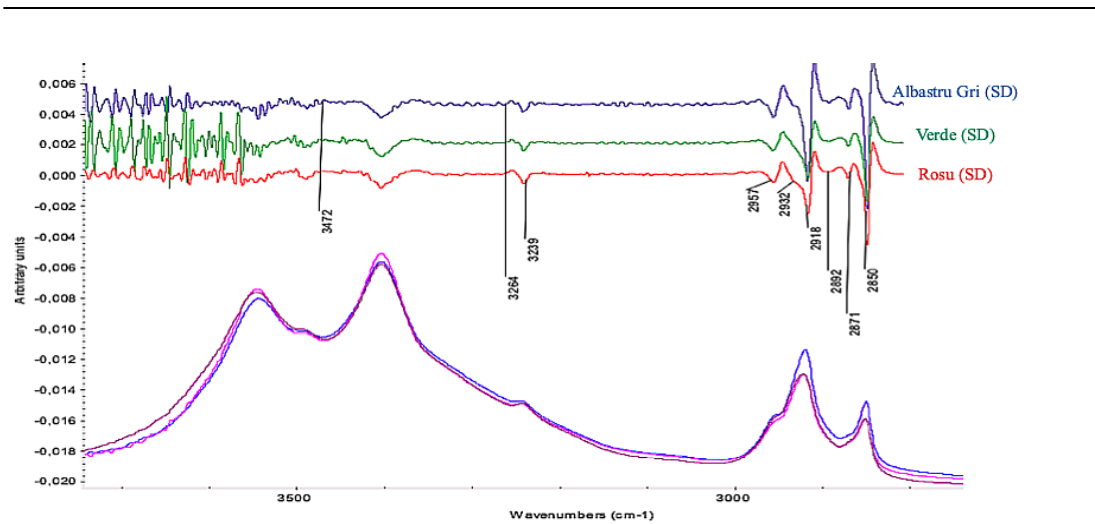


Figura 4.3.18. Spectrele t-FTIR al probelor de pictură de culoare albastru-gri, verde și roșu în regiunea spectrală  $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  (Udrea și colaboratorii, 2023)

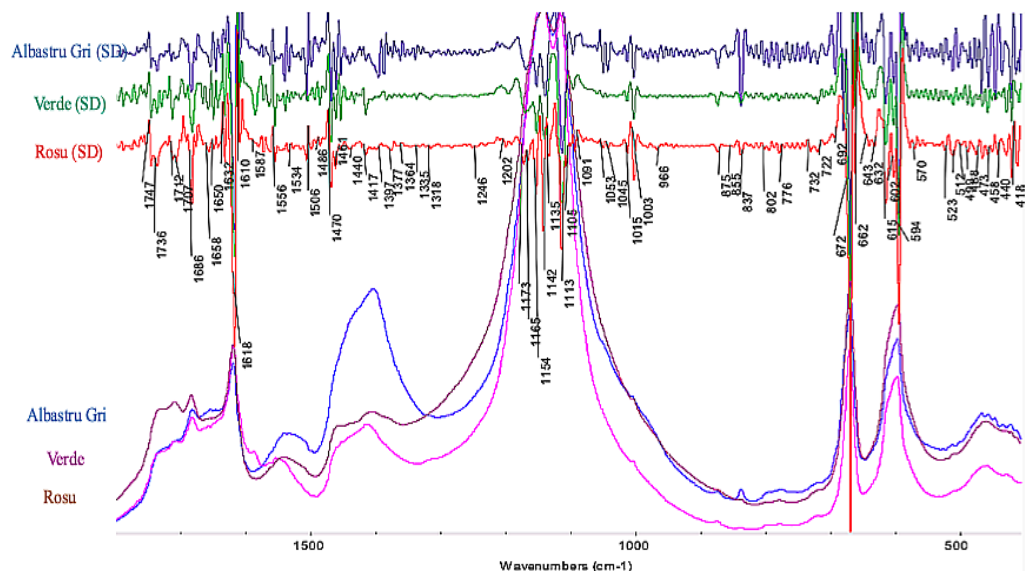


Figura 4.3.19. Detaliu din regiunea spectrală  $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  a spectrelor t-FTIR corespunzătoare probelor de pictură de culoare albastru-gri, verde și roșu (Udrea și colaboratorii, 2023).

Prezența semnalelor materialelor de natură proteică și lipidică confirmă că tehnica artistică utilizată a fost *tempera* sau *tempera grassa*. Este important de precizat că lipidele indică atât prezența gălbenușului de ou cât și a uleiului. Acesta din urmă era utilizat atât în *tempera grassa* cât și ca ingredient principal al vernisului (Udrea și colaboratorii, 2023).

În picturile de culoare roșie, benzile de la 530, 512 și 454  $\text{cm}^{-1}$  au sugerat roșul de plumb, iar cele de la 580-520  $\text{cm}^{-1}$  și 480-420  $\text{cm}^{-1}$ , hematitul. În cazul probei de pictură de culoare albastru-gri, benzile de la 3565, 3533, 1397, 1360, 1044, 855, 838, 776, 680 și 410  $\text{cm}^{-1}$  au confirmat albul de plumb (Udrea și colaboratorii, 2023). Având în vedere atât perioada în care s-a realizat opera de artă analizată, cât și prezența albului de plumb, s-a presupus că pigmentul albastru utilizat a fost albastrul de Prusia timpuriu. Acest tip de pigment, datorită sensibilității sale la factorii de degradare, nu a fost identificat după vibrația specifică grupării cianură, de obicei situată în jur de 2080 - 2090  $\text{cm}^{-1}$ , ci a fost sugerat de prezența produșilor săi de degradare și a aditivilor. Produșii de degradare identificați au fost ferocianura  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ , fericianura  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  și compușii polimorfi ai  $\text{FeOOH}$ . Primii doi compuși au fost recunoscuți prin prisma absorbțiilor IR situate în jur de 2120  $\text{cm}^{-1}$  și 2230  $\text{cm}^{-1}$ , pe când ultimul în jur de 799 și 875  $\text{cm}^{-1}$  (Udrea și colaboratorii, 2023). Aditivii adăugați pigmentului au fost identificați a fi compușii pe bază de aluminiu  $\text{AlO}(\text{OH})$  (1072, 884, 740, 621 și 479  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (759, 652, 630, 617, 554 și 465  $\text{cm}^{-1}$ ), cuarțul (1168, 1087, 1032, 798 și 775  $\text{cm}^{-1}$ ) și calcite după benzile sale caracteristice situate la 1428, 873 și 712  $\text{cm}^{-1}$  (Udrea și colaboratorii, 2023).

Având în vedere complexitatea dificultăților corelate cu identificarea acestui pigment, precum și cu limita de detecție a instrumentului FTIR în cazul pigmentului, pentru a avea o confirmare absolută a prezenței sale, se recomandă continuarea investigației științifice cu metode de analiză complementare (Udrea și colaboratorii, 2023; Polkownic și Buisman, 2020)

Investigația t-FTIR a picturii de culoare verde a evidențiat că pigmentii utilizați au fost malachite (1488, 1384, 1096, 875 și 820  $\text{cm}^{-1}$ ), verdigris (3482, 3374, 3272, 2985, 2935, 1560-1610, 1417 și 1606, 1445 și 692  $\text{cm}^{-1}$ ) și rășinatul de rame (1710, 1695, 1247 și 1198  $\text{cm}^{-1}$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023).

Negrul de oase, pigment utilizat atât la realizarea conturului detaliilor desenelor iconografice, cât și în amestec cu alți pigmenți pentru a obține diverse tonalități ale culorilor,

a fost recunoscut după benzile de la 1087, 1038, 875, 966, 632, 803, 564 și 467  $\text{cm}^{-1}$  specifice fosfatului din hidroxiapatite ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO})_4$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023).

Negrul de oase, pigment utilizat atât la realizarea conturului detaliilor desenelor iconografice, cât și în amestec cu alți pigmenți pentru a obține diverse tonalități ale culorilor, a fost recunoscut după benzile de la 1087, 1038, 875, 966, 632, 803, 564 și 467  $\text{cm}^{-1}$  specifice fosfatului din hidroxiapatite ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO})_4$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023).

În ceea ce privește vernisul, în compoziția acestuia au fost identificați pe lângă uleiul de in și alți ingrediente precum: rășină dipertenică (1469, 1244, 1200, 1020  $\text{cm}^{-1}$ ), ceară de albină (2950, 2919, 1470, 1460, 730 și 720  $\text{cm}^{-1}$ ), șelac (2857, 2937, 2895, 1737, 1710, 1639 și 1247  $\text{cm}^{-1}$ ) (Udrea și colaboratorii, 2023). Intensitatea puternică a benzilor de la 1745 și 1172  $\text{cm}^{-1}$  indică posibilitatea, conform Svečnjak și colaboratorii (2015), ca ceara de albină să fi fost contaminată cu seu de vită.

Prođușii de degradare identificați în cele trei probe de pictură investigate au fost oxalații și săpunurile metalice. Oxalații de calciu monohidrați și bihidrați au fost sugerați după benzile în jur de 1620, 1319-1320 și 775  $\text{cm}^{-1}$  și, respectiv, 1642, ~1330 și 780  $\text{cm}^{-1}$ , pe când oxalații de cupru de benzile de la 1660, 1365, 1320 și 820-825  $\text{cm}^{-1}$  (Higgitt și White, 2005).

În cazul ultimilor compuși, este important a fi cunoscut că aceștia pot fi prezenți în pictură, nu doar ca produși de degradare în urma reacției acidului oxalic cu cationii pigmenților pe bază de cupru, ci și ca produși secundari aferenți procesului de preparare al verdigrisului în perioada medievală unde, ca și ingrediente principale, se foloseau cupru, miere și oțet (Buse, Otero și Melo, 2019). Mai mult, există posibilitatea ca aceștia să fi fost introduși în pictură în mod intenționat ca și pigmenți (Pharr și Griffiths, 1997). În privința săpunurilor metalice, benzile la 1585 și a 1417  $\text{cm}^{-1}$  au sugerat săpunurile pe baza de cupru (Salvadò și colaboratorii, 2005), iar cele de la 1510, 1420 și 1461  $\text{cm}^{-1}$  săpunurile pe bază de plumb. Alte tipuri de săpunuri au fost cele pe bază de fier (1530, 1467 și 1444  $\text{cm}^{-1}$ ) și cele pe bază de calciu (1579 - 1540  $\text{cm}^{-1}$ , 1469 - 1434  $\text{cm}^{-1}$  și 1418  $\text{cm}^{-1}$ ) (Udrea și colaboratorii, 2022).

#### **4.3.4. Concluzii**

Rezultatele investigației au evidențiat că lemnul din care este confecționat suportul icoanei aparține speciei coniferelor. Stratul de grund al icoanei a fost realizat cu sulfat de calciu (în

diverse forme de hidratare și granulometrie) și clei de origine animală. Stronțitul este prezent în toate probele de pictură. Aurul, utilizat în pictură sub formă de foiță metalică și pigment, este de calitate superioară. Foița metalică a fost aplicată pe un strat de *bolo* roșu, probabil, îmbunătățit cu roșu de plumb (Udrea și colaboratorii, 2023). Pigmenții identificați - roșu de plumb, cinabru/vermilion, hematite, alb de plumb, albastru de Prusia timpuriu, malachit, verdigris, rășinat de rame, pigmenți de pământ, negru de fum și goetite – au fost aplicați în pictura cu tempera *grassa*. Vernisul icoanei este compus din ulei de in, rășine conifere, șelac și ceară de albine (Udrea și colaboratorii, 2022). Materialele din pictură prezintă diverse stări de degradare. Degradarea de tip chimic și cea de tip biologic a afectat mult mai intens lemnul din rama suportului comparativ cu cea a blatului, iar zonele de pictură de culoare verde și albastră au suferit o schimbare cromatică spre tonalități mai închise. Producții de degradare ai picturii prezenți în cantitate mai însemnată au fost săpunurile metalice și oxalații.

### **Acknowledgement**

Figurile 4.3.4, 4.3.5, 4.3.8, 4.3.12, 4,3.14 au fost retipărite din articolul Udrea, I., Maruțoiu, C., Nemeș, O. F., Bratu, I., Nemeș, D., Toader, D., *Spectroscopic analysis of the Romanian icon "The Entry of the Lord into Jerusalem" by Grigore Ranite, Analytical Letters, 2023, 56:2, 312-330*, Drept de autor © [2023], cu acordul Informa UK Limited - Taylor & Taylor & Francis Group, <http://www.tandfonline.com>

## 4.4 Investigația XRF a materialelor componente ale picturii murale a bisericii de lemn din satul Someșul Rece, județul Cluj

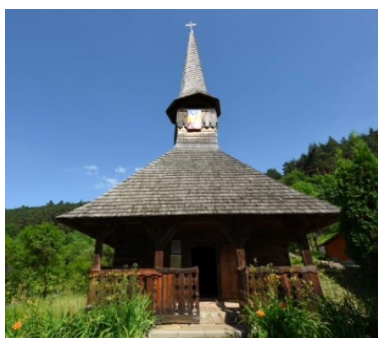


Figura 4.4.1. Biserica de lemn din Someșul Rece (vedere frontală)



Figura 4.4.3. Pictura murală de pe bolta absidei



Figura 4.4.4. Detaliu al picturii murale din altar (medalion) unde s-a efectuat, în parte, investigația XRF

### 4.4.1. Introducere

Biserica poartă hramul „Pogorarea Sfântului Duh” și, conform inscripției de la intrare, a fost edificată în anul 1763. Pictura murală din interiorul bisericii, a cărei stare de conservare este precară, a fost realizată în 1768, după cum atestă inscripția scrisă în vechea limbă românească (alfabet chirilic) de pe peretele altarului. Biserica a suferit de-a lungul timpului diverse tipuri de intervenții de restaurare.

### 4.4.2. Experimental methods

X-ray fluorescence (XRF) was used as a non-invasive diagnostic method to investigate the pigments in the mural painting. The portable Bruker spectrometer (S1 Titan) used in this study is the same as in previous cases.

### 4.4.3. Rezultatele și discuții

Investigația științifică XRF a demonstrat că o mare parte dintre materialele identificate în pictura murală sunt corespunzătoare perioadei în care aceasta a fost realizată. Din analiza comparativă a tuturor datelor spectrelor XRF (reprezentate în Tabelul 4.4) s-a notat că stronțitul (Sr) și calciul (Ca) sunt prezente în toate spectrele zonelor de pictură analizată. Fierul

(Fe) este un alt element chimic prezent în toate spectrele XRF, cu excepția zonei de culoare albă.

În urma investigației s-a dedus că pigmentii albi utilizați în pictură sunt pe bază de carbonat de plumb (alb de plumb) și de carbonat de calciu (precum calcite).

Tabelul 4.4.

Rezumat al compoziției chimice elementare în diverse zone cromatice ale picturii murale din altar, iconostas, naos și pronaos.

<b>Culoare</b>				
<b>pictura</b>	<b>Altar</b>	<b>Iconostas</b>	<b>Naos</b>	<b>Pronaos</b>
Alb	1452 – Ca, Şi.			
Alb (piele)	roz1457- Pb, Ca, Fe, Sr.			1324 - Ca, Fe, Hg, Sr. 1303 - Ca, Fe, Sr. 1310 - Ca, Fe, Pb, Sr.
	1361- Hg, Ca, Fe, Sr.	1338 – Pb, Ca, Fe, Sr.	1332 – Ca, Fe, Hg, Pb, Sr.	1318 - Ca, Fe, Sr.
	1455 - Hg, Ca, Fe, Sr.	1341 – Pb, Fe, Ca, Sr.		1314 – Ca, Fe, Sr
Roşu	1450 – Ca, Pb, Fe, Sr.	1340 – Pb, Fe, Ca, Sr.		1315 – Ca, Fe, Hg, Pb, Sr.
	1451 – Pb, Ca, Fe, Sr.			1320 – Ca, Fe, Hg, Pb, Sr. 1319 – Ca, Fe, Hg, Sr. 1306 – Ca, Fe, As, Sr. 1300 – Ca, Fe, Hg, Pb, Sr.
Albas- tru	1454 – Pb, Ca, Fe, Sr.	1343 - Ca, Fe, Sr. 1344 - As, Ca, Fe, Sr.	1333 – Ca, Fe, Pb, Sr.	1307 – Ca, Fe, As, Sr.
	1453 - As, Ca, Fe, Sr.	1348 - Ca, Fe, Pb, Sr.	1337 - Ca, Fe, Pb, Sr	1313 – Ca, Fe, As, Sr.
Verde	1433 – As, Ca, Fe, Sr. 1365 – As, Ca, Fe, Sr.	1349 - Ca, Fe, Cu, Pb, Sr.	1334 – Ca, Fe, Cu, Pb, Sr.	1321 – Ca, Fe, As, Sr.
	1458 - As, Ca, Fe, Sr.			1312 – Ca, Fe, As, Sr.
Galben	1456 - As, Ca, Fe, Sr. 1364 – As, Ca, Fe, Sr.	1342 - Cu, Pb, Ca, Fe, Sr.		1309 – Ca, Fe, As, Sr. 1311 – Ca, Fe, Pb, Sr. 1305 – Ca, Fe, As, Sr.
Maro				1304 – Ca, Fe, Sr.
Negru		1347 – Ca, Fe, Pb, Sr.		1302 – Ca, Fe, Sr.

Pigmenții roșii utilizați în realizarea zonelor de pictură de culoare roșie au fost hematitul, roșul de plumb, cinabru/vermilion, realgar și, probabil, lepidocrocit ( $\gamma$ -Fe(OH)O). Cinabru/vermilionul nu a fost utilizat pur, ci în amestec cu hematitul și roșul de plumb.

Hematitul a fost utilizat singur exclusiv în realizarea ornamentelor de culoare roșie (spectrul XRF 1314 și 1318), în timp ce, în pictarea detaliilor iconografice de o anumită valență simbolică, a fost identificat alături de cinabru/vermilion și roșul de plumb. Pigmenții pe bază de arsenic și mercur ar putea fi de proveniență transilvăneană.

Investigarea zonei de pictură de culoare albastră a evidențiat faptul ca aceasta a fost obținută utilizând albastru de Prusia. Acest pigment s-a folosit în amestec cu albul de plumb în zona altarului și a naosului (spectrele XRF 1454 și 1333), iar în zona iconostasului și a pronaosului cu calcite (spectrele XRF 1344, 1307 și 1343). Prezența arsenicului în spectrul XRF 1343 poate rezulta atât din produșii de degradare ai pigmenților pe bază de arsenic, utilizați în pictură în zonele adiacente celor de culoare albastră (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022), cât și din impuritățile pigmenților de fier (Cruells și Roca, 2012). Totuși, nu este exclusă nici posibilitatea utilizării altor tipuri de pigmenți albaștri (descriși în capitolul 2 al tezei), motiv pentru care se recomandă aprofundarea investigațiilor diagnostice asupra zonelor de pictură de culoare albastră.

Culoarea verde din zona altarului și a pronaosului a sugerat, prin intermediul elementelor chimice arsenic și fier, utilizarea unui pigment verde de pământ contaminat cu arsenic sau utilizarea unui amestec de pigment galben (orpiment) cu albastru de Prusia sau goetit (tehnica *vergaut*). În zona iconostasului și a naosului au fost identificate două compoziții chimice distincte, compuse din Ca, Fe, Pb, Sr (spectrele XRF 1348 și 1337), respectiv, Ca, Fe, Cu, Pb, Sr (spectrele XRF 1349 și 1334). Prezența cuprului a sugerat pigmenții pe bază de cupru. Fierul poate fi asociat cu pigmenții de pământ, pe când plumbul, așa cum a fost descris precedent, poate avea mai multe surse de proveniență.

Investigația picturii de culoare galbenă a relevat că, compoziția chimică elementară a celor patru zone investigate (altar, pronaos, iconostas, naos) este redată de elemente chimice diverse. Pictura galbenă a altarului și a pronaosului a fost realizată prin aplicarea unui amestec de orpiment și ocru galben sau prin utilizarea unui ocru galben contaminat cu arsenic (Cruells și Roca, 2012). În zona pronaosului, plumbul și fierul au evidențiat utilizarea în amestec a unuia dintre pigmenții pe bază de plumb (alb de plumb, massicot, letarga) cu ocru galben. În iconostas, compoziția chimică elementară a zonelor de pictură galbenă este reprezentată de



cupru (Cu), plumb (Pb) și fier (Fe). Materialele care, probabil, au fost utilizate în realizarea acestuia, pot fi pigmentul calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) sau, conform publicației lui Salem (2017), un colorant sintetic (complex azo-azometin/cupru) (Figura 4.4.10).

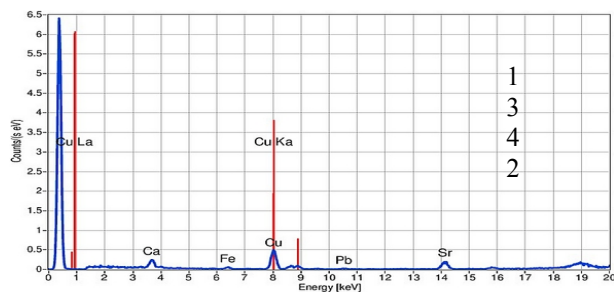


Figura 4.4.10  
Spectrul XRF 1342 al zonei de pictura de culoare galbena (aura) din iconostas

Zăcămintele de calcopirite se găsesc pe teritoriul României, însă în literatura de specialitate nu s-au identificat informații cu referire la utilizarea acestui pigment în pictură la nivel național. La nivel european, doar recent, Nascimento Campos și colaboratorii săi (2023) au identificat acest pigment într-o pictură realizată de Léon Pallière (1787 – 1820).

Rezultatele investigațiilor XRF ale picturii de culoare maro au sugerat utilizarea pigmentilor ocră, precum goetitul sau/și jarositul. Pigmenții utilizați în pictura de culoare neagră au fost, posibil, pe bază de fier (magnetit sau maghemit) și negru de carbon.

#### 4.4.3.4. Concluzii

Investigațiile științifice au arătat că o mare parte dintre pigmenții identificați în pictura murală sunt în concordanță atât cu perioada realizării acestuia, cât și cu tehnica artistică abordată (pictura *a secco*). Pe baza celor descrise mai sus, se poate concluziona că tehnica XRF este foarte prețioasă în obținerea de informații importante despre o mare parte dintre pigmenții picturilor din secolul al XVIII-lea. În cazul pigmenților de culoare galbenă, albastră și verde se impune ca în viitor rezultatele investigației XRF prezentate mai sus, să fie integrate și cu alte metode de diagnosticare. Pe lângă identificarea pigmenților, XRF-ul a evidențiat și posibila prezență a procesului de migrație al produșilor de degradare al pigmenților pe bază de arsenic. Prezența lor în zone diferite față de poziționarea inițială a pigmentului, impune abordarea unor măsuri de prevenție a sănătății muncii, cât și stabilirea unei corecte metodologii de curățare a picturii (Udrea, Măruțoiu și Nemeș 2022).

## Capitolul 5. Concluzii finale

Rezultatele investigației fac din această lucrare, care reprezintă un punct de convergență al domeniului chimiei cu domeniul conservării și restaurării operelor de artă, o importantă sursă de informație care ajută la identificarea și caracterizarea materialelor aparținând unora dintre operele de artă la care au contribuit doi dintre cei mai importanți iconografi ai secolului al XVIII-lea, Dumitru Ispas și Grigore Ranite. Dumitru Ispas, a fost un pictor activ în zona Clujului și a Sălajului, pe când operele de artă ale lui Grigore Ranite se găsesc atât în Transilvania, cât și în zona Olteniei și Banatului.

Concluziile și recomandările detaliate corespunzătoare investigației științifice a fiecărei opere de artă au fost prezentate în capitolele 4.1- 4.4. Aici vor fi rezumate concluziile generale.

Pictura operelor de artă investigate a avut ca și suport lemnul. Materialele utilizate în realizarea straturilor de grund au fost *gesso grosso*, *gesso sottile* și cleiul de origine animală. Straturile de pictură au fost aplicate pe grundul uscat (tehnica *a secco*), iar ca liant a fost utilizat *tempera grassa*.

Dumitru Ispas, zugravul-iconograf al picturilor murale aparținând bisericilor de lemn de la Agârbiciu și Straja a utilizat următorii pigmenți: hematit, roșu de plumb, cinabru, realgar, orpiment, calcite, alb de plumb, goetit, albastru de Prusia timpuriu, negru de oase, magnetite, malachit și verde Scheele târziu sau verde emerald timpuriu. Amestecul orpimentului cu calcite și al albastrului de Prusia timpuriu cu calcite a fost identificat a fi ca și un amestec de pigmenți caracteristic pictorului. Aspecte precum, prezența combinației de pigmenți, astfel cum am arătat; existența unui vernis protector pe peretele orientat spre sud, în zona de culoare roșie a picturii murale de la Straja, au evidențiat că zugravul-iconograf cunoștea proprietățile pigmenților, compatibilitatea dintre aceștia, dar și comportamentul acestora în prezența factorilor mediului înconjurător.

Mult mai complexă s-a demonstrat a fi compoziția picturii murale a bisericii de lemn de la Someșul Rece unde pictura de aceeași culoare a zonelor investigate (altar, iconostas, naos și pronaos) a fost realizată cu ajutorul a diferiți pigmenți. De exemplu, în pictura de

culoare verde a altarului și a pronaosului, s-a utilizat pigmentul verde de pământ și pigmentul (sau pigmentii) pe bază de cupru, pe când în pictura din altar și pronaos, culoarea verde a fost obținută în urma amestecului orpimentului cu albastrul de Prusia sau prin utilizarea unui pigment verde de pământ contaminat cu arsenic. Contaminarea în cauză poate fi corelată atât cu originea sa naturală, cât și cu degradarea pigmentilor pe bază de arsenic din pictură și a migrării produșilor lor de degradare sub influența moleculelor de apă, în stratigrafia acesteia. De altfel, cu caracter specific este și cazul picturii de culoare galbenă, unele zone au fost realizate cu orpiment și ocru galben, iar altele, probabil, cu calcopirite sau colorant sintetic (azotim/cupru). Acestea din urmă nu au mai fost identificate, conform literaturii de specialitate, în operele de artă transilvăneană. Alți pigmenți evidențiați în urma cercetării au fost hematitul (și, probabil, lepidocrocitul), roșul de plumb, cinabru/vermilionul, realgarul și albastrul de Prusia. Ultimul pigment - albastru de Prusia - a fost utilizat în amestec cu albul de plumb în zona altarului, iar în zona iconostasului și a pronaosului, amestecul s-a realizat cu calcite.

În cazul icoanei lui Grigore Ranite, investigația științifică a lemnului din suportul acesteia a permis identificarea atât a esenței lemnului, cât și a stării de conservare a principalilor componenți chimici ai fibrei celulozice. Lemnul din partea exterioară a suportului (rama) a fost evaluat, starea de conservare fiind mult inferioară zonei centrale a suportului. Pigmenții utilizați de către pictor au fost roșul de plumb, cinabru/vermilion, alb de plumb, albastru de Prusia timpuriu, malachit, verdigris, rășinat de rame, pigmenți de pământ, negru de oase și diverse ocre (hematit, goetit, magnetit). Un alt material utilizat a fost foița de aur. Varietatea ingredientelor vernisului (ulei de in, ceară de albină, selac, colofonia, sandarac, rășină coniferă) și a produșilor de degradare ai materialelor picturii confirmă originalitatea icoanei.

Tehnicile de diagnostic utilizate în mod complementar s-au dovedit a fi utile în identificarea și caracterizarea materialelor operelor de artă. XRF s-a dovedit a fi o metodă foarte utilă, atât prin timpul rapid de execuție cât și datorită caracterului neinvaziv al tehnicii. Tehnica XRF a ajutat la identificarea compoziției chimice elementară a picturii în mai multe zone reprezentative ale acesteia. Stronțitul, în zonele de pictură investigate cu XRF-ul, poate

confirma originalitatea materialelor, pe când prezența bariului a fost esențială, în cazul picturii de culoare verde a pronaosului bisericii de la Agârbiciu, pentru identificarea pigmentului verde Scheele târziu sau verdelui emerald timpuriu.

Tehnica r-FTIR s-a dovedit a fi extrem de utilă în identificarea rapidă a mineralelor grundului, a unor pigmenți, a tipului de tempera și a tehnicilor artistice abordate în realizarea operelor de artă ce au constituit obiectul investigației. Tehnica t-FTIR a prezentat importanță, nu doar în identificarea și caracterizarea materialelor de natură organică și anorganică ale picturii operelor de artă investigate, ci și a aditivilor și produșilor de degradare ai picturii. Identificarea acestora a permis recunoașterea albastrului de Prusia timpuriu. În identificarea acestui pigment, compoziția chimică elementară obținută prin investigația XRF a avut un aport important. În cazul sulfurii de mercur, cuarțul a indicat utilizarea cinabruului în pictura murală a bisericii de lemn de la Agârbiciu. Tot în aceeași pictură murală, prezența compușilor carbonatici (aragonit, calcit și dawsonit), alături de realgar, a sugerat că aceste materiale pot proveni din partea de est a bazinului Transilvaniei.

O altă categorie de pigmenți a căror prezență a fost confirmată prin intermediul produșilor de degradare, identificați prin intermediul t-FTIR-ului, au fost cei pe bază de sulfură de arsenic. Identificarea produșilor de degradare ai pigmenților arsenici este de o însemnătate importantă, deoarece aceștia sunt mult mai toxici decât pigmenții înșiși. O prezentare succintă a tipului de compuși arsenici și al comportamentului lor în pictură a fost descrisă succint în articolul (Udrea, Măruțoiu și Nemeș, 2022).

FTIR a fost utilizată în mod complementar cu GC-MS în vederea identificării tipului de liant de natură lipidică utilizat în pictura murală de la Agârbiciu. Prin intermediul acestei tehnici cromatografice s-a identificat tipul de ulei (ulei de in) utilizat în tempera *grassa* și s-a confirmat prezența gălbenușului de ou. Tot în investigarea materialelor bisericii de la Agârbiciu a fost utilizată tehnica termică DSC pentru evaluarea stării de conservare a pânzei utilizată ca și material între suportul de lemn și grundul picturii murale.

Cunoașterea aspectelor descrise în această teză prezintă o deosebită importanță atât pentru datarea și autentificarea operelor de artă investigate, cât și în planificarea viitoarelor metode de diagnostic, de restaurare și de conservare a operelor de artă, dar și cu privire la

măsurile de protecție a muncii și sănătate a personalului implicat în domeniul de cercetare și/sau conservare a patrimoniului cultural.

### **Bibliografie selectivă**

- Appolonia, L., Volpin, S. *Le analisi di laboratorio applicate ai beni culturali*, Editura il Prato, Padova, 1999.
- Attila, T. Contributions on the mineralogy of the corund carbonate deposit, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Geologia*. XLVII. 2002, 1, 149-159.
- Balakhnina, I. A., Brandt, N. N., Kimberg, Ya. S., Rebrikova, N. L., Chikishev, A. Y., Variation in the IR spectra of yellow ochre due to mixing with binding medium and drying, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2011, 78, 183–188.
- Bell, J., Nel, P., Stuart, B., Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections: evaluation, optimization, and application of portable FTIR (ATR and external reflectance) spectroscopy to three-dimensional polymer-based objects, *Heritage Science*, 7, 95, 2019
- Bezur, A., Lee, L., Loubser, M., Trentelman, K., *Handheld XRF in cultural heritage, a practical workbook for conservators*, J. Paul Getty Trust and Yale University, 2020.
- Bratu, I., Măruțoiu, C., Nemeș, D., Toader, D., Nemeș, O. F., Suci, R. C., Characterization of the paint from “The Lord’s Transfiguration” icon by Grigore Ranite, *Analytical Letters*, 2020, 54 (1-2), 204-211.
- Bratu, I., Monk Siluan, Marutoiu, C., Kacso, I., Garabagiu, S., Marutoiu, V. C., Tanaselia, C., Popescu, D., Postolache, D. L., Pop, D., Science applied for the investigation of imperial gate from eighteenth-century wooden church of Nicula monastery, *Hindawi Journal of Spectroscopy*, Volum 2017, Article ID 6167856, 7 pages.
- Brooker, M. H., Sunder, S., Taylor, P., Lopata, V. J., Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead (II) carbonates, *Canadian Journal of Chemistry*, 1983, 61, 494-502.

- Buse, J., Otero, V., Melo, M. J., New insights into synthetic copper greens: the search for specific signatures by Raman and Infrared Spectroscopy for their characterization in medieval artworks, *Heritage*, 2019, 2, 1614–1629.
- Calvini, P., Gorrossini, A., FTIR-deconvolution spectra of paper documents, *Restaurator* 2002, 23(1), 48-66.
- Campos, do M. N., Granato, A., Middea, F., Vasques, O. D. S. G., Gomes, M. F., Multitechniques characterization of pigments used in paintings by Léon Palliére, *Microscopy and Microanalysis*, 2023, Ozad062.
- Centeno, S. A., Guzman, M. I., Yamazaki-Kleps, A., della Vedova, C. O., Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binder media, *Journal of the American Institute for Conservation*, 2004, 43, 139-150.
- Ceroni, M., Elia, G., *Diagnostica per i beni culturali. Tecnologia e metodologia applicata alla diagnosi e studio delle opere d'arta*, Alinea editrice s.r.l. – Firenze, 2008.
- Čiuladienė, A., Luckutė, A., Kiuberis, J., Kareiva, A., Investigation of the chemical composition of red pigments and binding media, *Chemija*, 2018, Vol. 29 (4), 243–256.
- Coccatto, A., Moens, L., Vandenabeele, P., On the stability of medieval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments, *Heritage Science*, 2017, 5, 12.
- Cruells, M., Roca, A., Jarosites: formation, structure, reactivity and environmental, *Metals* 2012, 12, 802.
- Dalle, S., Snoeck, C., Sengeløv, A., Salesse, K., Hlad, M., Annaert, R., Boonants, T., Boudin, M., Capuzzo, G., Gerritzen, C., Goderis, S., Charlotte, S., Stamataki, E., Vercauteren, M., Veselka, B., Warmenbol, E., De Mulder, G., Strontium isotopes and concentrations in cremated bones suggest an increased salt consumption in Gallo-Roman diet, *International Journal of Scientific Reports*, 2022, 12, 9280. 10.1038/s41598-022-12880-4.
- Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, L.M., *Infrared microspectroscopy in the analysis of cultural artifacts*, in *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*. Humecki, H.J. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1995.

- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *The Pigment Compendium. A dictionary of historical pigments.* Elsevier, 2004
- Fabbi Reno, P. Brent, Nevada June, *The occurrence of barium and strontium in typical Nevada gypsum.* 1965, A thesis submitted to the faculty of the University of Nevada in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science
- Familia Romana – Revista trimestriala de cultura si credinta romaneasca, 2009, An 10, nr. 2-3 (33-34). Editori: Biblioteca Judeteana "Petre Dulfu" Baia Mare si Asociatia Culturală "Familia română" – Biserici de lemn din Maramures - Baia Mare. Consultat in data de 10.01.2023: [https://www.bibliotecamm.ro/familia\\_romana/fr\\_2009\\_2-3.pdf](https://www.bibliotecamm.ro/familia_romana/fr_2009_2-3.pdf)
- Feller, R. L., *Artists' Pigments: A Handbook of their history and characteristics*, 1986, Vol. 1, Cambridge University Press: Cambridge, UK
- Florenskij, P., *Iconostasis*, Trans. Sheehan, D., Andrejev, O., Crestwood: New York, NY, 1996.
- Franceschi, E., Locardi, F., *Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?* *Journal of Cultural Heritage*, 2013, 15, 522–527.
- Gliozzo, E., Ionescu, C. *Pigments - Lead-based whites, reds, yellows, and oranges and their alteration phases*, *Archaeological and Anthropological Science*, 2022, 14, 17.
- Grandjean F., L. Samain, L. Long, G.J., *Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments*, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 18018-18044
- Grygar, T., Hradilová, J., Hradil, D., Bezdička, P., Bakardjieva, S., *Analysis of Earthy Pigments in Grounds of Baroque Paintings.* *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375, 1154-1160.
- Hans, H. A., Paul, F. K., *Infrared Absorption Frequency Trends for Anhydrous Normal Carbonates.* *American Mineralogist*, 1963, 48 (1-2), 124-137.
- Henderson, J. E., Helwig, K., Read, S., Rosendahl, S. M., *Infrared Chemical Mapping of Degradation Products in Cross-Sections from Paintings and Painted Objects.* *Heritage Science*, 2019, 7, 71
- Higgitt, C., White, R., *Analyses of Paint Media: New Studies of Italian Paintings of the Fifteenth and Sixteenth Centuries*, *Bulletin National Gallery*, 2005, 26, 88-97.
- Ishii, T., Shimizu, K., *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker. Inc.: Basel, Switzerland, 2001.

- Janssens, K., Alfeld, M., Van der Snickt, G., De Nolf, W., Vanmeert, F., Radepon, M., Monico, L., Dik, J., Cotte, M., Falkenberg, G., Miliani, G., Brunetti, B. G., The use of synchrotron radiation for the characterization of artists' pigments and paintings, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2013, 6, 399-425.
- Kendix E. L., Prati S., Joseph E., Sciutto G., Mazzeo R., ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394:1023–1032
- Keune, K., Mass, J., Mehta, A., Church, J., Meirer, F., Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues, *Heritage Science*, 2016, 4, 10.
- Kristály, F., Szakáll, S., Bonazzi, P., Bindi, L., Papuc, A., Neogene volcanism related arsenic sulphide paragenesis from Lazaresti and Bodoc (Ciomadu area, Harghita MTS., and Covasna). *Romanian Journal Mineral Deposits*, 2006, 82, Mineral Deposits and Environment, 20-23 September 2006, ALBAC, ROMANIA.
- Lane, M. D., Mid-infrared emission spectroscopy of sulphate and sulphate-bearing minerals. *American Mineralogist*, 2007, 92, 1-18.
- Larsen, R., Coluzzi, N., Cosentino, A., Free XRF spectroscopy database of pigments checker. *International Journal of Conservation Science*, 2016, 7 (3), 659-668.
- Łojewskaa, J., Miśkowieca, P., Łojewska, T., Proniewicz, L. M., Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 512-520.
- Łucejko, J. J., Modugno, F., Ribechini, E., Tamburini, D., Colombini, M. P. Analytical instrumental techniques to study archaeological wood degradation, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, 50 (7), 584-625.
- Manasse, A., Mellini, M., Iron (hydr)oxide nanocrystals in raw and burnt sienna pigments, *European Journal of Mineralogy*, 2006, 18 (6), 845-853.
- Marutoiu, C., Bratu, I., Nemes, O. F., Nemes, D., Neamtu, C., Moldovan, Z., Tia, T., Udrea, I., Tigae, C. Scientific investigation of the paintings from the Agarbiciu (Cluj county) wooden church. *Journal of Minerals and Materials, Characterization and Engineering*, 2020, 8, 177- 196.



- Marutoiu, C., Bratu, I., Buta, M., Nemes, O. F., Siluan, S., Tanaselia, C., Simionescu, A., Multidisciplinary investigations of a double sided wooden icon from Nicula monastery, Romania. *Revista de Chimie*, 2019, 70, 2747-2752.
- Marutoiu, C., Bratu, I., Budu, A. M., Santa, G., Marutoiu, O. F., Neamțu, C., Tanaselia, C., Kacso, I., Sandu, I., Evaluation of conservation state by analysis of Imperial Gates' constituent materials belonging to an Aschileu Mic wooden church, Cluj County, *Revista de Chimie* 2015, 66, 992-996.
- Marutoiu, C., Bratu, I., Trifa, A., Boti, M., Marutoiu, V. C., FTIR Analysis of painting materials from the church Saint Paraschiva of Poenile Izei, Maramures, Romania, *International Journal of Conservation Science*, 2011, 2 (1), 29-35.
- Marutoiu, C., Trofin, M., Bratu, I., Postolache, D., Kacso, I., Tanaselia, C., Sandu, I. Evaluation of the conservation state of a wooden icon, St Nicholas, from Transilvania (XIXth Century), *Revista de Chimie*, 2016, 67 (5), 916-919.
- Mazzeo, R., Prati, S., Quaranta, M., Joseph, E., Kendix, E., Galeotti, M., Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment–binder interaction in reconstructed paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392(1), 65-76.
- Mecklenburg, M. F., Tumosa, C. S., Edward, E. P., The influence of pigments and ion migration on the durability of drying oil and alkyd paints. *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*. 2012, (3), 60-67, Site visited on 14.06.2022. <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/20490/12.Mecklenburg.SCMC3.Mecklenburg.Web.pdf?sequence=1&isAllowed=y> .
- Melchiorre Di Crescenzo, M., Zendri, E., Rosi, F., Costanza, M., A preliminary FTIR-based exploration of the surface phase processes in contemporary mural paintings, *e-Preservation Science*, 2013, 10, 10-18.
- Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43 (6), 728- 738.
- Miliani, C., Rosi, F., Daveri, A., Brunetti, B. G., Reflection spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Applied Physics. A*, 2012, 106, 295-307.

- Monico, L., Rosi, F., Miliani, C., Daveri, A., Brunetti, B. G. Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2013, 116, 270-280.
- Murcia-Mascar, R. C., Ferrero, S., Villaverde, J., Lopez, V. E., Domingo, E., Martinez, I. R., Guillem, P. M., Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art, *X-Ray Spectrometry*, 2010, 39, 243-250.
- Neamțu, C., Bratu, I., Măruțoiu, C., Măruțoiu, V. C., Nemeș, O. F., Comes, R., Bodi, S., Buna, Z., Popescu, D., Component Materials, 3D Digital restoration and documentation of the imperial gates from the wooden church of Voivodeni. Sălaj County, Romania, *Applied Sciences*, 2021, 11, 3422
- Nemes, O. F., Bratu, I., Marutoiu, C., Kacso, I., Miclaus, O., Mihali, D., Nica-Badea, D., Spectroscopy investigation of triptych icon from the Borsa Church. Maramures County. *Revista de Chimie*, 2018, 69, 76-79.
- Nemes, D., Marutoiu, C., Bratu, I., Neamșu, C., Kacso, I., Nemes, O. F., Udrea, I. Characterization of the paint used by Dumitru Ispas in the wooden Straja church, Cluj County, Romania, *Analytical Letters*, 2021, 54:1-2, 255-264.
- Pharr, C. M., Griffiths, P.R., Infrared spectroelectrochemical analysis of adsorbed hexacyanoferrate species formed during potential cycling in the ferrocyanide/ferricyanide redox couple. *Analytical Chemistry*, 1997, 69 (22), 4673-4679.
- Poli, T., Chiantore, O., Diana, E., Piccirillo, A. Drying oil and natural varnishes in paintings: a competition in the metal soap formation, *Coatings*, 2021, 11, 171.
- Polkownic, C., Buisman, I., Prussian blue: Limitations associated with the analysis of early synthetic pigments and their extenders. In *Bulletin 8*, Cambridgeshire, UK: Hamilton Kerr Institute, 2020.
- Pozo-Antonio, J. S., Barral, D., Herrera, A., Elert, K., Rivas, T., Cardell, C., Effect of tempera paint composition on their superficial physical properties-application of interferometric profilometry and hyperspectral imaging techniques, *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117, 56–68.

- Radepon, M., de Nolf, W., Janssens, K., Van der Snickt, G., Coquinot, Y., Klaassen, L., Cotte, M., The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products corderoite ( $\alpha$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), kenhsuite ( $\gamma$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), and calomel (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in historical paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26 (5), 958-959.
- Rosi, F., Miliani, C., Clementi, C., Kahrim, K., Presciutti, F., Vagnini, M., Manuali, V., Daveri, A., Cartechini, L., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques, *Applied Physics*, 2010, 613–624.
- Roy, A., *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*, 1993, Vol. 2, National Gallery of Art: Washington, DC, USA
- Saikia, B. J. Spectroscopic estimation of geometrical structure elucidation in natural SiO<sub>2</sub> crystal. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2014, 2 (2), 28–33.
- Salem, Z., Synthesis and study of an azo-azomethine dyes with N, O donor set of atoms and their Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes, *Chemistry and Materials Research*, 2017, 9 (3), 10– 16.
- Salvadò, N., Butí, S., Tobin, M. J., Pantos, E., John, A., Prag, N. W., Pradell, T. Advantages of the use of SR-FT-IR Microspectroscopy: Applications to cultural heritage, *Analytical Chemistry*, 2005, 77, 3444–3451.
- Serendan, C., Hradil, D., Hradilová, J., Cannataci, J., Early Renaissance altarpieces in Transylvania: materials and technological characteristics. In Saunders, D., Spring, M., Meek, A. (Eds.), *The Renaissance workshop: the materials and techniques of Renaissance Art*, Archetype Publications Ltd: London, 2013, pp 60–70.
- Spring, M., Grout, R., The blackening of vermilion: an analytical study of the process in paintings, *National Gallery Technical Bulletin*, 2002, 23, 50–61. Consultat in data de 19.08. 2021: [http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring\\_grout2002](http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring_grout2002).
- Svečnjak, L., Baranivic, G., Vincekovic, M., Prdun, S., Bubalo, D., Gajger, I. T., An approach for routine analytical detection of beeswax adulteration using FTIR-ATR spectroscopy, *The Journal of Apicultural Science*, 2015, 59 (2).
- Trifa, A., Marutoiu, C., Santa, G., Bratu, I., Marutoiu, V., Research on the mural paintings from the church saints archangels, from the village of Așchileu Mic, county of Cluj. *European Journal of Science and Theology*, 2013, 9 (2), 169–177.

- Tumosa, C. S., Mecklenburg, M. F., The influence of lead ions on the drying of oils. *Reviews in Conservation*, 2005, 6, 39–47.
- Udrea, I., Marutoiu, C., Nemes, F., Pigmentii pe baza de arsenic – Sola dosis facit venenum. Carte: Caietele restaurarii, numarul 10, pag. 250 – 265, Editura Art Conservation Suport, Bucuresti, 2022.
- Udrea, I.**, Marutoiu, C., Nemes, O. F., Bratu, I., Nemes, D., Toader, D., Spectroscopic analysis of the Romanian icon “The entry of the Lord into Jerusalem” by Grigore Ranite, *Analytical Letters*, 2023, 56:2, 312-330.
- Udrea, I., Nemeş, O. F., Bratu, I., Nemeş, D., Toader, D., Măruţoiu, C., The spectroscopic analysis of constituent materials of the Romanian icon “The Entry of the Lord into Jerusalem” by Grigore Ranite, In 13th International Conference, Processes in Isotopes and Molecules, September 22–24, 2021, Cluj-Napoca, Romania.
- Udrea, I., Analisi conoscitive per valutare le condizioni di conservare dell’opera Codex - Vitae di Anna Moro Lin. Tesi di laurea magistrale. Università Ca’Foscari, Venezia, Italia, 2013. Consultat în data de 17.02. 2019: <http://dspace.unive.it/handle/10579/1895/browse?value=Udrea%2C+Ilina+%3C1978%3E&ty pe=author>
- Vahur, S., Expanding the possibilities of ATR - FTIR spectroscopy in determination of inorganic pigments, Teza de doctorat, University of Tartu, Estonia, 2010, Online 15. 08. 2020. [https://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/14740/vahur\\_signe.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/14740/vahur_signe.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- van Loon, A. Colour changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings. Thesis PhD. University of Amsterdam, 2008. Consultat in data de 20.09.2021. [https://pure.uva.nl/ws/files/4280227/53044\\_thesis.pdf](https://pure.uva.nl/ws/files/4280227/53044_thesis.pdf)
- Vargas, A., Diosa, J. E., Mosquera, E., Data on study of hematite nanoparticles obtained from Iron(III) oxide by the Pechini method. *Data Brief* 2019, 25, 104183. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104183>.
- Wallert, A., Hermens, E., Peek, M., Historical painting techniques, materials, and studio practice: preprints of a symposium [held at] University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June 1995, The Getty Conservation Institute.

- Weir, C. E., Lippincott, E. R., Infrared studies of aragonite, calcite, and vaterite type structures in the borates, carbonates, and nitrates, *Archive of Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1961, 65A, 3–22.
- Wes, J. B., Carl Wilhelm Scheele, the discoverer of oxygen, and a very productive chemist, *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, 2014, 307, L811–L816.
- West-Fitzhugh, E., *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3, National Gallery of Art: Washington, DC, 1997.
- Zotti, M., Ferroni, A., Calvini, P., Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2011, 65, 569–578.
- Zumbühl, S., Soulier, B., Zindel, C. Varnish technology during the 16th–18th century: The use of pumice and bone ash as solid driers, *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 47, 59–68.

### **Lista articolelor științifice publicate**

Udrea I., C. Măruțoiu C., Nemes F., 2022. Pigmentii pe baza de arsenic – *Sola dosis facit venenum*. Carte: Caietele restaurării. Numarul 10. pag. 250-265. Editura Art Conservation Suport. Bucuresti.

Udrea I., C. Măruțoiu, O.F. Nemeș, I. Bratu I., D. Nemeș, D. Toader. 2023. The spectroscopic analysis of the Romanian icon “The Entry of the Lord into Jerusalem” by Grigore Ranite. *Analytical Letters*. Vol. 52 (2):312 -330.

DOI: [10.1080/00032719.2022.2067169](https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2067169)

Măruțoiu C., I. Bratu, O.F. Nemes, D. Nemes, C. Neamtu, Z. Moldovan, T. Tia, I. Udrea, and C. Tigae. 2020. Scientific Investigation of the Paintings from the Agarbiciu (Cluj County) Wooden Church. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 8. 177-196. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84012>

Nemeș D., C. Măruțoiu, I. Bratu, C. Neamtu, I. Kacso, O.F. Nemes and I. Udrea. 2021: Characterization of the Paint Used by Dumitru Ispas in the Wooden Straja Church, Cluj County, Romania. *Analytical Letters*. Vol. 54:1-2, 255-264.

DOI: [10.1080/00032719.2020.1749649](https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1749649)

### **Partecipări la conferințe**

Udrea I, Nemeș O.F., Bratu I., D. Nemeș, D. Toader, C. Măruțoiu. 2021. The spectroscopic analysis of constituent materials of the Romanian icon “The Entry of the Lord into Jerusalem” by Grigore Ranite. 13<sup>th</sup> International Conference. Processes in Isotopes and Molecules. 22-24 September 2021. Cluj-Napoca. Romania

Nemeș D., C. Măruțoiu, I. Bratu, C. Neamtu, I. Kacso, O.F. Nemes and I. Udrea. 2020: Characterization of the Paint Used by Dumitru Ispas in the Wooden Straja Church, Cluj County, Romania. 13<sup>th</sup> International Conference. Processes in Isotopes and Molecules. 25-27 September 2019. Cluj-Napoca, Romania