

Anna GUZOWSKA
Wojciech SKRZECZANOWSKI
Jan MARCZAK

SPEKTROSKOPIA EMISYJNA ZE WZBUDZENIEM LASEROWYM W BADANIACH WARSTW MALARSKICH NA DRZWIACH GABINETU CHIŃSKIEGO W MUZEUM PAŁACU W WILANOWIE

STRESZCZENIE *Przedstawiono wyniki badań warstw malarskich na drzwiach Gabinetu Chińskiego w Muzeum Pałacu w Wilanowie. Zastosowano spektroskopię emisyjną ze wzbudzeniem laserowym (LIBS) i mikroskopię optyczną. Ze względu na unikatowość obiektu i brak możliwości pobrania próbek w miejscach wymalowania scenek rodzajowych na podłożu z europejskiej imitacji złotej laki awantury nowej, badania LIBS, jako mikroniszczące, miały na celu identyfikację użytych pigmentów oraz określenie struktury warstw malarskich. Zidentyfikowano pigmenty i określono rozkłady stratygraficzne warstw malarskich. Wyniki wykazały dużą przydatność metody LIBS i uzupełniły aktualny stan wiedzy o technice wykonania dekoracji zabytkowego dzieła sztuki.*

Słowa kluczowe: warstwa malarska, LIBS, Gabinet Chiński, Wilanów

mgr Anna GUZOWSKA
e-mail: Guzowska@muzeum-wilanow.pl

Muzeum Pałac w Wilanowie

dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI, dr hab. inż. Jan MARCZAK
e-mail: wskrzeczanowski@wat.edu.pl, jmarczak@wat.edu.pl

Instituł Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 255, 2012

1. WSTĘP – HISTORIA OBIEKTU

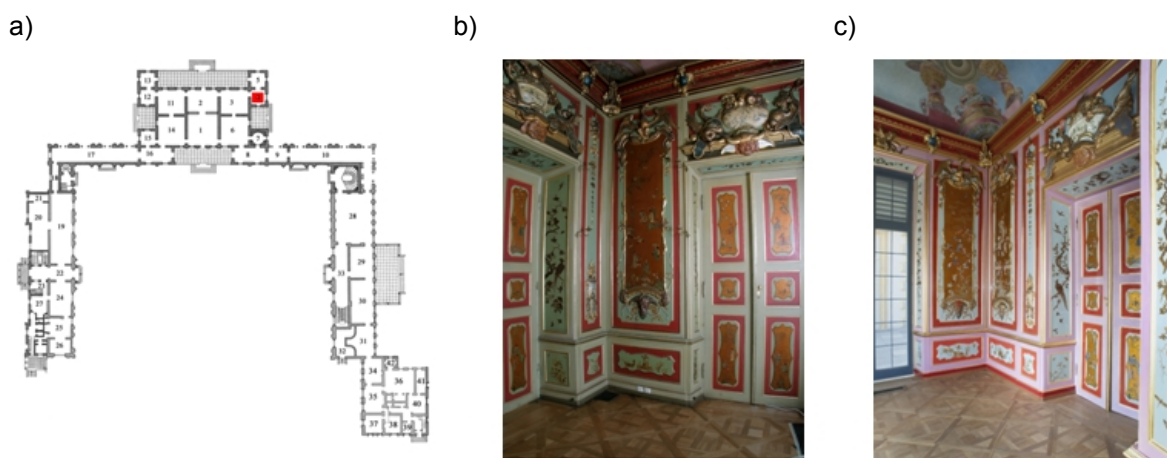
Zespół pałacowo – ogrodowy w Wilanowie zbudowany został przez króla Jana III w latach 1681 – 1692. Sercem barokowej rezydencji jest pałac o charakterze dworsko – reprezentacyjnej willi włoskiej. Dzięki zainteresowaniu właścicieli pałacu Orientem w zbiorach wilanowskich znajduje się zespół mebli, szkatulek, wazonów i innych przedmiotów importowanych z Dalekiego Wschodu, a także wykonanych w europejskiej technice lakierniczej imitującej lakę. Perłą kolekcji jest dekoracja Gabinetu Chińskiego. Ten niewielki alkierz już za czasów króla Jana III posiadał wystrój i wyposażenie w stylu chińskim.

Po wydzierżawieniu Wilanowa królowi Augustowi II nad nowym wyglądem królewskich apartamentów pracowali artyści z saskiego dworu. W listopadzie 1730 r. do Polski przybył bardzo ceniony artysta lakiernik – Martin Schnell (ur. prawdopodobnie w 1675 r. w Stade nad Dolną Łabą, zm. w Warszawie w 1740 r.). Swoje doświadczenie zdobywał w Berlinie, gdzie zapewne poznał twórczość innego znakomitego lakiernika, Gerharda Dagly'ego. Od 1710 r. pracował dla manufaktury porcelany w Miśni zdobiąc laką glazurowane kamionki böttgerowskie. Od 1717 r. współuczestniczył w wyposażaniu rezydencji króla Augusta II. Prace przy dekoracji wilanowskiego gabinetu trwały bardzo krótko i musiały zakończyć się przed 15 lipca 1732 r. Powstała przepiękna aranżacja przestrzenna o bardzo bogatej ikonografii, z niezwykleymi panelami, których duże powierzchnie wykonane są w technice imitacji złocistej laki awanturynowej z namalowanymi misternymi scenkami figuralnymi oraz motywami flory i fauny wzorowanymi na sztuce dalekowschodniej (więcej szczegółów dotyczących prac Schnella i ikonografii Gabinetu Chińskiego można znaleźć w [6, 14]).

Przed rokiem 2009 stan pomieszczenia był bardzo zły. Konieczne było przeprowadzenie prac konserwatorskich i restauratorskich. Zostały one poprzedzone szczegółowymi badaniami analitycznymi, mającymi na celu rozpoznanie stanu polichromii oraz określenie techniki i technologii wykonania dekoracji, w tym ustalenie rodzaju użytych pigmentów i żywic. Analizy trwały także podczas całego procesu konserwatorskiego [12, 13]. Ze względu na unikatowość tego dzieła sztuki i wynikające stąd ograniczenia możliwości pobrania próbek w miejscach wymalowania na podłożu z europejskiej imitacji złotej laki awanturynowej scenek rodzajowych, badania LIBS, jako mikroniszczące, miały na celu określenie struktury warstw malarskich, a także identyfikację zastosowanych tu pigmentów.

2. OPIS BADANEGO OBIEKTU

Plan położenia Gabinetu Chińskiego w zespole pałacowo-ogrodowym w Wilanowie oraz wygląd wnętrza Gabinetu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Usytuowanie Gabinetu Chińskiego w Pałacu w Wilanowie (a) oraz widok dekoracji wnętrza przed (b) i po pracach konserwatorskich (c) (foto a – Muzeum Pałac w Wilanowie; b – M Kwiatkowska; c – W. Holnicki)

W prawej części rysunku 1b widoczne są drzwi prowadzące do Garderoby Króla. W większym przybliżeniu pokazano je na rysunkach 2 i 3, na których zaznaczono miejsca, w których wykonywano badania metodą LIBS i fotografie mikroskopowe.



Rys. 2. Fragment 5a z zaznaczonym miejscem pomiarowym (foto W. Holnicki)

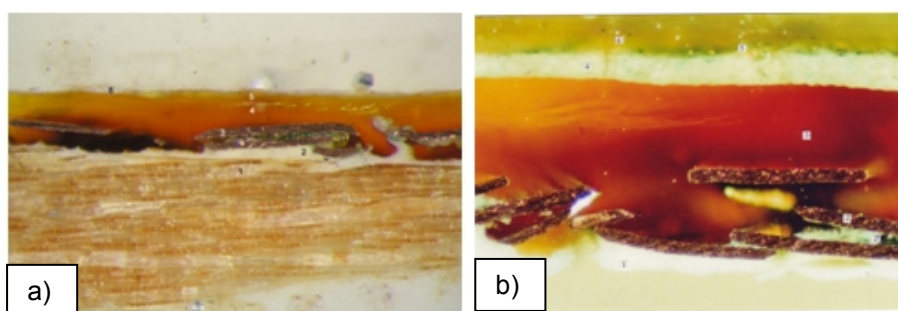


Rys. 3. Fotografie drzwi: fragment 4a (po lewej) i fragment 6a (po prawej) z zaznaczonymi miejscami pomiarowymi (foto W. Holnicki)

Podczas prac badawczych prowadzonych w latach 2004 – 2011 udało się dość dokładnie poznać technikę i technologię wykonania poszczególnych elementów dekoracji alkierza. Najtrudniejsze było pobranie materiału badawczego z malowanych na awanturynowym tle scenek. Tylko pojedyncze próbki pozyskane z okolic miejsc uszkodzonych na panelach głównych pozwoliły na zbadanie przekrojów stratygraficznych metodami mikrochemicznymi i instrumentalnymi (SEM-EDS tzn. Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrometry, analiza mikroskopowa przekrojów w świetle VIS i UV). Zastosowano także metody nieniszczące (np. spektrofotometrię UV-VIS, badanie powierzchni w IR 880 nm, rtg). Porównanie wyników analiz z pozostałymi danymi, tzn. ze stratyfografią próbek wykańczanych jednolitymi powierzchniami barwnymi pozwoliło na stworzenie wstępnego modelu przekroju stratygraficznego scenek namalowanych na płycinach drzwi.

Werniks	Werniks (wtórny)	Werniks
Malowane motywy	„Rysunek” detali (czernią) np. włosy	Malatura
	Laserunek (nie musi występować)	
	Warstwa malarska	
	Podmalowanie (nie musi występować)	
Tło (podłoże) brokatowe (awanturynowe)	Lakier (żywica)	Warstwa tzw. awanturynu
	Brokat metalowy zatopiony w barwionym lakierze	Zaprawa
	Zaprawa „właściwa”	
	Warstwa wyrównująca (występuje tylko na drzwiach)	Podobrazie
	Przeklejenie	
Podobrazie drewniane		

Rys. 4. Model przekroju stratygraficznego scenek malowanych na awanturynowym tle



Rys. 5. Przekrój stratygraficzny próbki pobranej z pęknięcia na awanturynowym tle (a) oraz pobranej z zielonego ubioru jednej z malowanych na panelach głównych postaci (b). W obu próbkach widać zatopione płatki miedzi (foto a – E. Jeżewska; b – Z. Rozłucka)

Należy podkreślić, że ten układ stratygraficzny jest właściwy jedynie dla określonego obszaru dekoracji oraz to, że w poszczególnych partiach kompozycji mogą występować znaczne różnice. Na przykład warstwa podmalowania, laserunku, czy rysunku wykańczającego może, ale nie musi występować. Pozostałe elementy dekoracji (np. gładkie obramienia, dekorowane panele z glików, gzymsy, płaskorzeźbione aplikacje itd.) mają zupełnie inną budowę technologiczną.

Z rysunków 2 i 3 wynika, że 9 miejsc pomiarowych wytypowano w taki sposób, by określić stratygrafię oraz zidentyfikować pigmenty zastosowane do uzyskania różnych efektów malarskich.

3. WYNIKI POMIARÓW

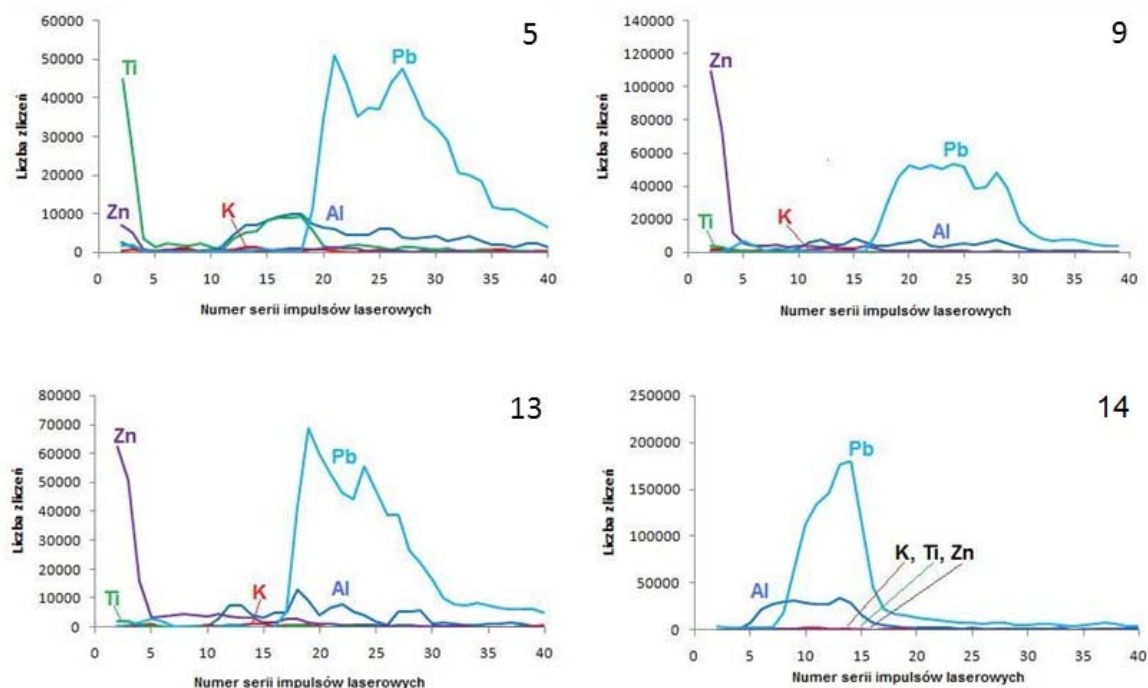
Pomiary prowadzono metodą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym (LIBS). Opis metody LIBS można znaleźć w monografii [3]. Właściwe badania wykonano po optymalizacji parametrów pomiaru, dobierając długość fali i energię lasera tak, aby można było odtworzyć stratygrafię warstw malarskich przy jednoczesnym zminimalizowaniu mikrouszkodzeń.

3.1. Badania optymalizacyjne na próbce testowej

Optymalizację przeprowadzono na wykonanym przez jednego z autorów pracy podłożu awanturynowym, na które po dwóch latach naniesiono warstwy malarskie. Ostatecznie, w wyniku optymalizacji, zastosowano laser o energii 10.2 mJ, długości fali 266 nm i impulsie o czasie trwania 4 ns. Do otrzymania pojedynczego, użytecznego widma LIBS trzeba było użyć serii 10 impulsów laserowych. Promieniowanie plazmy rejestrowano spektrometrem ESA 4000 w zakresie 200 – 780 nm. Szczegółowy opis układu eksperymentalnego można znaleźć w [9,10], gdzie podano również sposób wykonywania badań stratygraficznych metodą LIBS. Na rysunku 6 przedstawiono testową próbkę awanturynową z naniesionymi warstwami malarskimi, a na rysunku 7 rozkłady stratygraficzne zidentyfikowanych pigmentów w wybranych warstwach malarskich i warstwie awanturynowej.



Rys. 6. Testowa próbka tła awanturynowego z naniesionymi warstwami malarskimi (foto W. Skrzeczanowski)



Rys. 7. Stratygrafia warstw malarskich 5, 9, 13, 14 (numeracja warstw zgodna z rys. 6)

Z przebiegów pokazanych dla warstwy awanturynowej na polu 14 na rysunku 7 wynika, że pod warstwą werniksu (lakieru), po około 5-7 seriach impulsów laserowych odsłania się brokat, w którym jako metalizującego składnika użyto glinu, zaś warstwa została naniesiona na zaprawie z bieli ołowiowej. Zarejestrowane śladowe sygnały od cynku i tytanu mogą pochodzić od pigmentów, które w sposób niezamierzony pozostały na narzędziach podczas przygotowywania próbników. Rozkład stratygraficzny wyznaczano na podstawie analizy 30 serii impulsów laserowych oddawanych w wyznaczone miejsce pola pomiarowego. Taką samą procedurę zastosowano podczas badań drzwi Gabinetu Chińskiego.

Jeśli chodzi o pola 9, 11 i 13, to na samej powierzchni rejestrowane są silne sygnały cynku i tytanu, które wchodzi w skład bieli cynkowej i tytanowej użytych do wytworzenia warstw malarskich, potem następuje ich zanik i zaczyna się pojawiać sygnał glinu świadczący o tym, że sygnał rejestrowany jest z warstwy awanturynowej, a następnie dominująca krzywa od ołowiu oznacza, że promieniowanie laserowe penetruje zaprawę z bieli ołowiowej naniesioną bezpośrednio na drewnianą próbkę testową. Poprawność takiej interpretacji potwierdza dodatkowo fakt, że podłoże z bieli ołowiowej (duży sygnał Pb na polach 1-13) pojawia się dopiero między 15-tą a 25-tą serią impulsów laserowych, czyli dużo później, niż w przypadku warstwy lakierowo – brokatowej (między 10-tą a 15-tą serią). Jest to oczywiste, bowiem żeby dotrzeć do zaprawy

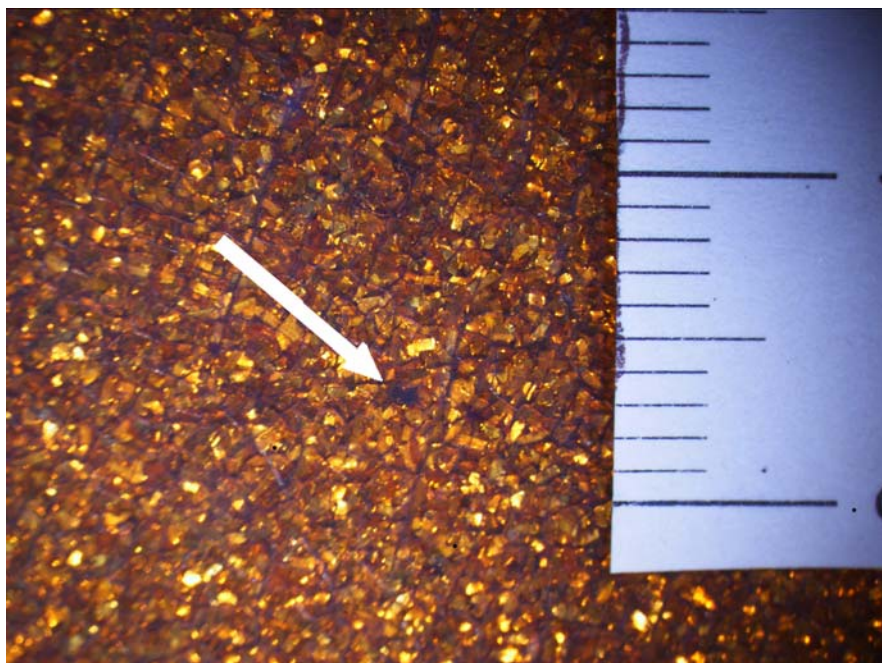
promieniowanie laserowe, dostarczane stopniowo (seriami impulsów laserowych) w to samo miejsce próbki, musi najpierw „przebić się” przez warstwę malarską i awanturynową, która ma przecież skończoną grubość.

3.2. Badania drzwi Gabinetu Chińskiego

W miejscach pomiarowych zaznaczonych na rysunkach 2 i 3 badano tło awanturynowe, pole niebieskie, znajdujące się poza główną kompozycją, na którym nie namalowano scenek, miejsce na ramce złotej, w dwóch miejscach czerwonego proporca (o różnych odcieniach czerwieni), na czarnym kapeluszu postaci, na brunatnym pniu drzewa, na zielonych liściach oraz na sukni kobiety.

A. Podłoże awanturynowe

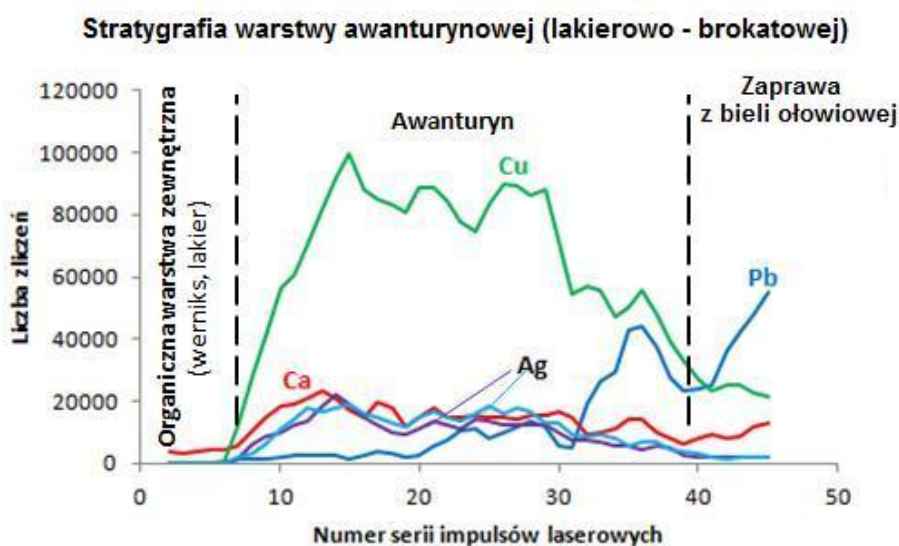
Obraz fragmentu drzwi z miejscem po oddziaływaniu promieniowania laserowego na podłoże przedstawiono na rysunku 8.



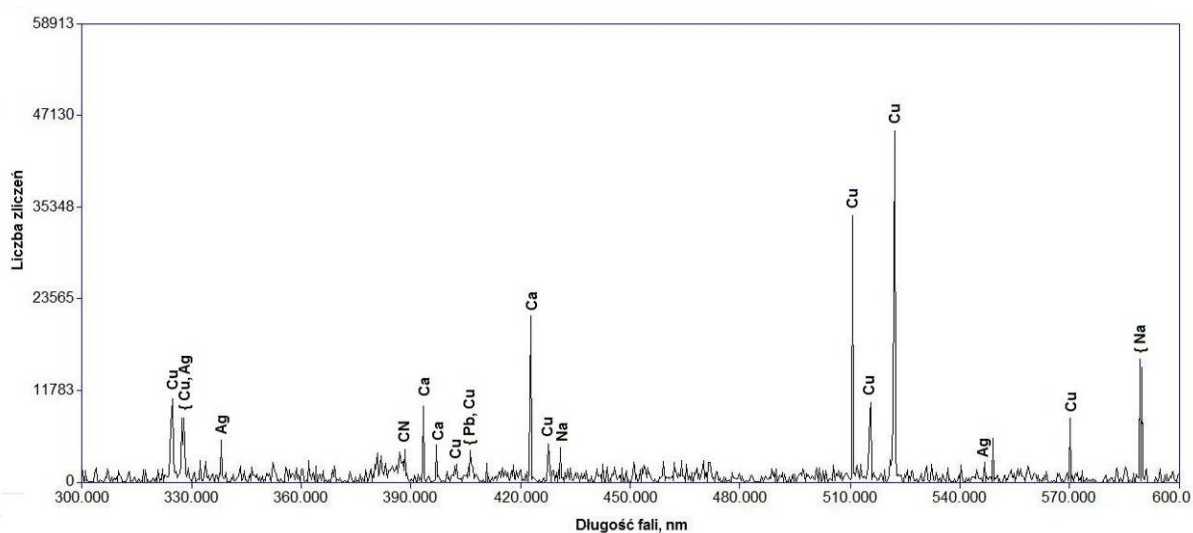
Rys. 8. Fragment podłoża awanturynowego ze śladem po wiązce laserowej (Mikroskop OP-Dent Optomic Microscope z podłączoną kamerą Nikon Digital Sight DS-Fi1 pow. oryg. 12x, foto A. Guzowska)

Stratygraficzny rozkład struktury warstwy awanturynowej przedstawiono na rysunku 9. Pokazano na nim przebiegi (rozkłady intensywności) głównych pierwiastków zidentyfikowanych w warstwie. Zgodnie z informacjami znanymi przed rozpoczęciem badań, w głównej warstwie stwierdzono obecność miedzi

i srebra, które to pierwiastki ujawniają emisję promieniowania w swoich charakterystycznych liniach po oddaniu kilku wstępnych serii impulsów laserowych, usuwających warstwę zanieczyszczeń i lakieru. Po kolejnych seriach natężenie sygnału miedzi i srebra spada, zaś zaczyna rosnąć emisja ołowiu i wapnia, co oznacza, że promieniowanie laserowe diagnozujące warstwę awanturynową dotarło do zaprawy, utworzonej z bieli ołowiowej (silny sygnał Pb). Na rysunku 10, w widmie LIBS warstwy awanturynowej uzyskanej dla 15-tej serii impulsów laserowych zaznaczono najintensywniejsze linie widmowe należące do pierwiastków, których rozkład stratygraficzny przedstawiono na rysunku 9.



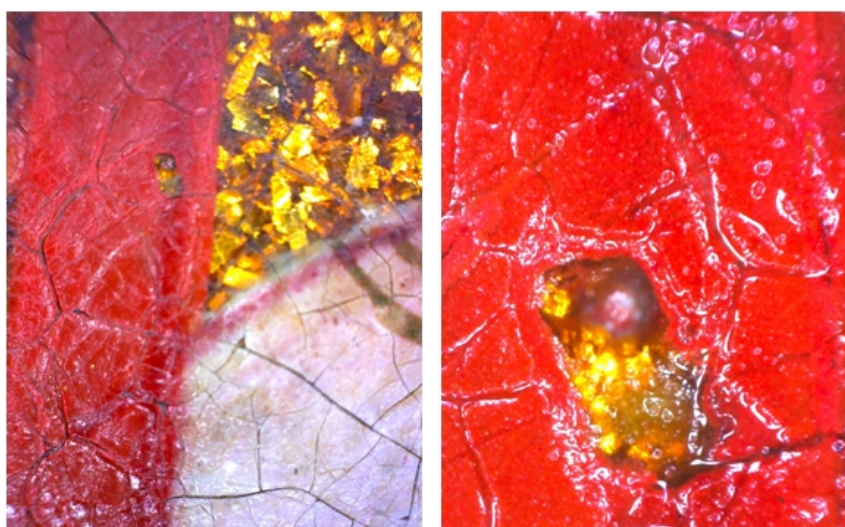
Rys. 9. Struktura warstwy awanturynowej na drzwiach Gabinetu Chińskiego



Rys. 10. Widmo LIBS warstwy awanturynowej dla 15-tej serii impulsów laserowych

B. Czerwony proporzec

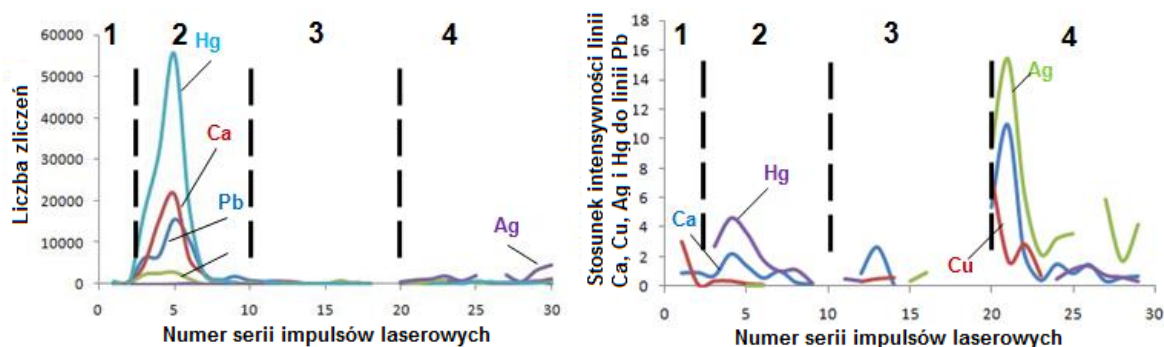
Po prawej stronie rysunku 3 (fragment 6a drzwi) zaznaczono dwa miejsca pomiarowe o barwach czerwonych. Mimo, że badano sąsiadujące ze sobą czerwone części trzymanego przez kobietę proporca, to wyniki LIBS wskazują, że do ich wymalowania użyto różnych pigmentów mineralnych – cynobru zawierającego rtęć i realgaru zawierającego arsen. Na rysunku 11 przedstawiono fragment czerwonej warstwy malarskiej po oddziaływaniu wiązki laserowej. Widoczne jest odsłonięcie warstwy awanturykowej (obszary jasnożółte).



Rys. 11. Fragment z czerwieni drzewca proporca ze śladem po wiązce laserowej. Mikroskop USB Bresser. Po lewej powiększenie 12x, po prawej powiększenie 200x (foto A. Guzowska)

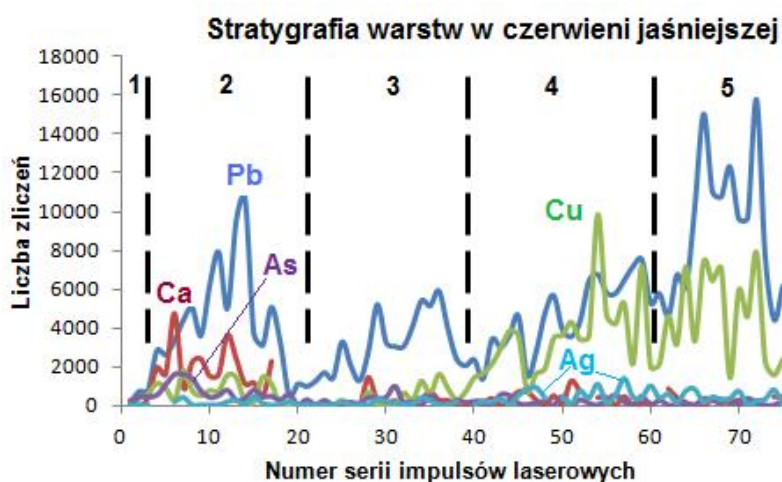
Stratygrafia warstw w obszarze ciemniejszej czerwieni

1 - Organiczna warstwa wierzchnia, 2 – warstwa malarska, 3 – lakier z warstwy tła awanturykowego, 4 – brokat z warstwy awanturykowej



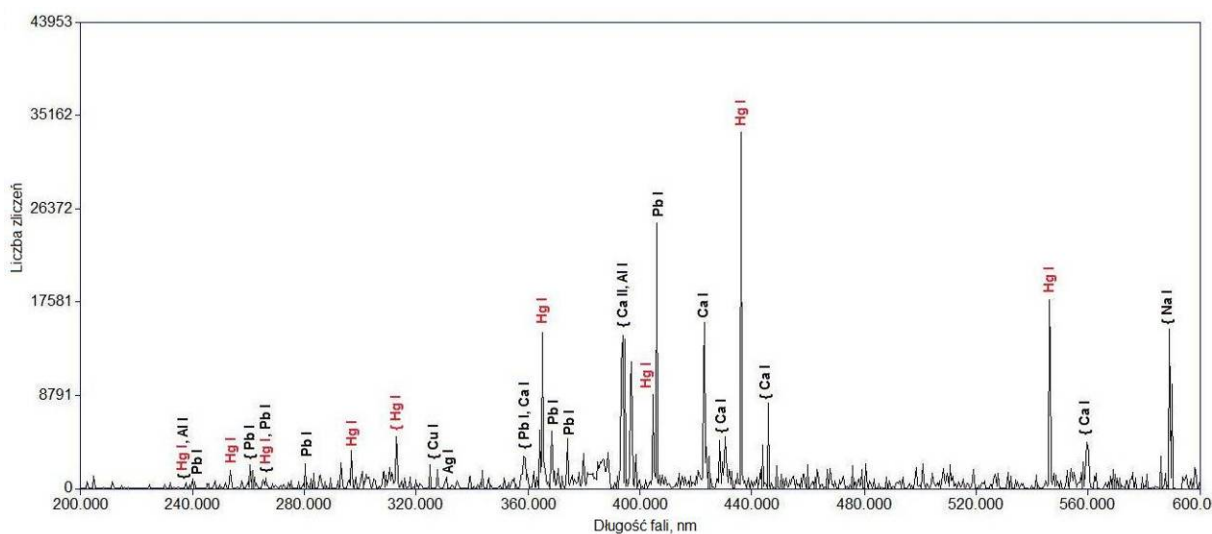
Rys. 12. Stratygrafia warstwy pokrytej ciemniejszą czerwienią (rys. 3, fragm. 6a)
1 – werniks/laserunek, 2 – warstwa malarska zawierająca biel ołowiową i cynober, 3 – lakier z wierzchnich warstw tła awanturykowego 4 – awanturyrn/brokat

Rezultaty pomiarów metodą LIBS przedstawiono na rysunkach 12 – 15. Rysunki 12 i 13 dotyczą stratygrafii, zaś 14 i 15 to widma, na których zaznaczono linie rtęci i arsenu. Na rysunku 14 przedstawiono widmo LIBS zarejestrowane w 5-tej serii impulsów laserowych oddanej w ciemnoczerwone drzewce proporca trzymanego przez osobę widoczną na fragmencie 6a drzwi (prawa część rys. 3). Ewidentnie widoczne są silne linie rtęci (zaznaczone na czerwono), świadczące o tym, że użyty pigment to cynober. Duża zawartość wapnia w czerwonych warstwach malarskich może świadczyć o użyciu czerwonych pigmentów organicznych jako laserunków lub dodatków do farb.

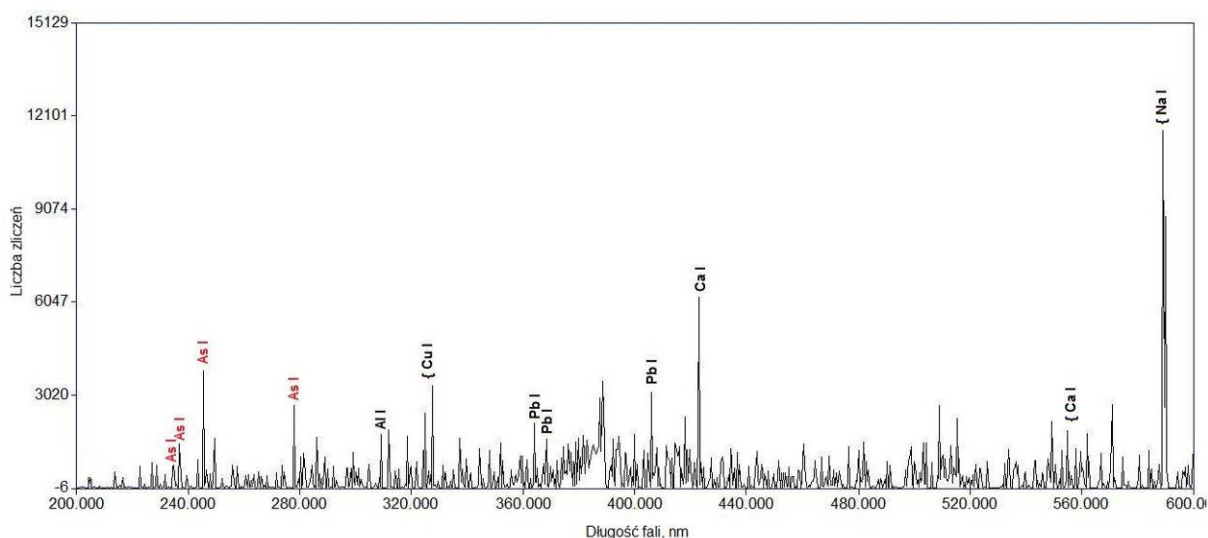


Rys. 13. Stratygrafia warstwy pokrytej jaśniejszą czerwiecią na proporcu (rys. 3, fragm. 6a)

1 – werniks/ lakier, 2 – warstwa malarska zawierająca biel ołowiową i realgar, 3 – podmalowanie na bazie bieli ołowiowej, 4 – awanturyn/brokat, 5 – zaprawa



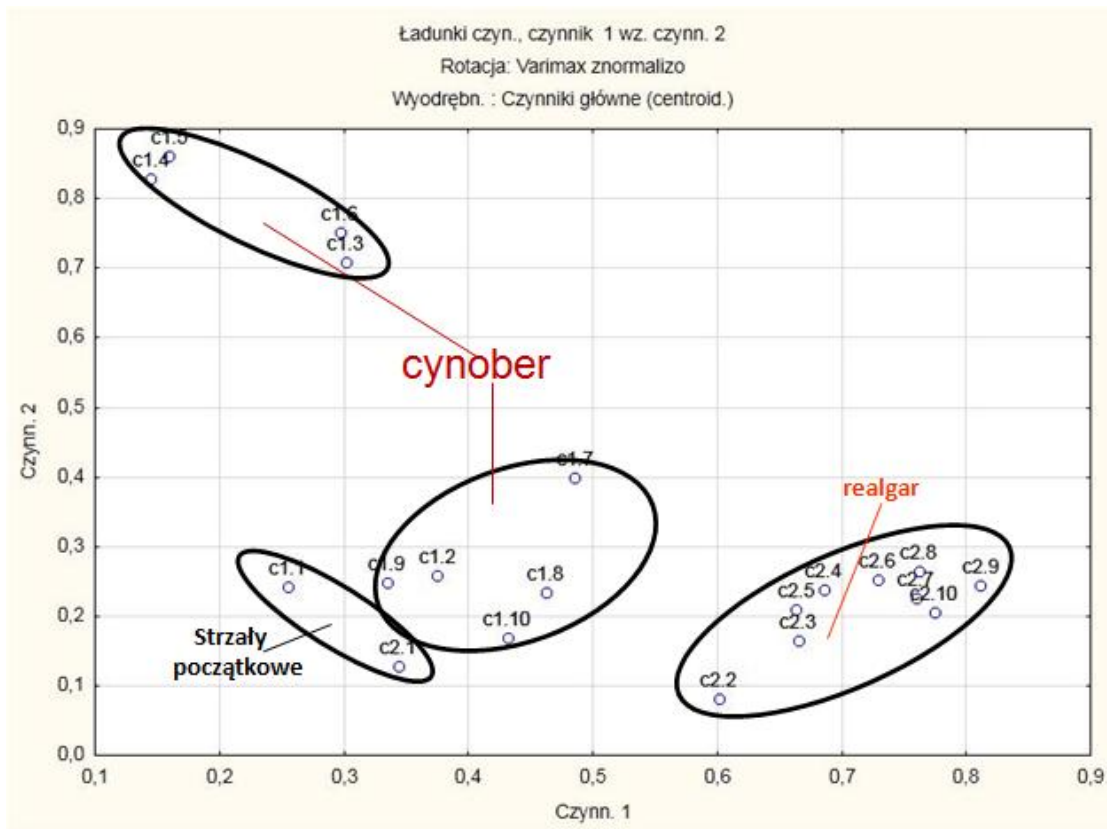
Rys. 14. Widmo LIBS warstwy cynobru uzyskane przy 5-tej serii impulsów laserowych



Rys. 15. Widmo LIBS warstwy realgaru uzyskane przy 5-tej serii impulsów laserowych

Ażeby upewnić się, co do poprawności wyniku sugerującego zastosowanie dwóch różnych pigmentów czerwonych w odległości rzędu pojedynczych milimetrów, wyniki LIBS poddano wielowymiarowej analizie statystycznej – analizie czynnikowej (FA). Wyniki przedstawiono na rysunku 16. Zaznaczono na nich położenia widm LIBS symbolizowanych punktami w układzie współrzędnych tzw. czynników wyznaczanych metodą głównych składowych. Idea analizy czynnikowej FA sprowadza się do redukcji wielu zmiennych wejściowych, które mogą być ze sobą skorelowane nie zawsze w jasny sposób do znacznie mniejszej liczby nowych, nieskorelowanych zmiennych – tzw. czynników. Redukcja zmiennych odbywa się niestety kosztem zmniejszenia zasobu informacji wnoszonych przez dane wejściowe, co oznacza że pierwsze, najważniejsze główne składowe nie opisują całej zmienności danych wejściowych, nie mniej jednak mogą dobrze opisywać zasoby zbioru wejściowego. Jednak suma wariancji wszystkich nowych zmiennych równa się sumie wariancji zbioru wejściowego. Procedura transformacji prowadząca do wyznaczenia nowych zmiennych jest skonstruowana tak, żeby pierwsza zmienna wyjaśniała największy zakres zmienności danych wejściowych, następna nieco mniejszy zakres, itd. Przyjmuje się, że aby poprawnie opisać zbiór danych wejściowych, dwa pierwsze czynniki powinny opisywać powyżej 70% zmienności (wariancji) zbioru wejściowego [1, 4, 8]. W analizie wielowymiarowej nowe zmienne, to jest czynniki, nie zawsze muszą posiadać interpretację fizyczną – tworzą one niejako wirtualną przestrzeń, w której nasze zmienne i dane wejściowe dają się prościej opisać i w której można łatwiej wykryć ich strukturę, podobieństwo oraz

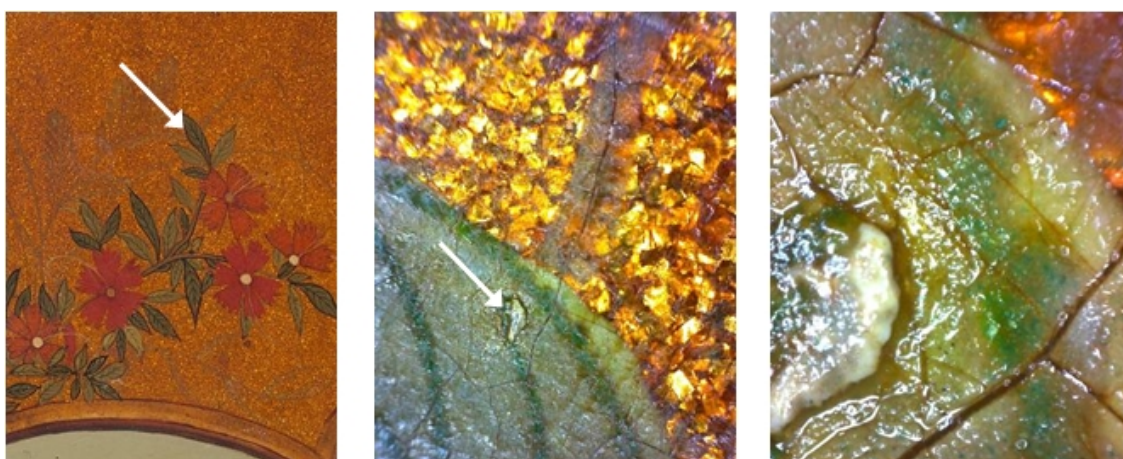
wzajemne współzależności. Analizę czynnikową i jej wyniki przedstawione na rysunku 16 wykonano za pomocą programu STATISTICA v.10 PL. Analizę statystyczną przeprowadzono w ten sposób, że do programu STATISTICA 10 PL wprowadzono macierz składającą się z ponad miliona elementów i poddano obróbce zgodnie z wielowymiarową analizą czynnikową. Tę macierz stanowiło dwadzieścia odpowiednio zmodyfikowanych widm LIBS, po dziesięć dla każdego pola czerwonego (ciemniejszego i jaśniejszego). Były to widma, z których wcześniej uzyskano rozkłady stratygraficzne (patrz rys. 12 i 13). Analiza czynnikowa umożliwia dokonywanie klasyfikacji danych wejściowych, co oznacza, że poprzez obróbkę danych otrzymujemy w nowym układzie współrzędnych punkty pomiarowe reprezentujące poszczególne widma w całości, zaś ich położenie wyznacza stopień podobieństwa (lub identyczności) widm. Rezultaty przedstawione na rysunku 16 wyraźnie dowodzą, że rozkład położenia widm otrzymanych dla obu czerwieni sugeruje ich całkowitą odrębność (widma mieszczą się w różnych miejscach układu współrzędnych). Wyjątek stanowią pierwsze widma dla obu warstw malarskich, które ze względu na zanieczyszczenia na powierzchniach obu czerwonych pól są podobne.



Rys. 16. Analiza czynnikowa widm LIBS czerwonych warstw malarskich (fragm. 6a drzewi)

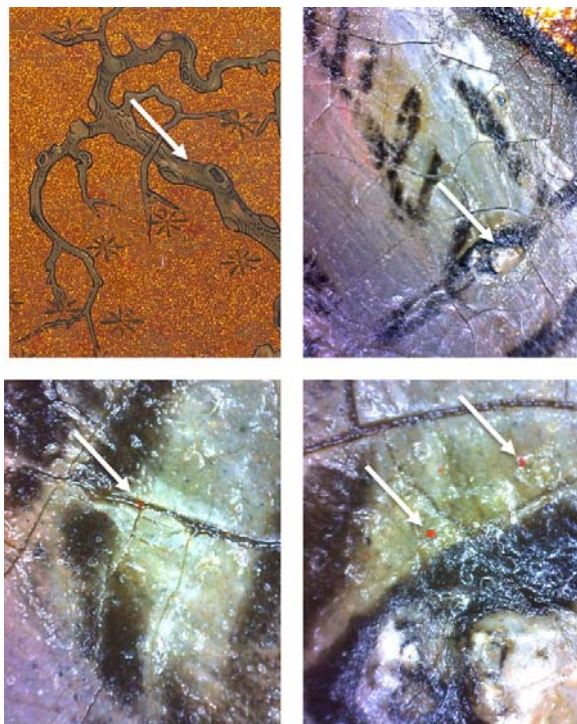
C. Zielone listki i brunatny pień drzewka

Kolejnymi, poddanymi analizie LIBS, warstwami malarskimi użytymi w scenkach na drzwiach były warstwy malarskie użyte do wymalowania liści i pnia drzewa (rys. 3, fragment 6a). Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono fotografie omawianych dekoracji na drzwiach gabinetu. Rozkłady stratygraficzne pierwiastków zarejestrowanych w warstwach malarskich „liści” i „drzewka” przedstawiono na rysunkach 19 i 20. Są one bardzo podobne. Główna różnica polega na zidentyfikowaniu w widmie brunatnej zieleni z warstwy malarskiej drzewka linii arsenu, obecnych w kilku kolejnych seriach impulsów laserowych. Przykładowe widma LIBS dla obu warstw malarskich uzyskane w piątej serii impulsów laserowych przedstawiono na rysunkach 21 i 22. Autorzy uważają, że w zieleni listków głównym pigmentem obok bieli ołowiowej była zieleń miedziowa (malachit, grynspan lub żywiczany miedzi). W związku z tym, że brunatno-zielona warstwa malarska w drzewku zawiera arsen i miedź to do jej uzyskania użyto najprawdopodobniej mieszaniny zielonego (j. w.) lub niebieskiego (np. azuryt) pigmentu zawierającego miedź oraz żółtego lub czerwonego pigmentu (ewentualnie ich mieszaniny) – np. aurypigmentu i realgaru, które zawierają związki arsenu. Nie mogła to być zawierająca As zieleń Veronese’a (szwajnfurcka), gdyż zaczęto ją stosować dopiero na początku XIX w. Zawartość żelaza w badanej wierzchniej warstwie malarskiej pochodzi zapewne z czarnego graficznego rysunku wykańczającego detal, wykonanego prawdopodobnie z użyciem atramentu galusowo – żelazowego (por. pkt. 3.2.D oraz rys. 18).

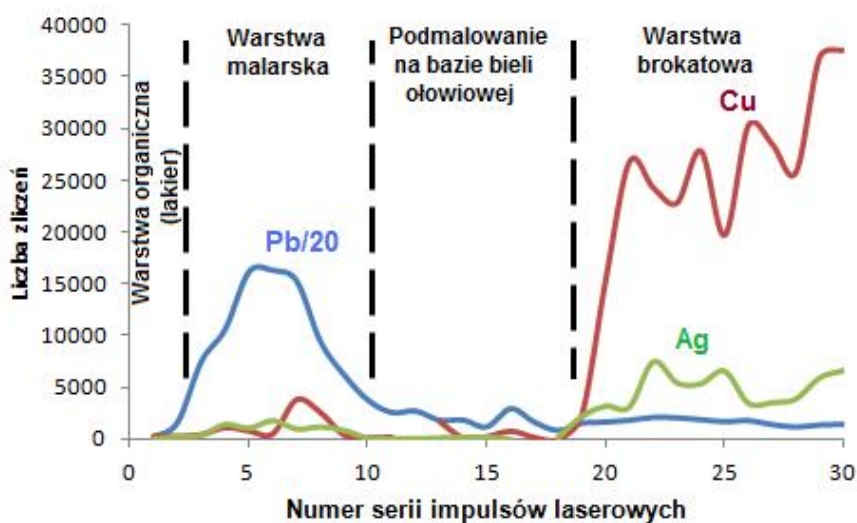


Rys. 17. Fragment dekoracji z badanym zielonym listkiem ze śladem po wiązce laserowej. Mikroskop USB Bresser – powiększenie 12x (pośrodku) oraz 200x (z prawej). Na fotografiach mikroskopowych widoczne są zielonkawe ziarna zieleni miedziowej. (foto A. Guzowska)

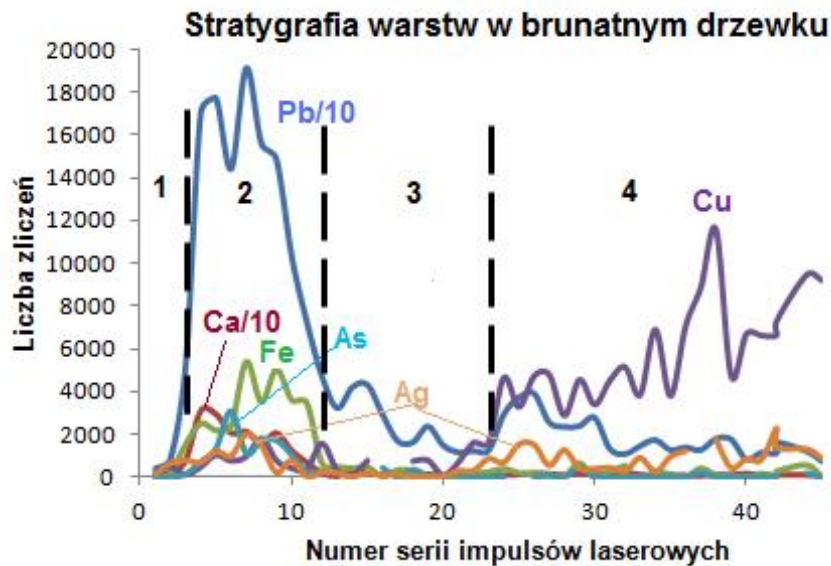
Rys. 18. Fragment pnia drzewa ze śladem po wiązce laserowej. Powyżej fotografia badanego fragmentu oraz powiększenie 12x, poniżej powiększenie 200x (mikroskop USB Bresser). Na fotografiach widoczne jest, że wiązka laserowa trafiła w krawędź naniesionego na jasne podmalowanie o odcieniu brązowym ciemnego rysunku detali. Widoczne są również ziarna czerwonego pigmentu, prawdopodobnie realgaru odpowiedzialnego za zidentyfikowanie w badaniu widma arsenu (foto A. Guzowska)



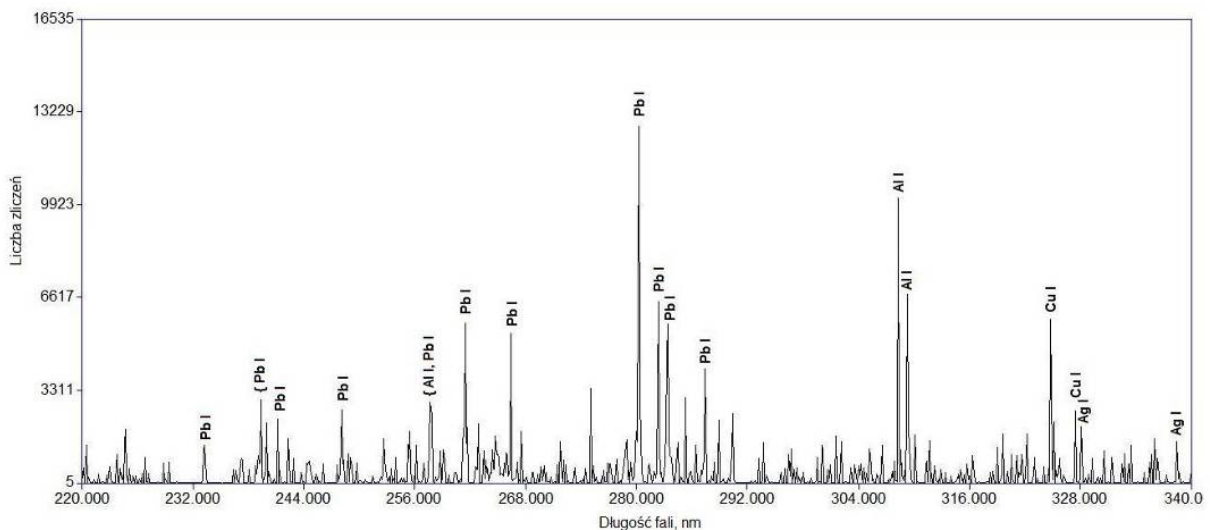
Stratygrafia warstw w zielonych listkach



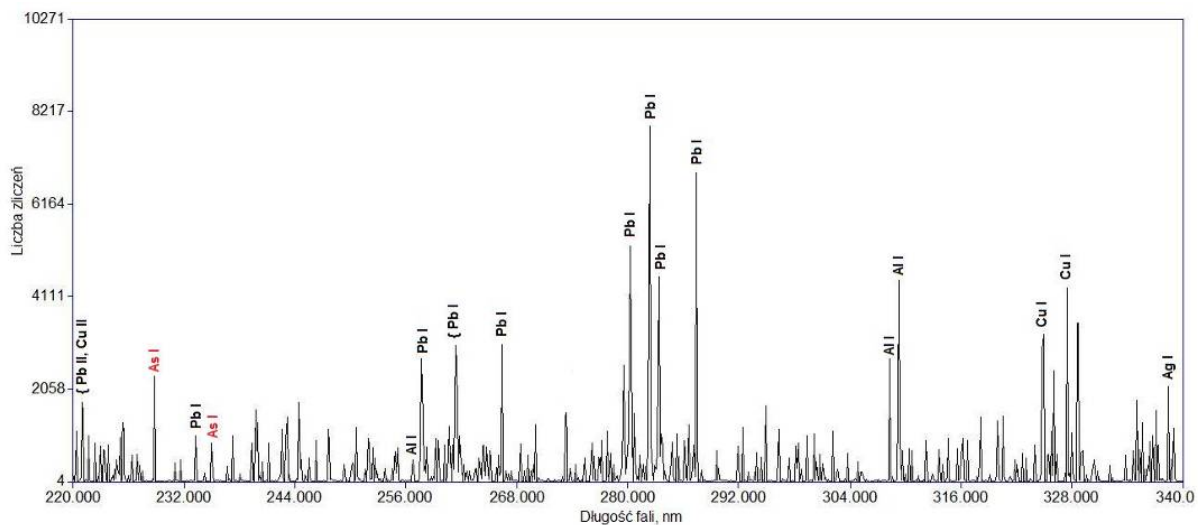
Rys. 19. Stratygrafia warstwy malarskiej w zielonych liściach. W warstwie malarskiej obok bieli ołowiowej użyto zielonego pigmentu miedziowego



Rys. 20. Stratygrafia warstwy malarskiej w zielonym drzewku
 1 – werniks/ lakier, 2 – warstwa malarska zawierająca biel ołowiową, pigmenty miedziowe oraz zawierające arsen (np. realgar), żelazo pochodzi zapewne z graficznego rysunku wykańczającego detale, 3 – lakier z wierzchnich warstw tła awanturyowego 4 – awantury/brokat



Rys. 21. Widmo LIBS warstwy malarskiej zielonego listka uzyskane w 5-tej serii impulsów laserowych. Do jej przygotowania artysta użył bieli ołowiowej i zieleni miedziowej

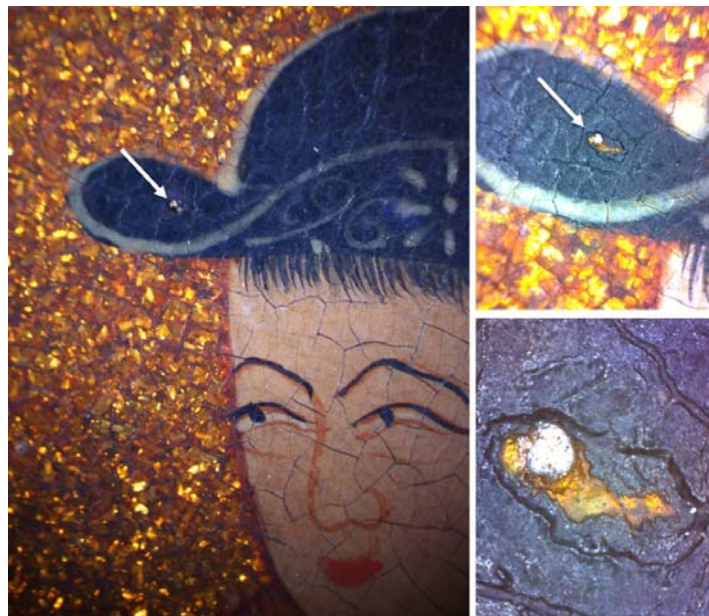


Rys. 22. Widmo LIBS brunatnej warstwy malarskiej drzewka, najprawdopodobniej mieszanki zielonych/niebieskich pigmentów miedziowych z czerwonym realgarem i aurypigmentem/zółcenią neapolitańską uzyskane w 5-tej serii impulsów laserowych

D. Czarny kapelusz

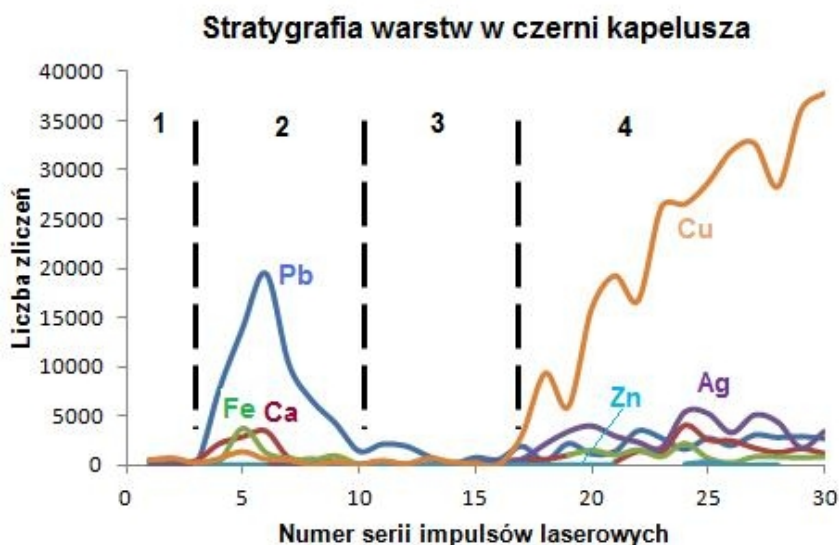
Na rysunku 23 pokazano fragment czarnego kapelusza i jego fotografie mikroskopowe ze śladami wiązki laserowej.

Rys. 23. Fragment z czerni z kapelusza ze śladem po wiązce laserowej. Po lewej i u góry powiększenie 12x, po prawej u dołu powiększenie 200x (mikroskop USB Bresser) (Mikroskop OP-Dent Optomic Microscope z podłączoną kamerą Nikon Digital Sight DS-Fi1 pow. oryg. 12x, foto A. Guzowska)



Charakter rozkładu pierwiastków przedstawiony na rysunku 24 dobrze oddaje typową strukturę warstw malarskich nanoszonych na drzewi. Na samej powierzchni widoczny jest sygnał od pierwiastka odpowiedzialnego za barwę

pigmentu (w naszym przypadku żelazo oraz domieszki miedzi i cynku, prawdopodobnie z atramentu galusowego) oraz ołów z bieli ołowiowej dodanej do farby lub użytej do wykonania cienkiego podmalowania. Następnie sygnał maleje, z głębi warstwy zaczynają być rejestrowane pierwiastki zawarte w materiałach użytych do przygotowania tła awanturynowego.

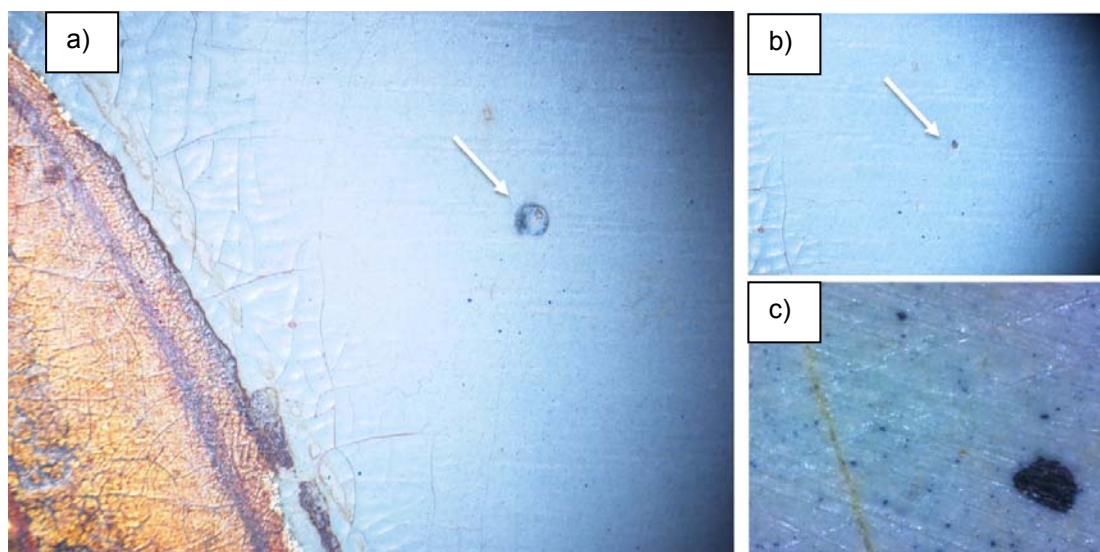


Rys. 24. Stratygrafia pierwiastków w rondzie czarnego kapelusza:
 1 – Lakier (werniks); 2 – Warstwa malarska wytworzona prawdopodobnie na bazie atramentu galusowego, na podmalowaniu lub z dodatkiem bieli ołowiowej; 3 – lakier; 4 – brokat zatopiony w lakierze

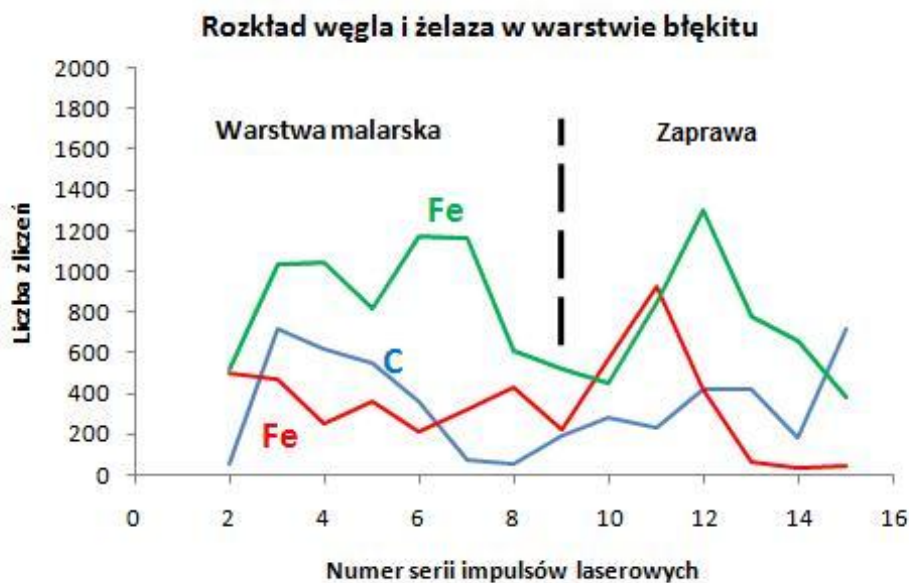
W czerni kapelusza wykryto znaczącą zawartość żelaza. Używana w malarstwie syntetyczna czerń żelazowa nie była znana w XVIII w. Od czasów starożytnych w zabytkach spotyka się czerń żelazową jedynie w wyrobach wypalanych w bardzo wysokich temperaturach, rzadko znajdowana jest w dziełach sztuki w postaci magnetytu [2]. Żelazo zawierają także inne stosowane w farbach historycznych czernie mineralne, jak np. czerń łupkowa (Schiferschwartz), czy mumia. Nie wykryto jednak typowych dla innych czerni, w tym tych zawierających w swym składzie żelazo, pierwiastków. Natomiast dodatkowa zawartość w badanej próbce miedzi i cynku sugeruje użycie atramentu żelazowo-galusowego [5, 11]. Możliwe, że wysuszony i sproszkowany atrament został wymieszany z odpowiednio dobranym spoiwem, pozwalającym na uzyskanie niezwykle precyzyjnego rysunku. Badanie metodą LIBS nie wyklucza dodatków innych pigmentów, na przykład organicznego indygo, często dodawanego do czerni [7]. W tym przypadku, aby jednoznacznie stwierdzić, jakiej czerni użył Schnell, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań, najlepiej w kilku miejscach kompozycji.

E. Błękit

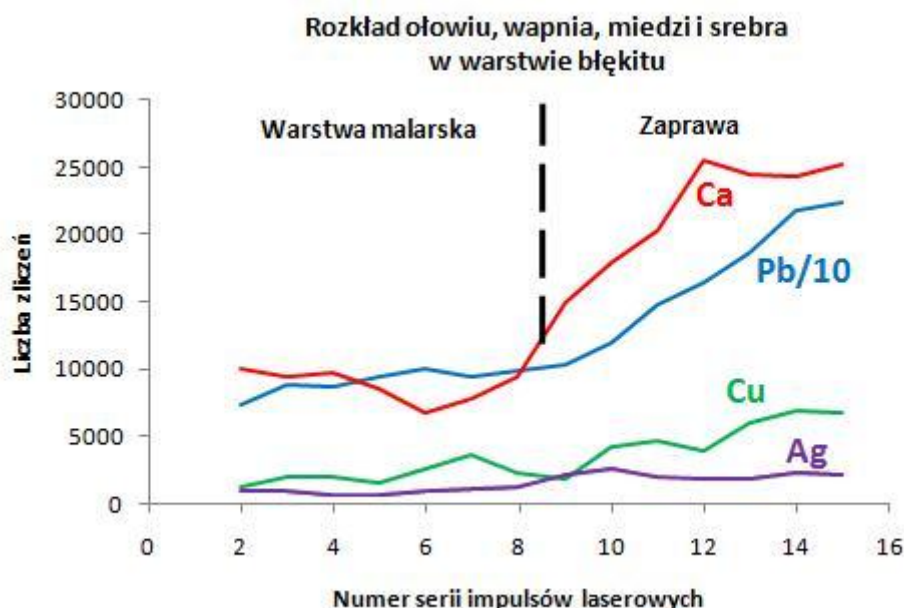
Scenki rodzajowe zostały namalowane jako obrazki na podłożu awanturynowym ograniczonym złotymi ramkami otoczonymi warstwą malarską o barwie błękitnej (patrz rys. 3). Efekt działania wiązki promieniowania laserowego oraz wyniki badań struktury warstwy błękitnej przedstawiono odpowiednio na rysunkach 25, 26 i 27.



Rys. 25. Fragment błękitnej warstwy malarskiej w pobliżu złotej ramki i ślad na warstwie po badaniu metodą LIBS. W powiększeniu oryg. 200x (foto c – mikroskop USB Bresser) widoczne różnej wielkości ziarna błękitnego pigmentu (Mikroskop OP-Dent Optomic Microscope z podłączoną kamerą Nikon Digital Sight DS-Fi1 pow. oryg. 12x, foto A. Guzowska)



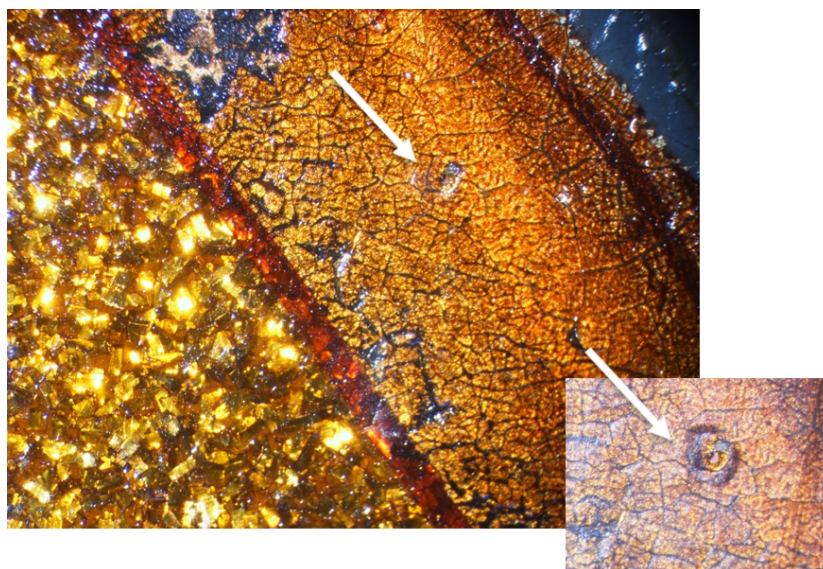
Rys. 26. Rozkład pierwiastków mniejszościowych w warstwie błękitu



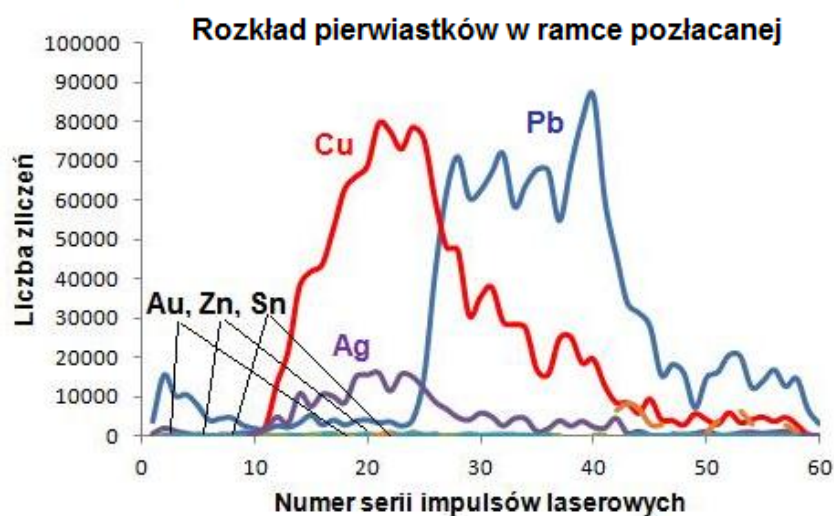
Rys. 27. Rozkład pierwiastków dominujących w warstwie błękitu

Na podstawie rozkładów pierwiastków zarejestrowanych w widmach LIBS trudno jest wiarygodnie określić rodzaj pigmentu użytego w warstwie błękitnej na drzwiach. Natrafiono co prawda na bardzo niewielkie ilości węgla i żelaza w widmach (zliczenia poniżej 2000), jednak przy zliczeniach ołowiu (powyżej 200000 zliczeń) bardzo ryzykowne jest zidentyfikowanie pigmentu odpowiedzialnego za błękitną barwę jako błękitu pruskiego (paryskiego). Ponadto, z powodu dość gładkich przebiegów granica warstwy malarskiej i zaprawy również mogła na rysunkach zostać wyznaczona z niewielkim błędem. Badania podobnego błękitu pobranego z innych miejsc dekoracji Gabinetu Chińskiego metodami instrumentalnymi (SEM-EDS, spektrofotometria UV-VIS) również nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czym artysta podbarwił biel ołowiową, by uzyskać pożądany odcień. W tym wypadku konieczna była analiza mikrochemiczna, dzięki której zidentyfikowano pigment barwiący jako błękit pruski (berliński). Można więc założyć, że w tym przypadku jest podobnie. Na rysunku 27 w 9 serii impulsów widoczny jest wzrost zawartości wapnia. W tym miejscu zaczyna się zaprawa, której różowy kolor pochodzi zapewne z barwnika organicznego z rdzeniem (substratem) wapniowym. Brak jest innych pierwiastków świadczących o użyciu dodatków czerwieni nieorganicznych. Z obserwacji mikroskopowej badanego obszaru oraz poprzez porównanie z innymi elementami dekoracji alkierza wynika, że warstwa błękitna naniesiona jest na zaprawę o odcieniu różowym, a nie na podłoże brokatowe o innej budowie technologicznej. W badaniach metodą LIBS stwierdzono jednak obecność w tym miejscu takich pierwiastków jak Ag i Cu. Może to świadczyć o tym, że wytypowany do analizy punkt znajduje się na granicy obu obszarów.

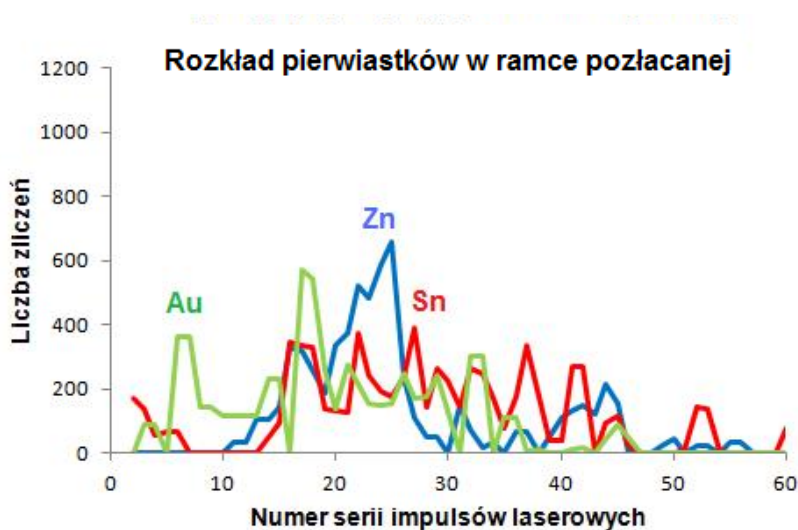
F. Ramka połączana



Rys. 28. Fragment połączanej ramki z widocznym uszkodzeniem spowodowanym oddziaływaniem promieniowania laserowego. Na większym ujęciu – krater po przemyciu benzyną. Widoczne na zdjęciu obok osmalenie udaje się z łatwością usunąć
(Mikroskop OP-Dent Optomic Microscope z podłączoną kamerą Nikon Digital Sight DS-Fi1 pow. oryg. 12x, foto A. Guzowska)



Rys. 29. Rozkład pierwiastków dominujących w ramce połączanej – mieszanina sproszkowanych metali i ich stopów – złota, srebra, miedzi i brązu o różnym odcieniu, na podkładzie zawierającym biel ołowiową



Rys. 30. Rozkład pierwiastków mniejszościowych w ramce pozłacanej – mieszanka sproszkowanych metali i ich stopów – złota, srebra, miedzi i brązu o różnym odcieniu, na podkładzie zawierającym biel ołowiową

Widok fragmentu ramki pozłacanej, w którą oddano sześćdziesięcioimpulsowych serii promieniowania laserowego pokazano na rysunku 28. Poziom uszkodzenia ramki jest zbliżony do mikrodestrukcji powstałych w pozostałych warstwach malarskich. Rozkłady pierwiastków, których linie widmowe zidentyfikowano w widmach przedstawiono na rysunkach 29 i 30. Z rysunków 29 i 30 wynika, że najprawdopodobniej w ramach pozłacanych otaczających podłoże awanturynowe w warstwie powierzchniowej użyto złota. Sygnał Au jest jednak słaby. Po około dziesięciu seriach strzałów odsłania się warstwa srebra i stopów miedzi na podkładzie z bieli ołowiowej. Modelunek ramki został wykonany zapewne proszkami metalicznymi o różnym odcieniu i składzie. Został także wykończony laserunkiem, którego metoda LIBS w badanym miejscu nie zarejestrowała.

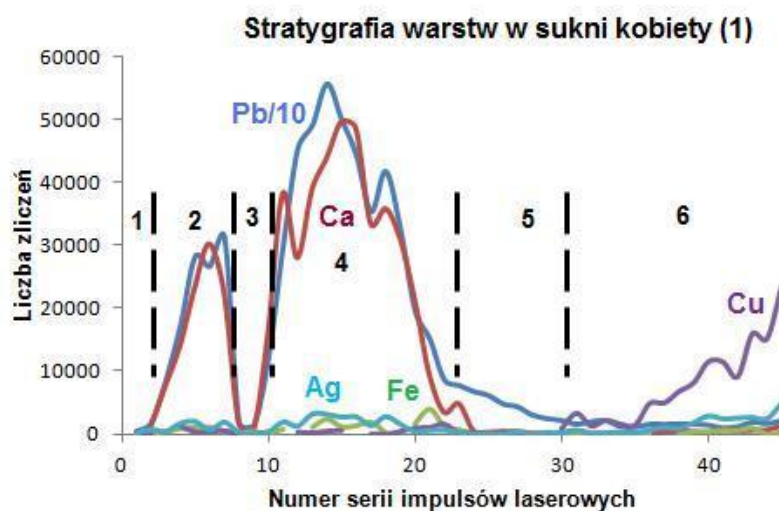
G. Suknia kobiety

Skutki oddziaływania promieniowania laserowego na warstwę malarską w obrębie sukni kobiety pokazane zostały na rysunku 31. Na rysunku 32 zamieszczono ustaloną w tym miejscu stratyografię warstw.

Jak wynika z rysunków 32 i 33, zasadniczym pigmentem w warstwie malarskiej użytej w różowej sukni jest biel ołowiowa. Za odcień sukni odpowiadają inne pigmenty, których nie udało się precyzyjnie ustalić. W kilku widmach pojawiały się bardzo słabe linie widmowe należące do Fe, Hg, Sn, Sb i As. Występują one w żółtych i czerwonych pigmentach, które mogłyby w mieszaninie z bielą ołowiową utworzyć obserwowany odcień jasnej sukni

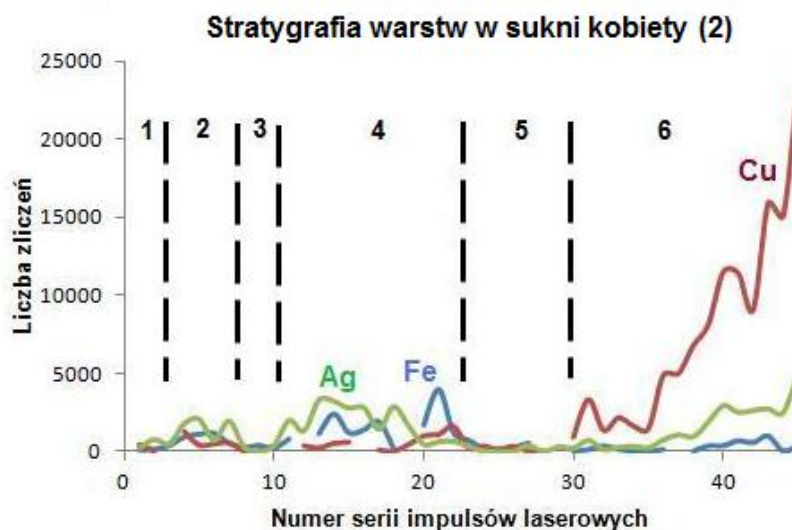
kobiety. Jednak w sposób odpowiedzialny nie można wiarygodnie stwierdzić, jakie dodatki zostały użyte. Taką informację można by było uzyskać przy innych parametrach wiązki laserowej, co jednak mogłoby grozić większymi uszkodzeniami warstw malarskich. Najbardziej prawdopodobne wydaje się, że różowy odcień został uzyskany przez dodanie do bieli pigmentu organicznego (laku), w którym barwnik został osadzony na substracie wapniowym, stąd stosunkowo duża zawartość tego ostatniego pierwiastka.

Rys. 31. Fragment scenki rodzajowej z kobietą w różowej sukni z widocznym uszkodzeniem warstwy malarskiej. Widoczne ciemne zabrudzenie łatwo usunąć benzyną lakową (Mikroskop OP-Dent Optomic Microscope z podłączoną kamerą Nikon Digital Sight DS-Fi1 pow. oryg. 12x, foto A. Guzowska)



Rys. 32. Rozkład pierwiastków dominujących w obszarze różowej sukni kobiety

1 – werniks (wtórny), 2 – warstwa malarska (II), 3 – werniks/lakier, 4 – warstwa malarska (I) / podmalowanie na bieli ołowiowej, 5 – lakier z górnych warstw tła, 6 – płatki brokatu zatopionego w lakierze



Rys. 33. Rozkład pierwiastków mniejszościowych w obszarze różowej sukni kobiety

1 – werniks (wtórny), 2 – warstwa malarska, 3 – werniks/lakier,
4 – warstwa malarska / podmalowanie na bieli ołowiowej, 5 – lakier
z górnych warstw tła, 6 – płatki brokatu zatopionego w lakierze

Na rysunku 32 wyraźnie zaznacza się podział stratygraficzny warstw. To, co odróżnia poza składem pierwiastkowym pigmentów odpowiedzialnych za kolor tę próbkę od pozostałych jest oddzielenie dwóch warstw malarskich zawierających duże ilości bieli ołowiowej warstwą organiczną (werniksem, lakierem). Podczas obserwacji mikroskopowych nie stwierdzono w tym miejscu obecności retuszy, czy przemalowań. Określony układ technologiczny malatury musi zatem wynikać z działania autora scenki. Może także być spowodowany wniknięciem werniksu w nieuszczelną strukturę oryginalnej warstwy malarskiej.

3.3. Podsumowanie badań LIBS drzwi Gabinetu Chińskiego

Zestawienie wyników badań metodą LIBS umieszczono w tabeli 1. Przedstawiono w niej syntetycznie wyniki badań drzwi Gabinetu Chińskiego wykonanych za pomocą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym (LIBS). Wytluszczono pierwiastki charakterystyczne dla pigmentów nadających barwę warstwie malarskiej. Określono pigmenty w kolejnych warstwach technologicznych wytypowanych do badań. We wszystkich badanych obszarach stwierdzono występowanie takich pierwiastków, jak miedź, wapń, ołów i w mniejszym stopniu srebro. Pochodzą one najprawdopodobniej z podłoża awantury-

nowego (brokat, zaprawa). Obecność wapnia można dodatkowo interpretować jako zanieczyszczenie powierzchniowe, substrat laków, ewentualnie niewielki dodatek węglanu wapnia. Ze względu na niepewność pochodzenia tego pierwiastka w składzie badanych warstw, autorzy często tylko sygnalizowali jego obecność.

TABELA 1
Zestawienie rezultatów pomiarów drzwi z Gabinetu Chińskiego metodą LIBS

Lp.	Badany obszar	Barwa obszaru	Zidentyfikowany pierwiastek	Prawdopodobny pigment (składnik)
1.	Podłoże awanturynowe	Metaliczna, złotoczerwona	Cu, Ag, Pb, Ca	Płatki posrebrzanej miedzi
2.	Drzewce proporca	Czerwona, ciemna	Hg, Cu, Ag, Pb, Ca	Cynober
3.	Flaga proporca	Czerwona, jasna	As, Cu, Ag, Pb, Ca,	Realgar
4.	Liście rośliny	Zielona	Cu, Ag, Pb, Ca	Zieleń miedziowa
5.	Pień drzewka	Zielonobrunatna	As, Cu, Sb, Ag, Pb, Ca	Zieleń/błękit miedziowy + realgar i/lub aury pigment
6.	Kapelusz	Czarna	Fe, Cu, Ag, Pb, Ca, Zn	Atrament galusowy (?)
7.	Ramka pozłacana	Złota	Au, Cu, Ag, Pb, Ca	Proszek (?) złota, srebra, msiądz, brąz
8.	Suknia kobiety	Jasna o różowym odcieniu	Cu, Ag, Pb, Ca	Biel ołowiowa (+ dodatki)
9.	Tło błękitne	Szarobłękitna	C, Fe, Cu, Ag, Pb, Ca	Błękit pruski (?)

4. WNIOSKI

Przedstawione wyniki jednoznacznie wskazują na przydatność spektroskopii ze wzbudzeniem laserowym (metody LIBS) do badania pigmentów w warstwach malarskich. Metoda umożliwia również określanie stratygrafii warstw malarskich. Jako, że w wyniku analizy uzyskuje się rozkład pierwiastków na linii oddziaływania wiązki lasera, nieocenioną pomocą w interpretacji wyników jest obserwacja mikroskopowa badanego obszaru, czyli określenie koloru

poszczególnych warstw, a o ile to możliwe rozróżnienie barwy ziaren użytych pigmentów. By prawidłowo przypisać skład pierwiastkowy do użytych przez artystę pigmentów wysnute hipotezy należy także weryfikować z historycznymi traktatami zawierającymi stare receptury oraz dotychczas przeprowadzonymi badaniami podobnych obiektów [2, 7].

Zastosowanie analizy czynnikowej (FA) do analizy widm LIBS potwierdziło jej pożyteczność w klasyfikacji wyników otrzymanych metodą LIBS. Analiza czynnikowa dowiodła, że znajdujące się obok siebie warstwy malarskie o takich samych barwach, lecz różniących się jedynie odcieniami, zostały wytworzone przy użyciu różnych pigmentów. Analiza FA doskonale nadaje się również do pomiarów stratygraficznych. Otrzymane wyniki świadczą o bardzo dużej przydatności wielowymiarowej metody czynnikowej, jako skutecznego narzędzia umożliwiającego analizę złożonych struktur i klasyfikację danych w pomiarach spektroskopowych.

Przyczyną pewnej niejednoznaczności wyników LIBS w paru przypadkach jest, według autorów, zbyt niska energia impulsu laserowego, nie pozwalająca uzyskać użytecznego sygnału. Ze względu jednak na ogromną wartość badanego obiektu nie zdecydowano się na pracę z większą energią lasera wytwarzającego plazmę na powierzchni warstw malarskich, gdyż mogłoby to doprowadzić do powstania nieco większych mikrouszkodzeń dzieła sztuki. Warto jednak rozważyć celowość prowadzenia ewentualnych pomiarów LIBS w przyszłości z impulsami laserowymi o nieco większej energii, szczególnie podczas badań mniej wartościowych dzieł sztuki.

LITERATURA

1. Balicki A.: Statystyczna analiza wielowymiarowa i jej zastosowania społeczno-ekonomiczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2009.
2. Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. and Siddall.: The Pigment Compendium: a Dictionary of Historical Pigments. Elsevier, Amsterdam, 2004.
3. Editors: Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Cambridge University Press. Cambridge, 2006.
4. Frątczak E., Gołata E., Klimanet T., Ptak-Chmielewska A., Pęczkowski M.: Wielowymiarowa analiza statystyczna. Teoria – przykłady zastosowań z systemem SAS. Szkoła Główna Handlowa w Warszawie. Warszawa, 2009.
5. Goltz, D., Chin J., Hiebert R., Absalan G.: Micro-extraction and determination of transition metals in historical ink. *Microchimica Acta* (2010) Volume: 170, Issue: 1-2, Publisher: Springer Wien, str. 127-133.
6. Kopplin, M., Kwiatkowska, A.: Chinois: Drezdeńska sztuka lakiernicza w Pałacu Wilanowskim, Museum für Lackkunst Münster; Museum Palace at Wilanow – Warsaw; Polish edition, 2006.
7. Krupska A.: Zapomniane receptury z pierwszej połowy XVIII wieku mistrza różnych sztuk Marcina Groblicza. ASP., Warszawa, 2010 (tu także inne traktaty cytowane w bibliografii).

8. Panek T.: Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej. Szkoła Główna Handlowa w Warszawie. Warszawa, 2009.
9. Skrzeczanowski W.: Badania dzieł sztuki prowadzone w IOE WAT za pomocą spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem. Prace Instytutu Elektrotechniki, 234,217, 2008.
10. Skrzeczanowski W.: Stratygrafia warstw wierzchnich metalowych dzieł sztuki metodą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym. Prace Instytutu Elektrotechniki, 244,35, 2010.
11. Wagner, B., Bulska E., Meiselb T, Wegscheiderb W.: Use of atomic spectrometry for the investigation of ancient manuscripts, JAAS, 2001.
12. Zadrożna I., Guzowska A., Jeżewska E., Leśkiewicz-Laudy A.: Conservation of Chinese Room in the Wilanów Palace of Warsaw as a result of multidisciplinary research. Multidisciplinary Conservation: a Holistic View for Historic Interiors. ICOM-CC, Proceedings Paper, Rome 23-26. 03. 2010.
13. Zadrożna I., Guzowska A., Jeżewska E.: Analysis of the European lacquer technique and technology of polychromed wooden decoration of Chinese Room in Wilanow Palace in Warsaw. O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II. SPIE, Proceedings Paper, Munich, 15-18.06.2009.
14. Zaslawska, D.N.: Chinoiserie w Wilanowie. Studium z dziejów nowożytnej recepcji mody chińskiej w Polsce. Wydawnictwo Neriton, Warszawa, 2008.

Rękopis dostarczono dnia 20.03.2012 r.

LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY
FOR PAINTING LAYERS RESEARCH
ON THE DOOR OF THE KING'S CHINESE ROOM AT
THE WILANOW PALACE MUSEUM

Anna GUZOWSKA,
Wojciech SKRZECZANOWSKI, Jan MARCZAK

ABSTRACT *Results of the research of the European lacquerware layers deposited on the door of the King's Chinese Room at the Wilanów Palace Museum are presented. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and the optical microscopy were used. Due to uniqueness of the investigated artwork and non-availability of painting layer sampling from decorative scenes painted on avanturine (brocade) supports, the LIBS tests, as non-invasive ones, were applied. The pigments have been identified and stratigraphic distributions of painting layers were determined. The results proved high usefulness of the LIBS method and completed current the state-of-the-art on the technique of decoration of the artwork.*

Keywords: *painting layer, lacquer, LIBS, The King's Chinese Cabinet, Wilanow*



Mgr Anna GUZOWSKA jest dyplomowanym konserwatorem i restauratorem dzieł sztuki w zakresie malarstwa i rzeźby polichromowanej. Od 1998 r. związana zawodowo z Muzeum Pałacem w Wilanowie. Pracuje przy wysokiej klasy obiektach, z wykorzystaniem zarówno sprawdzonych, najlepszych metod tradycyjnych jak najnowszych osiągnięć chemii i technologii konserwatorskich. Podczas prac konserwatorskich prowadzi badania technik i technologii warstw oryginalnych i wtórnych.

Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI jest specjalistą z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Autor i współautor ponad stu artykułów i referatów prezentowanych w czasopismach i na konferencjach naukowych. Aktualnie w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej zajmuje się badaniami z zakresu spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym.



Dr hab. inż. Jan MARCZAK, prof. WAT ukończył studia na kierunku fizyki technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w roku 1973. Stopień doktora habilitowanego otrzymał w dziedzinie inżynierii powierzchni. Specjalizuje się w technice laserowej i jej zastosowaniach w mikrotechnologii oraz ochronie i konserwacji dziedzictwa kultury. Kieruje Laboratorium Zastosowań Laserów w Instytucie Optoelektroniki WAT. Zajmuje się oddziaływaniem silnego promieniowania laserowego z materiałami w zastosowaniach inżynierii materiałowej oraz technologią utwardzania powierzchni materiałów (metale, ceramiki) metodą fali uderzeniowej wytwarzanej przez impuls laserowy.