

Anna GUZOWSKA  
Wojciech SKRZECZANOWSKI  
Andrzej ANTONIK

## WYKORZYSTANIE METODY LIBS DO BADAŃ PORÓWNAWCZYCH ZABYTKÓW AUTORSTWA MARTINA SCHNELLA

**STRESZCZENIE** *Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie jest opiekunem kolekcji zabytków dekorowanych chinoiserie przez znakomitego saskiego artystę Martina Schnella. Obecnie najcenniejsze zachowane w zbiorach wilanowskich dzieła Martina Schnella to dekoracja Gabinetu Chińskiego w korpusie głównym pałacu oraz kilka różnych mebli (sekretery, gabinety). Celem pracy było porównanie wybranych zabytków autorstwa Schnella ze zbiorów wilanowskich oraz jednego z eksponatów (szuflada z kabinetu) Muzeum Narodowego w Warszawie (MNW), którego autorstwo ze względu na duże podobieństwo stylu i technologii można było przypisać warsztatowi mistrza. W badaniach użyto metodę LIBS, zaś do opracowania wyników pomiarów zastosowano dodatkowo wielowymiarową analizę statystyczną (analizę czynnikową). Zidentyfikowano składniki stopów, z których wykonane zostały metalowe okucia, określono pigmenty użyte w zdobieniach badanych obiektów. Wstępne wyniki badań wykazały jednak spore różnice w charakterystykach materiałowych i technologicznych między badanymi zabytkami z Wilanowa, a obiektem z MNW. Dotychczasowe rezultaty implikują konieczność wykonania dodatkowych badań przy użyciu szerszego zestawu metod i technik badawczych w celu potwierdzenia prezentowanych wyników badań i ostatecznego ustalenia autorstwa obiektu z kolekcji MNW.*

**Słowa kluczowe:** *LIBS, analiza czynnikowa, dzieła Martina Schnella*

---

**mgr Anna GUZOWSKA**

e-mail: aguzowska@muzeum-wilanow.pl

Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie,  
ul. St.K. Potockiego 10/16, 02-958 Warszawa

**dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI, mgr inż. Andrzej ANTONIK**

e-mail:[wskrzeczanowski; aantonik]@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna,  
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 267, 2014

## 1. WSTĘP

---

Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie jest opiekunem kolekcji zabytków dekorowanych *chinoiserie* przez znakomitego saskiego artystę Martina Schnella [1, 2]. Ten niezwykle ceniony lakiernik pracował głównie dla Augusta II Mocnego, elektora saskiego i króla Polski, lecz do wilanowskich zbiorów trafiły także meble pochodzące z majątku Elżbiety Sieniawskiej i jej córki Marii Zofii Denhoffowej. Przez prawie trzy stulecia obiekty narażone były na burzliwe losy, przechodziły przemiany zgodne z aktualnie panującą modą. Zawsze jednak pamiętano o ich wielkiej wartości, wykorzystywano każdy najmniejszy nawet element. Już w XIX wieku w wilanowskich archiwach odnaleźć można wzmianki o pracach renowacyjnych dotyczących tych zabytków.

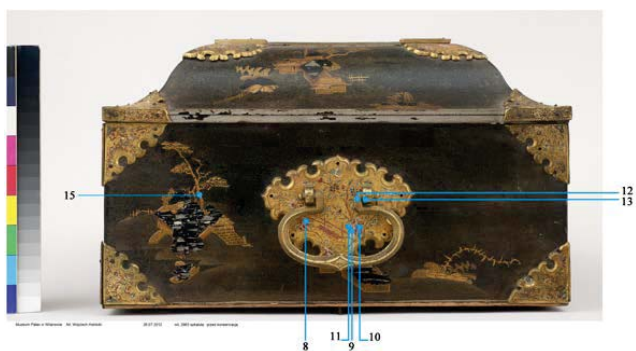
Obecnie najcenniejsze zachowane w zbiorach wilanowskich dzieła Martina Schnella to dekoracja Gabinetu Chińskiego, niewielkiego alkierza w korpusie głównym pałacu oraz dwa gabinety sygnowane inicjałami króla Augusta II Mocnego. Ponadto do kolekcji należą sekretera, dwie szafki, biurko, dwie szkatuły (jedna zachowana fragmentarycznie), kufel i kałamarz.

Od 2002 roku w muzeum trwają multidyscyplinarne prace badawcze i konserwatorskie przy obiektach autorstwa Schnella. Rozwój możliwości badawczych, szczególnie tych nieniszczących lub mikroniszczących [3, 4] pozwala na coraz wnikliwsze rozpoznanie techniki i technologii ich wykonania. Dlatego do badań włączono gabinet z kolekcji Muzeum Narodowego w Warszawie (MNW), którego atrybucję na podstawie dotychczas przeprowadzonych analiz stylistycznych i technologicznych z coraz większym prawdopodobieństwem można przypisać warsztatowi mistrza.

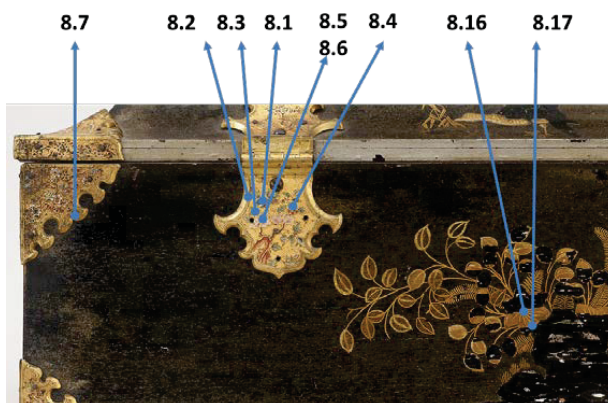
## 2. OPIS OBIEKTÓW BADAŃ I PROCEDURY BADAWCZEJ

---

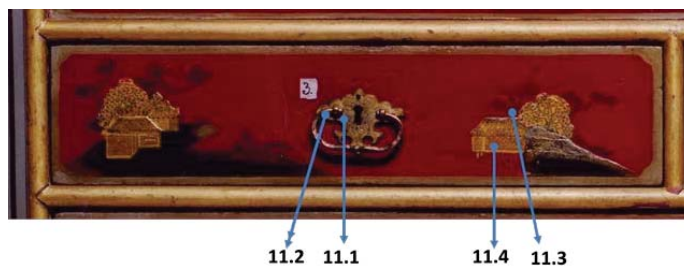
Przedmiotem badań były okucia metalowe z barwnymi zdobieniami i aplikacje w dwóch szkatułach (szkatuła nr 8 – Wil. 2983 i szkatuła 8a do pary ze szkatułą 8, ale bez numeru inwentarzowego) i pięciu szufladach (szuflada nr 10 – Wil. 2949, szuflada nr 11 – Wil. 919, szuflada i zawias gabinetu nr 12 – Sz MB 554 MNW, szuflada nr 13 – Wil. 2739 i szuflada nr 14 – Wil. 2738). Wszystkie badane obiekty, z wyjątkiem gabinetu 12, który jest własnością Muzeum Narodowego w Warszawie, należą do zbiorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie. W szkatułach wybrano po 4 miejsca pomiarowe dla czystego metalu (łącznie osiem miejsc pomiarowych) zaś w pięciu szufladach – po 2 miejsca pomiarowe dla każdej szuflady (po jednym dla okucia nieruchomego i okucia ruchomego) – łącznie w szufladach i szkatułach przebadano 18 miejsc, w których analizowano skład stopów, z których wykonano okucia. Ponadto przeprowadzono badania pigmentów, których użyto do wypełnienia zdobień okuć i wykonania aplikacji. Łącznie w aplikacjach przebadano 39 pól pomiarowych. Badania opisane w niniejszym artykule miały m.in. na celu potwierdzenie (lub zaprzeczenie) podobieństwa składu stopów, których wykonano okucia, a także identyfikacji pigmentów użytych w barwnych zdobieniach i aplikacjach. Na rysunkach 1 – 8 przedstawiono wybrane fotografie okuć ze szkatuł i szuflad będących obiektami badań z zaznaczonymi miejscami pomiaru.



Rys. 1. Szkatuła nr 8 z zaznaczonymi miejscami pomiaru (przód)  
Fot. W. Holnicki



Rys. 2. Szkatuła nr 8 z zaznaczonymi miejscami pomiaru (tył)  
Fot. W. Holnicki



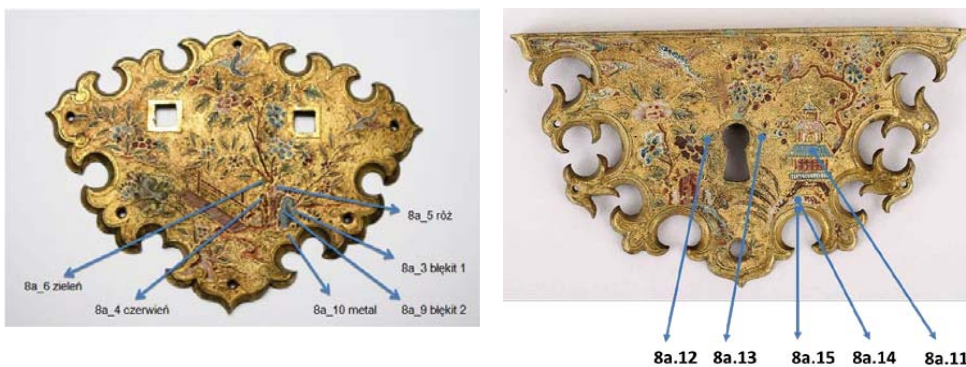
Rys. 3. Szuflada nr 11 z zaznaczonymi miejscami pomiaru  
Fot. W. Holnicki



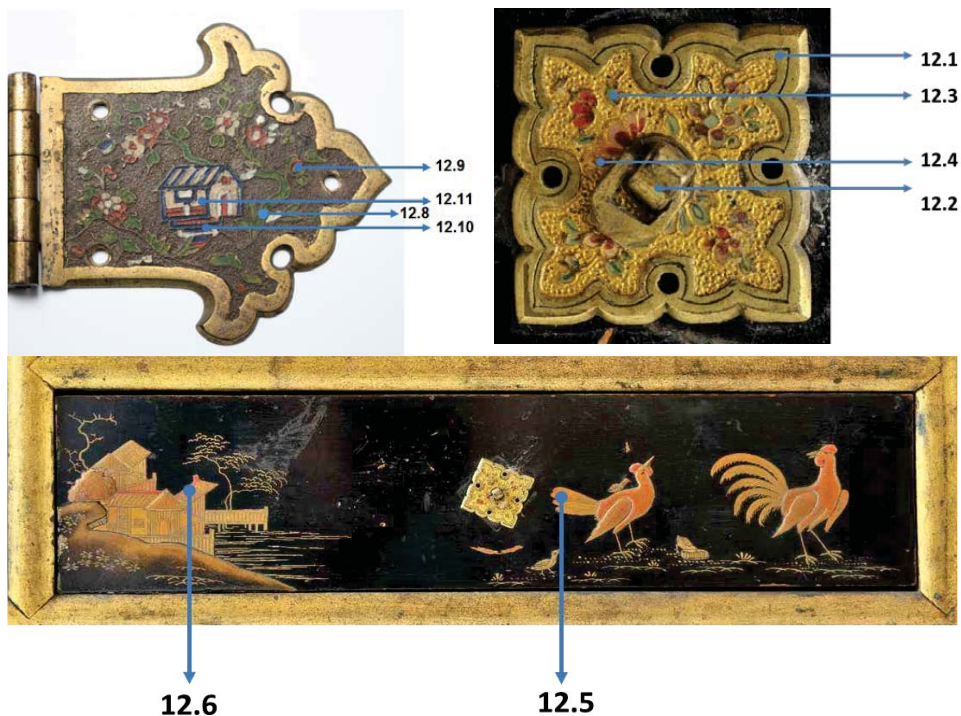
Rys. 4. Szuflada nr 10 z zaznaczonymi miejscami pomiaru  
Fot. A. Guzowska



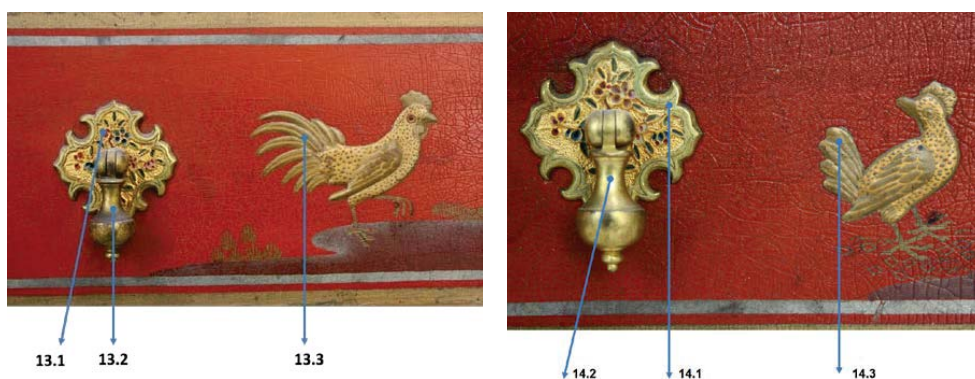
Rys. 5. Szkatuła nr 8a z zaznaczonym miejscem pomiaru  
Fot. W. Holnicki



Rys. 6. Pola pomiarowe w okuciu szkatuły nr 8a  
Fot. W. Holnicki



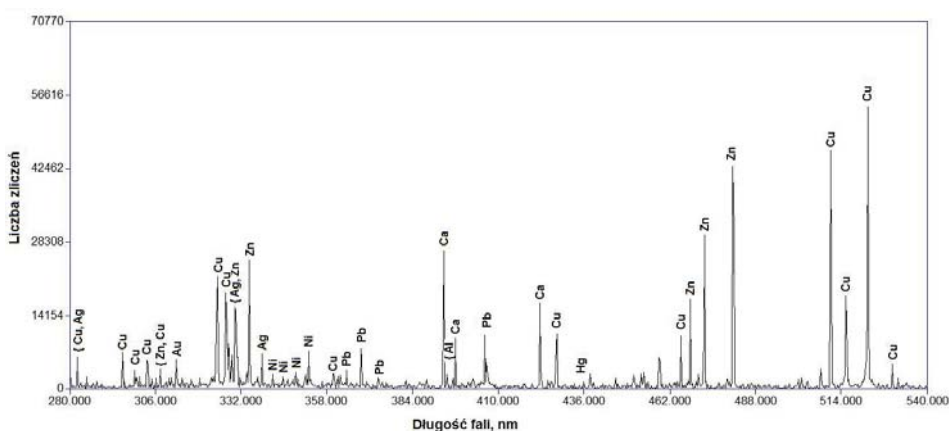
Rys. 7. Pola pomiarowe szuflady (kabinetu) nr 12  
Fot. W. Holnicki



Rys. 8. Pola pomiarowe w szufladach nr 13 i 14  
Fot. A. Guzowska

Badania okuć szuflad i szkatuł przedstawionych na rysunkach 1 – 8 wykonano metodą LIBS [5] w typowym układzie pomiarowym, stosowanym wcześniej do badań innych zbiorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie [4, 6]. Ze względu na olbrzymią ilość uzyskanych danych, w artykule ograniczono się do przedstawienia wyników

badan metalowych okuć oraz ich wybranych dekoracji barwnych. Wszystkie pomiary LIBS były prowadzone w tzw. trybie „stratygraficznym”, tzn. w określonych przez konserwatora miejscach okucia oddawano kolejno w ten sam punkt pewną niezbędną liczbę „strzałów” laserowych. Oznaczało to, że kolejne impulsy lasera, drążąc otwór w powierzchniowej warstwie metalowego okucia docierały stopniowo do takiego miejsca badanego obiektu, gdzie skład chemiczny nie ulegał zmianie. Jeśli badanym polem była barwna aplikacja, to pomiar prowadzono do głębokości, gdy sygnał zanikał. W przypadku okuć w jedno miejsce pomiarowe deponowano 30 impulsów laserowych, zaś w przypadku zdobień, czy aplikacji nawet do 250 impulsów. Sygnałem pomiarowym uzyskiwanym z każdego strzału było widmo promieniowania plazmy, wytwarzane z powierzchni badanego fragmentu okucia (kolejno z coraz większej głębokości, ponieważ każdy następny impuls lasera oddziaływał z powierzchnią utworzoną głębiej w wyniku wcześniejszego odparowania warstwy na skutek oddziaływania poprzedniego impulsu). Na rysunku 9 przedstawiono typowe widmo LIBS zarejestrowane w 20-tym strzale w nieruchome metalowe okucie szuflady nr 12 z kabinetu (SzMB 554 MNW).



**Rys. 9. Widmo LIBS uzyskane w 20-tym strzale w metalowe okucie szuflady nr 12 (kabinet SzMB 554 MNW)**

Zaznaczono na nim piki charakterystycznych linii widmowych pierwiastków znajdujących się w materiale okucia na głębokości odpowiadającej 20-temu strzałowi laserowemu. Można zauważyć, że na tej głębokości oprócz miedzi, składnikami stopu są przede wszystkim cynk, nikiel, srebro, złoto, ołów i rtęć (pojawiający się w widmach wapń i sód są najczęściej zanieczyszczeniem środowiskowym). Łącznie na powierzchni okuć wybrano 55 pól pomiarowych (18 pól do badania składu stopów okuć i 37 pól do badań pigmentów w aplikacjach i zdobieniach, w których wykonywano serie pomiarów. W trakcie badań zarejestrowano w sumie ponad 1700 widm LIBS, które zostały następnie poddane dalszej obróbce w celu otrzymania rozkładów stratygraficznych.

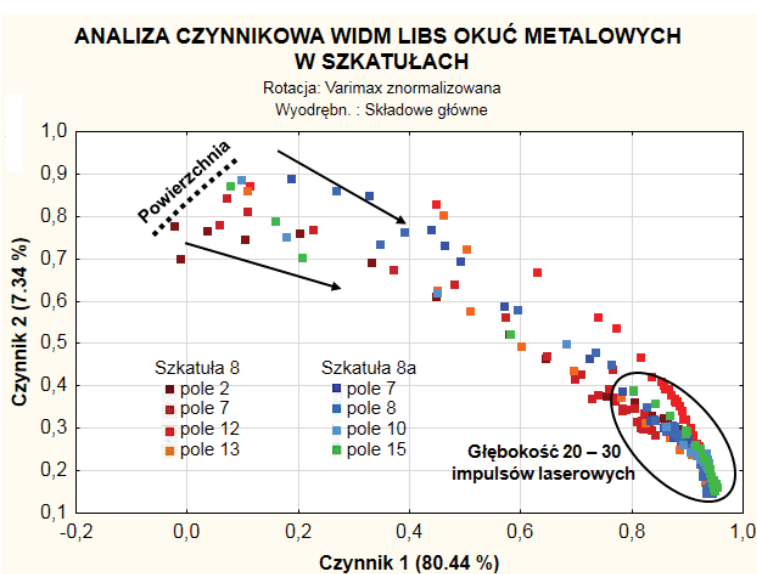
Ponieważ jednym z celów pracy było potwierdzenie (lub zaprzeczenie) podobieństwa badanych okuć, mogącego sugerować ewentualne wspólne autorstwo szkatuł

lub szuflad, to wyniki przedstawiano w taki sposób, że porównywano widma LIBS części metalowych wszystkich okuć (czysty stop) oraz widma w zdobieniach o tym samym kolorze (białe, zielone, itp.). Do tych porównań zastosowano wielowymiarową analizę czynnikową [7–10], na podstawie której w następnym kroku bardziej szczegółowo analizowano widma LIBS, dla których analiza statystyczna ujawniła wyraźne różnice. Wykresy stratygraficzne przedstawiano w funkcji numeru impulsu laserowego, gdyż nie mierzono głębokości krateru przy kolejnym impulsie laserowym. Jednak z innych badań autorów wynika, że dla parametrów lasera użytego w badaniach (energia 10 mJ, czas trwania impulsu 4 ns, długość fali 266 nm) jeden impuls laserowy wytwarzał na powierzchni metalu krater o głębokości 2-3  $\mu\text{m}$ .

### 3. WYNIKI POMIARÓW

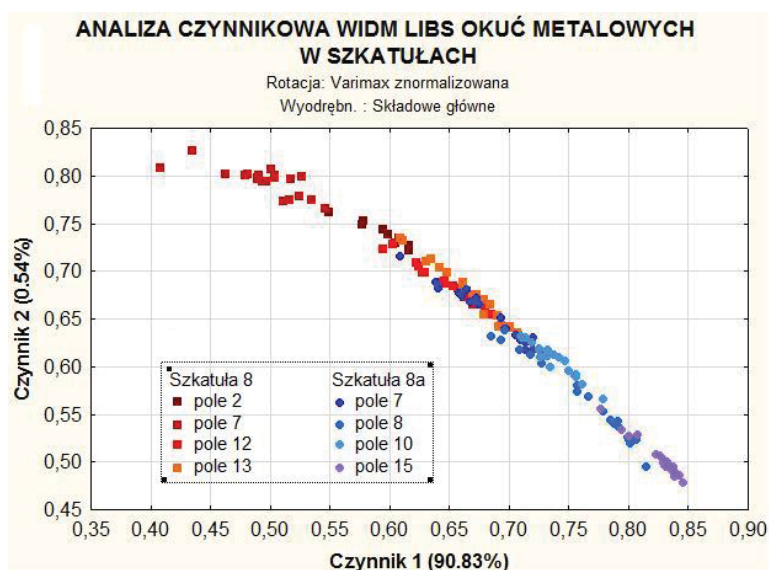
#### 3.1. Analiza metalowych okuć

Widma LIBS uzyskane podczas badań składu materiału, z którego wykonano okucia poddano statystycznej analizie wieloczynnikowej. Na rysunku 10 przedstawiono widma LIBS w okuciach szkatuł między 1 a 30-tym impulsem laserowym, a na rysunku 11 – te same widma w przedziale 11 a 30 impulsem. Generalnie, rysunki w przestrzeni czynnikowej należy interpretować w ten sposób, że im bliżej siebie znajdują się punkty reprezentujące widma LIBS, tym większe jest podobieństwo składów chemicznych reprezentowanych przez te widma.



Rys. 10. Widma LIBS okuć szkatuł nr 8 i 8a od 1-szego do 30 impulsu laserowego

Z rysunku 10 wynika, że wraz z głębokością składy okuć są coraz bardziej do siebie zbliżone (w prawej części rysunku, u dołu) – punkty reprezentujące widma LIBS uzyskane w różnych miejscach okuć nakładają się i trudno wyodrębnić widmo (czyli skład chemiczny) z poszczególnego miejsca okucia. Jednak specyfiką analizy czynnikowej (i w ogóle wielowymiarowej analizy statystycznej) jest wyraźna zależność wyniku końcowego od wyboru danych wejściowych. Zauważając zbiór wejściowy (czyli liczbę widm LIBS poddawanych analizie) możemy oczekiwać pojawienia się różnic nie dających się pokazać przy analizie większej macierzy danych wejściowych. W praktyce oznacza to, że nakładające się na siebie widma LIBS dla strzałów 1-30 (około 230 widm), odzwierciedlające skład chemiczny okucia w konkretnym miejscu i konkretnej głębokości mogą, przy mniejszej ich liczbie poddanej analizie wieloczynnikowej, uwypuklić różnice niezauważalne przy pierwszym kroku. Widać to na rysunku 11, na którym pokazano rezultat analizy wieloczynnikowej widm LIBS obu szkatuł dla impulsów laserowych 11-30 (około 150 widm), czyli analizy, z której usunięto początkowe widma uwidaczniające wyraźny wkład zanieczyszczeń powierzchniowych.



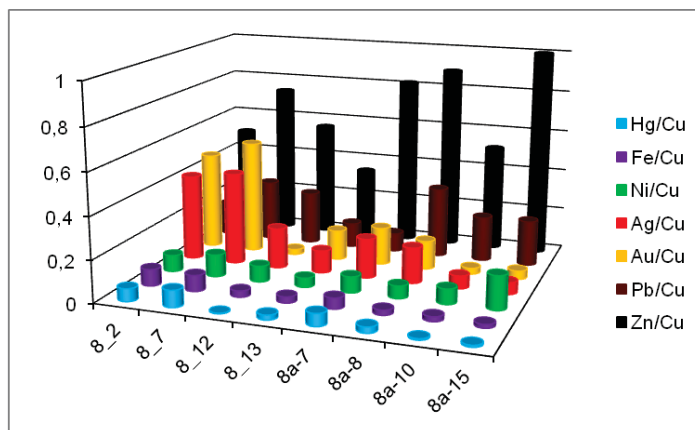
**Rys. 11. Widma LIBS okuć szkatuł nr 8 i 8a od 11-tego do 30 impulsu laserowego**

Wyniki analizy ukazują różnice składów okuć szkatuł na głębokościach 11 – 30 impulsów laserowych to jest w przybliżeniu 20 – 60  $\mu\text{m}$  (widoczna separacja widm) – widma szkatuły nr 8 układają się w górnej połowie wykresu po lewej stronie, a szkatuły 8a – w dolnej prawej ćwiartce. Najbardziej zbliżony skład mają pola 12 i 13 szkatuły 8 oraz pola 7 i 8 szkatuły 8a.

Wszystkie widma szkatuł zawierały miedź, żelazo, nikiel, cynk, srebro, złoto, ołów, czasem rtęć, oraz inne pierwiastki, dające słabszy sygnał. Różnice w widmach polegały na różnym udziale poszczególnych pierwiastków.



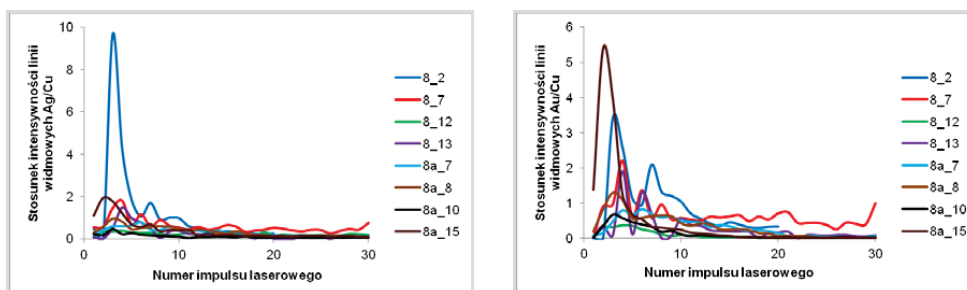
Średnie zawartości kilku pierwiastków w stosunku do miedzi dla impulsów laserowych 11 – 30 przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Średnie względne zawartości rtęci, żelaza, niklu, srebra, złota ołowiu i cynku w materiale okuc szkatuł 8 i 8a dla impulsów laserowych 11 – 30 (35 – 90  $\mu\text{m}$ )

Zwraca uwagę największa ilość niklu i cynku przy niewielkiej zawartości złota i srebra w drugim okuciu (pole 8a-15) szkatuły 8a, co w pierwszej chwili sugeruje nieco odmienny skład – prawdopodobnie przetarcie powierzchniowego złocenia, nierównomierny rozkład pierwiastków w stopie (punkty 8a-12 i 8a-15 należą do tej samej części okucia).

Ponieważ wartości średnie nie odzwierciedlają rzeczywistego składu na danej głębokości, to, dzięki wykonywaniu pomiarów w trybie „stratygraficznym”, można było uzyskać względne rozkłady zawartości poszczególnych pierwiastków w funkcji numeru impulsu laserowego, będącego miarą głębokości. Na rysunku 13 pokazano rozkłady stratygraficzne srebra i złota we wszystkich polach pomiarowych szkatuł.

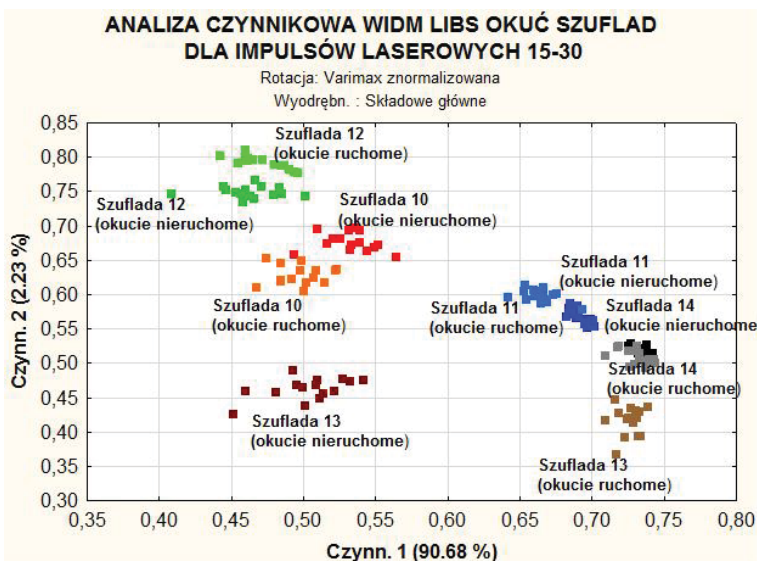


Rys. 13. Stratygraficzne rozkłady złota w okuciach szkatuł

Z rysunku 13 wynika, że, aczkolwiek obecne także na większych głębokościach, zarówno srebro, złoto jak i nie pokazana na wykresach rtęć znajdują się głównie na

powierzchni okuć w cienkiej warstwie o grubości 5 – 10 impulsów laserowych (10-20  $\mu\text{m}$ ). Wynik ten pokazuje grubość amalgamatowego złączenia mosiadzu.

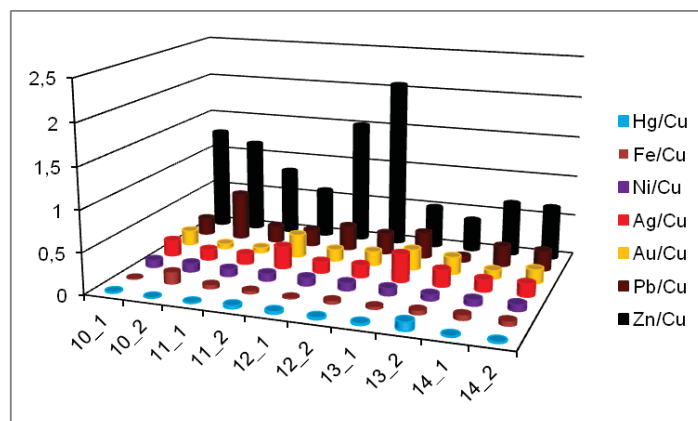
Analogiczną procedurę badania i analizy wyników okuć szkatuł zastosowano do okuć szuflad. W pierwszym etapie dokonano wieloczynnikowej analizy statystycznej widm LIBS wszystkich 10 okuć szuflad (badano 5 szuflad, dla których wykonano pomiary części ruchomych i nieruchomych okuć). Wyniki przedstawiono na rysunkach 14 – 26.



**Rys.14.** Widma LIBS okuć szuflad w przestrzeni czynnikowej (reprezentacja ~ 93%)

Na rysunku 14 przedstawiono w przestrzeni czynnikowej widma LIBS okuć wszystkich badanych szuflad (5 szuflad, 10 okuć). Widma zarejestrowano od 15 do 30 impulsu laserowego (wpływ zanieczyszczeń powierzchniowych był pomijalny). Przestrzeń czynnikowa przenosi prawie 93% wejściowej zmienności widm, czyli składu chemicznego, więc reprezentacja jest bardzo dobra. Punkty obrazujące widma oznaczono w ten sposób, że dla każdego okucia część nieruchoma i ruchomy uchwyt były oznaczone różnymi odcieniami tego samego koloru wybranego dla danej pary. W przypadku kabinetu 12 parą było okucie z szuflady (nieruchome) i zawiasa (ruchome). Jak wynika z rysunku, dla 4 szuflad (10, 11, 12 i 14) składy chemiczne, czyli materiał wejściowy stopu, okucia nieruchomego i ruchomego były, można przyjąć, identyczne, gdyż punkty, czyli widma LIBS, leżą w pobliżu lub nawet nakładają się na siebie (jak np. w przypadku szuflad nr 11 czy 14).

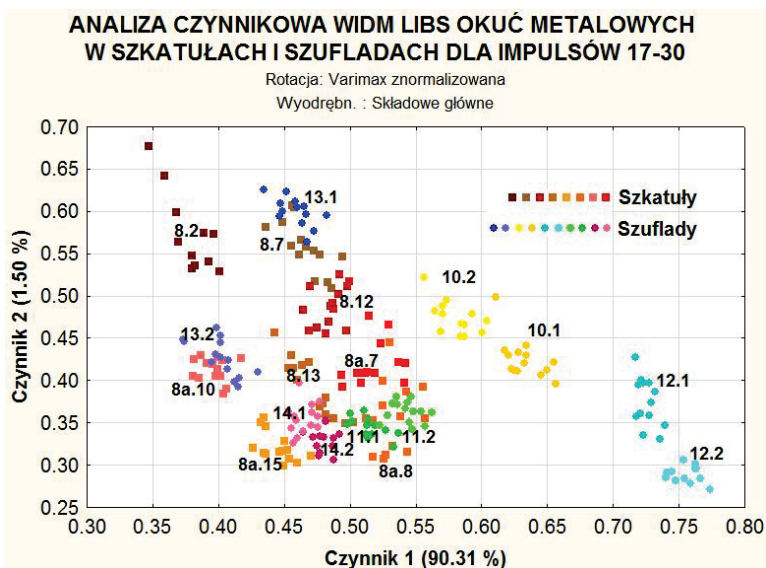
Jedynym wyjątkiem było okucie szuflady nr 13, dla której widma LIBS części nieruchomej i ruchomej są od siebie bardzo oddalone. Zależność ta występowała dla wszystkich głębokości od powierzchni, na której rejestrowano widma. Sugeruje to, że okucie i uchwyt szuflady nr 13 mogły być wykonane z nieco różnych materiałów i niekoniecznie w tym samym czasie.



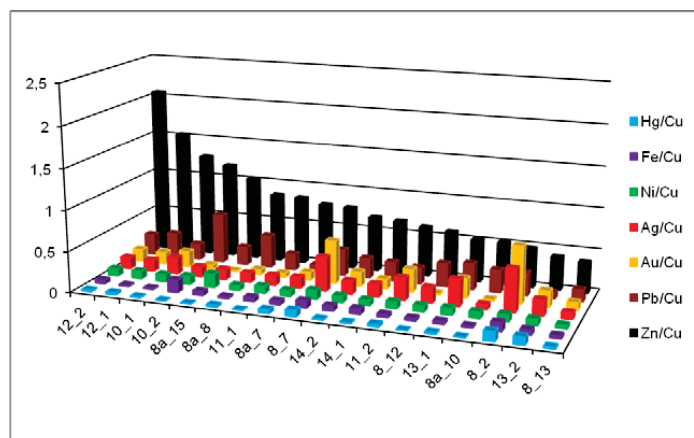
Rys.15. Średnie zawartości rtęci, żelaza, niklu, srebra, złota ołowiu i cynku w materiale okuć wszystkich szuflad dla impulsów laserowych 15 – 30

Na rysunku 15 zestawiono średnie zawartości wybranych pierwiastków (w odniesieniu do miedzi) w tym samym przedziale głębokości (15 – 30 impulsów laserowych). Zwraca uwagę bardzo duża zawartość cynku w okuciach szuflady 12.

Łączne rezultaty wieloczynnikowej analizy statystycznej widm LIBS wszystkich okuć – zarówno szkła, jak i szuflad pokazano na rysunku 16, zaś na rysunku 17 – średnie zawartości poszczególnych pierwiastków w tych okuciach.



Rys. 16. Widma LIBS okuć szkła i szuflad w przestrzeni czynnikowej (reprezentacja ~ 92%)



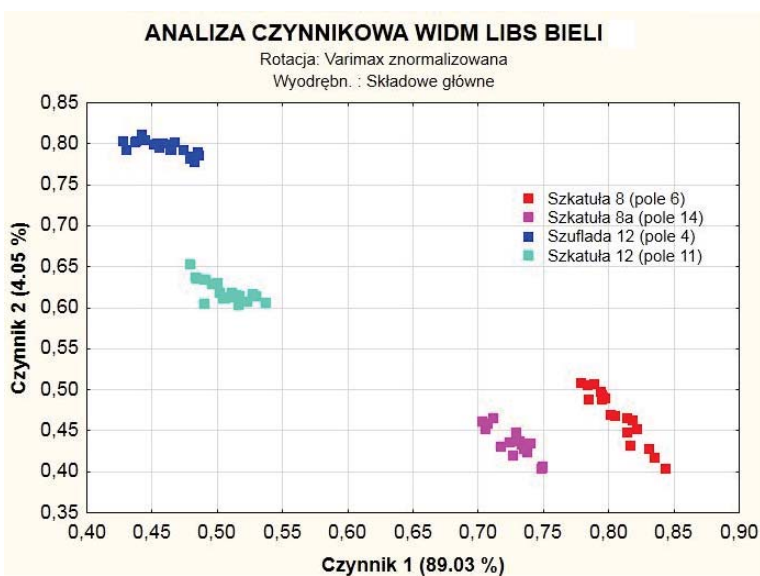
**Rys. 17.** Średnie zawartości rtęci, żelaza, niklu, srebra, złota ołowiu i cynku w materiale okuć szkatuł i szuflad dla impulsów laserowych 17 – 30 (~ 40 – 90 μm)

Z zestawienia przedstawionego na rysunku 17 wynika, że okucia w szkatułach lub szufladach zostały wykonane z takich samych lub o bardzo zbliżonym składzie stopów z wyjątkiem szuflady nr 13, w której okucia zostały wytworzone z wyraźnie różniących się materiałów. Jeśli chodzi o średnie zawartości rtęci, żelaza, niklu, srebra, złota ołowiu i cynku na głębokości 40 – 90 μm, to najwięcej cynku w stopach zawierają okucia szuflad nr 12, 10, 11 i szkatuły nr 8a. Najwięcej złota i srebra zarejestrowano w okuciach szkatuły 8 (okucia 8-2 i 8\_7) i szuflad 11 i 13 (11\_2 i 13-1), zaś najwięcej ołowiu – w okuciach 10\_2, 8a\_8, 8\_7, 13\_1 i 12\_1. Analizując rysunek 14 – 17 można zauważyć, że stop użyty do wykonania okuć kabinetu 12 jest najbardziej zbliżony do mosiądzu okuć szuflady 10 (biurka) ze zbiorów wilanowskich.

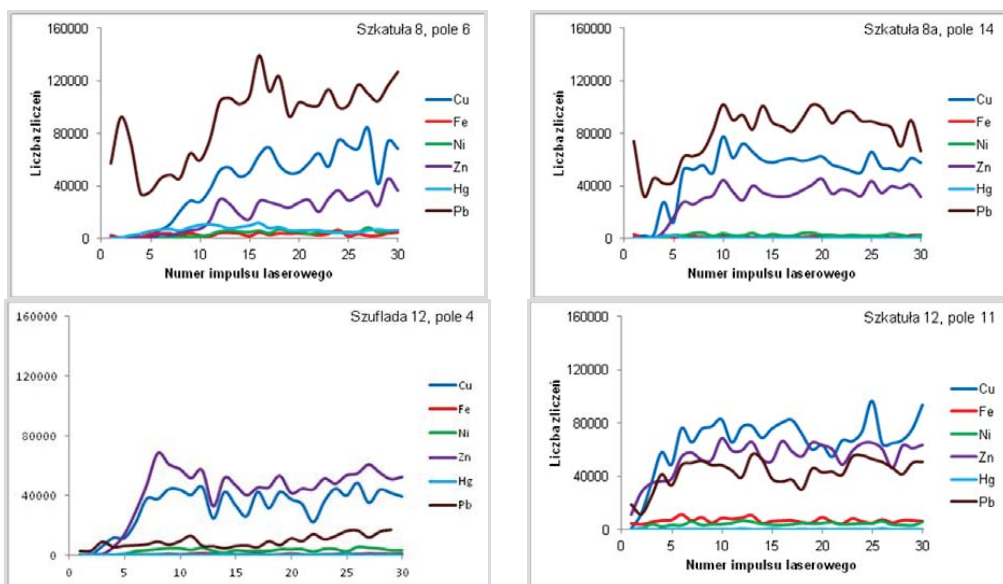
### 3.2. Analiza barwnych dekoracji

Śród badanych zdobień i aplikacji w pracy przedstawiono wyniki zdobień w barwach bieli i zieleni.

Biele przebadano w czterech polach pomiarowych, po jednym polu dla każdej ze szkatuł (pole nr 6 w szkatule nr 8 i pole nr 14 w szkatule 8a) oraz dla dwóch pól szuflady nr 12 (odpowiednio pola nr 4 i 11). Na podstawie 120 widm LIBS opracowano prezentację statystyczną (analiza wieloczynnikowa), przedstawiono wykresy stratygraficzne oraz pokazano zestawienia średnich zliczeń pochodzących od wybranych pierwiastków zidentyfikowanych w widmach LIBS. Wyniki przedstawiono na rysunku 18-20. Z analizy czynnikowej (rys. 18) wynika, że w obu szkatułach użyto tych samych (lub bardzo podobnych) pigmentów, podobnie jak w szufladzie 12, z tym, że pigmenty w szkatułach były inne niż pigmenty użyte w bielach szuflady. Wniosek ten potwierdzają rozkłady stratygraficzne pierwiastków i zestawienia ich średnich sygnałów, co pokazano na rysunkach 19 – 20.

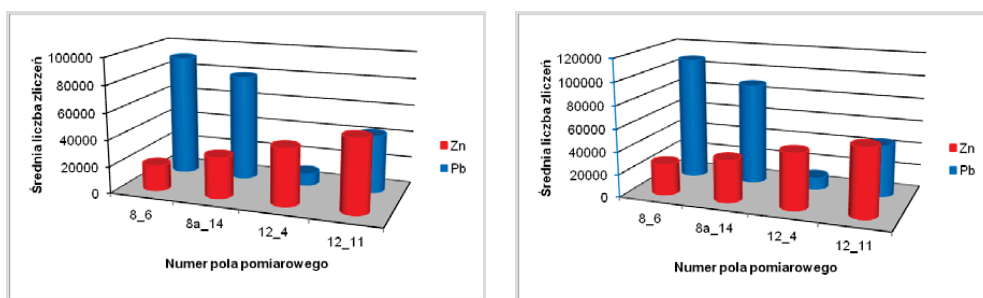


Rys. 18. Analiza czynnikowa widm LIBS w bielach dla impulsów laserowych 11 – 30 (reprezentacja ~ 93%)



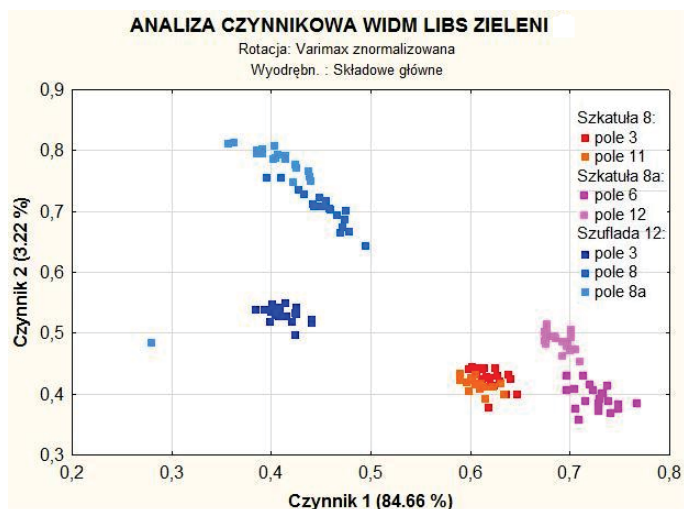
Rys. 19. Rozkłady stratygraficzne miedzi, żelaza, niklu, cynku, rtęci i ołowiu w bielach szkatuł 8 i 8a oraz szufłady nr 12

Z rysunku 19 wynika, że w szkatułach dominuje sygnał ołowiu, co skłania do wniosku, że głównym pigmentem jest tu biel ołowiowa, natomiast w szufladzie – sygnał cynku – głównego pierwiastka bieli cynkowej. Być może jest jakieś inna interpretacja obecności silnego sygnału cynku, gdyż inaczej trzeba by przyjąć, że białe zdobienia powstały w XIX wieku (biel cynkową zsyntetyzowano w 1830 roku), około 100 lat później, niż przypisywane autorstwu Schnella szkatuły wilanowskie. Średnie liczby zliczeń ołowiu i cynku w bielach potwierdzają wnioski z rozkładów stratygraficznych.



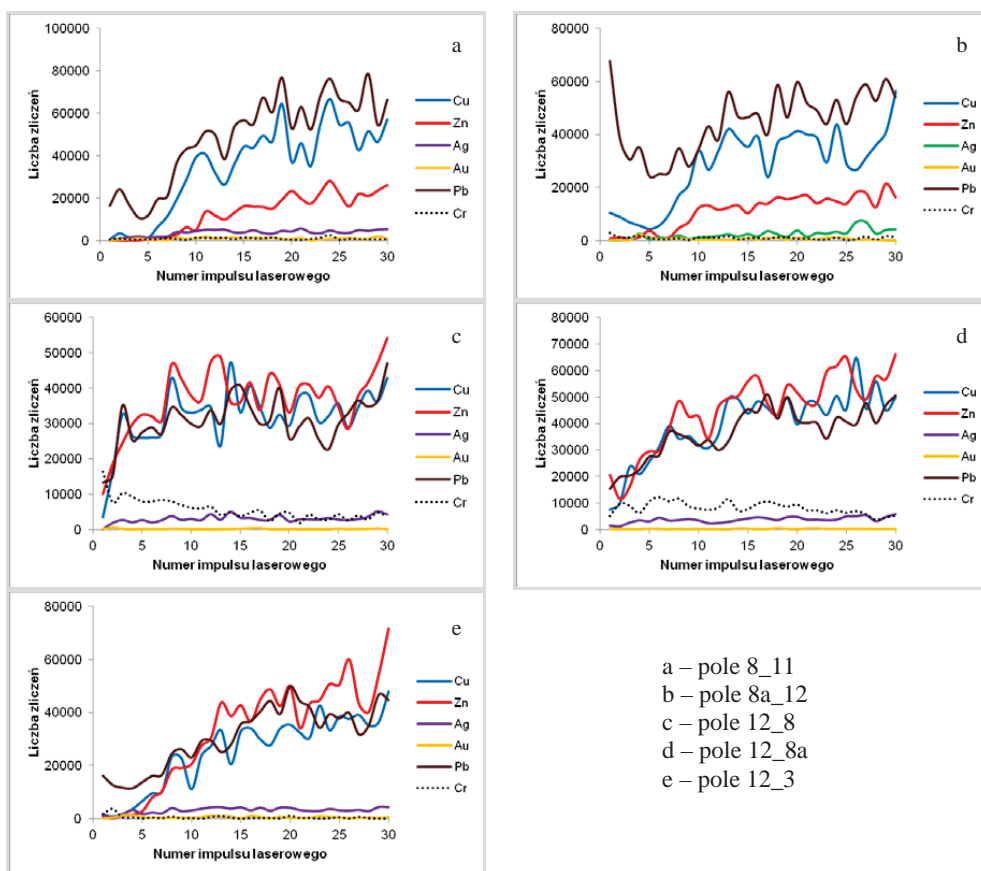
Rys. 20. Rozkłady stratygraficzne cynku i ołowiu w bielach w szkatułach i szufladzie 12 (po lewej dla impulsów 1-30, po prawej – dla impulsów 11-30)

Wyraźnym potwierdzeniem odmienności użytych pigmentów w szufladzie 12 są wyniki badań w zdobieniach barwy zielonej. Tak, jak dla bieli, badania przeprowadzono w obu szkatułach i w szufladzie 12. Prezentację widm LIBS zdobień zielonych w przestrzeni czynnikowej pokazano na rysunku 21.



Rys. 21. Analiza czynnikowa widm LIBS w zielonych dla impulsów laserowych 11 – 30

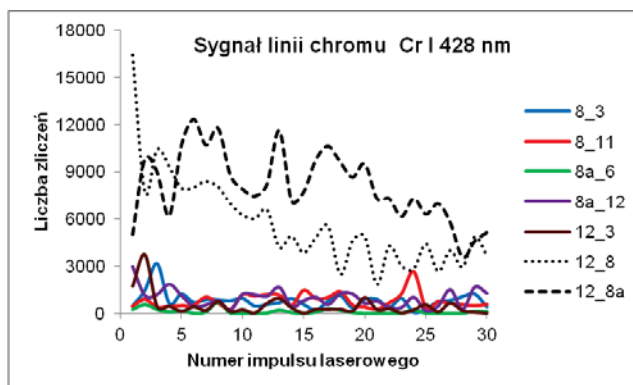
Z analizy statystycznej wynika, że różnic w zielonych pigmentach użytych w szkatułach praktycznie nie widać (widma LIBS, reprezentowane w płaszczyźnie czynnikowej przez punkty, nakładają się na siebie), występują tylko niewielkie różnice pomiędzy szkatułami. Jak zwykle, wyraźna różnica występuje dla zieleni kabinetu nr 12, zwłaszcza dla pól pomiarowych 12\_8 i 12\_8a (tuż obok pola 8). Pigmenty zielone z pola 12\_3 są dość podobne do tych użytych w szkatułach. Są to najprawdopodobniej zwykle pigmenty miedziowe (np. malachit). Na rysunkach 22 – 24 przedstawiono wyniki pomiarów w obszarach zieleni szkatuł i kabinetu.



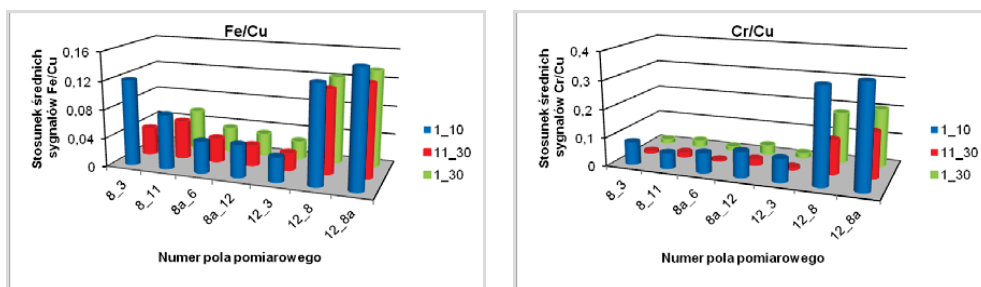
Rys. 22. Stratygraficzne rozkłady Cu, Zn, Ag, Au, Pb i Cr w szkatułach 8 i 8a oraz w szufladzie 12

Potwierdzenie tych wniosków znajdujemy zarówno w wynikach pomiarów stratygraficznych jak i zestawieniach średnich sygnałów wybranych pierwiastków w kolejnych polach pomiarowych z różnych głębokości, które pokazano na rysunku 24. Jednak najważniejszą różnicą między widmami w polach 12\_8 i 12\_8a szuflady 12, a widmami szkatuł oraz również widmami zawiasu kabinetu 12 w polu nr 12\_3 jest bardzo silny sygnał chromu

(rys. 22c, 22d i 23) w polach 12\_8 i 12\_8a. Świadczy to najprawdopodobniej o użyciu zieleni szmaragdowej (chromowej) w okuciu zawiasa kabinetu 12 (pola 12\_8 i 12\_8a), czyli o działaniu z okresu co najmniej z połowy XIX wieku. Dane obliczone na podstawie średnich zliczeń dla linii poszczególnych pierwiastków są spójne z przebiegami stratygraficznymi (patrz kolejne rysunki).



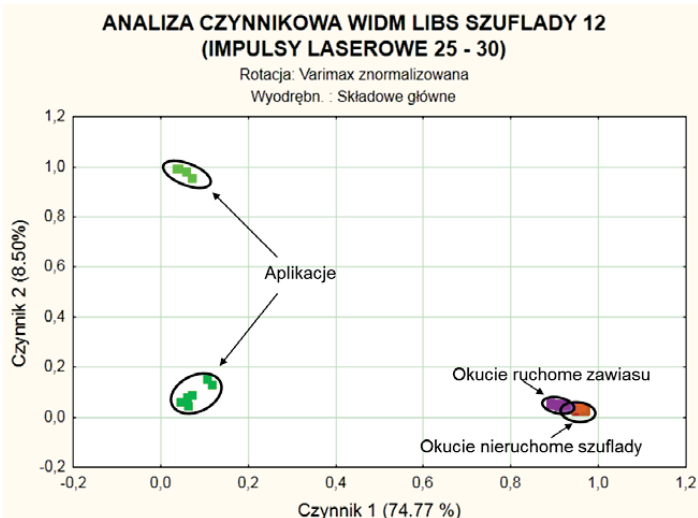
Rys. 23. Sygnał chromu w zieleniach badanych pól pomiarowych szkatuł i szuflady nr 12



Rys. 24. Stosunki sygnałów żelaza i chromu do miedzi w poszczególnych strefach kraterów w zieleniach (głębokości 1–10, 11–30 oraz 1–30 impulsów laserowych)

Osobnym zagadnieniem jest analiza materiałów użytych do dekoracji *chinoaserie* monochromatycznych powierzchni czarnej i czerwonej imitacji laki. Wypukłe aplikacje oraz malowane motywy mieniają się różnymi odcieniami złota. Malowane są pigmentami i proszkami metalowymi, częściowo są pozłacane. W trakcie dotychczas przeprowadzonych badań metodą LIBS wykonano tylko wstępne analizy tych obszarów. Na rysunku 25 widać nie tylko oczywistą różnicę materiałową aplikacji i metalowych okuć, ale także odmienność dwóch badanych aplikacji.





**Rys. 25. Analiza czynnikowa elementów metalowych i wypukłych aplikacji z kabinetu 12 (szuflada i okucie zawiasa)**

#### 4. WNIOSKI

Zastosowanie metody LIBS do badań metalowych okuć XVIII wiecznych szkatuł i szuflad ze zbiorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie i Muzeum Narodowego w Warszawie, a następnie statystycznej analizy czynnikowej do obróbki i interpretacji wyników pozwoliło uzyskać pewne nowe, dodatkowe informacje na temat charakterystyk badanych zabytkowych dzieł sztuki oraz potwierdzić dotychczasowe ustalenia i fakty. Po pierwsze, duże podobieństwo charakterystyk stratygraficznych zbiorów wilanowskich może wskazywać, że wszystkie elementy badanego zbioru zabytków mogą być autorstwa jednego artysty – Martina Schnella. Z wyjątkiem szuflady 13 (Wilanów) pozostałe pary badanych okuć wykonane zostały ze stopu o bardzo zbliżonym, a w zasadzie takim samym składzie – oznacza to, że jedno z oryginalnych okuć szuflady 13 mogło zaginąć i zostało dorobione w późniejszym okresie lub pochodziło z innego zamówienia mistrza.

Zarówno okucia z Wilanowa jak i z Muzeum Narodowego wykonane zostały z połączanego (złotem z dużą ilością srebra) mosiądzu, przy czym stop z zabytku z MNW zawiera największą ilość cynku w badanym materiale. Proporcje użytego stopu są najbardziej zbliżone do okuć z szuflady wilanowskiego biurka. Duża obecność niklu oraz innych pierwiastków w badanych stopach sugeruje lokalizację złóż miedzi, którą zastosowano o wytworzenia stopów – dość prawdopodobnym miejscem wydają się być okolice Mansfeldu na południowo-wschodnim przedpolu gór Harzu w Niemczech [11].

Różnice między wynikami badań kolekcji wilanowskiej i Muzeum Narodowego w Warszawie zaobserwowano dla barwnych zdobień. Przedstawione wyniki badań pigmentów w bielach i zieleniach wskazują na użycie w zdobieniach zawiasa kabinetu z MNW pigmentów, konkretnie bieli cynkowej i zieleni chromowej, wynalezionych około 100 lat

po okresie, w którym tworzył Martin Schnell, to jest w okolicach połowy XIX wieku. Może to być jednak dowód współczesnej konserwacji, bowiem jedno pole zielone w szufladzie z MNW zostało wykonane podobną techniką jak w szkatułach wilanowskich. Pewną odrębność w pigmentach zastosowanych do zdobienia barwnych dekoracji w kabinecie z Muzeum Narodowego stwierdzono również w czerwieniach i błękitach, zarówno jeśli chodzi o analizy stratygraficzne jak i statystyczne. Zarejestrowana odmienność proporcji składników materiału okuć szuflady i zawiasa ze zbiorów MNW może sugerować inny warsztat artystyczny. Wszystkie te różnice, ze względu na niezwykle duże zewnętrzne podobieństwa kabinetu MNW i zbioru wilanowskiego można jednak wytłumaczyć tym, że prawdopodobnie powstał on w okresie, gdy Schnell po śmierci Augusta II mieszkał i tworzył w Warszawie. Być może więc zamawiał złocone brązy w innym warsztacie niż za czasów, gdy pracował dla króla. Ponadto analizując stan zachowania całego kabinetu, rozległe jego przemaalowania, a także widoczne szczególnie na okuciu zawiasa zniszczenia, można założyć, że znaleziona biel cynkowa i zieleń chromowa pochodzą z prac renowatorskich.

Ogromna ilość danych zebrana podczas badań pozwala na różne porównawcze analizy obiektów. W tym artykule przedstawiono tylko niektóre z nich, a możliwa jest dalsza praca nad otrzymanymi wynikami. Z drugiej zaś strony, pojawiające się pytania nasuwają konieczność kontynuacji projektu badawczego, w którym metoda LIBS jest niezwykle pomocna. Pobranie nawet najmniejszych próbek do badań chemicznych z okuć malowanych z jubilerską precyzją barwnymi lakierami byłoby praktycznie niemożliwe.

## LITERATURA

1. Kopplin M. & Kwiatkowska A. *Chinois. Dresdener Lackkunst in Schloss Wilanów*: Münster: Museum für Lackkunst & Warsaw: Wilanow Palace Museum, 2006.
2. Zasławska, D.N.: *Chinoiserie w Wilanowie. Studium z dziejów nowożytnej recepcji mody chińskiej w Polsce*. Wydawnictwo Neriton, Warszawa, 2008.
3. 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 2010*.
4. Guzowska A., Skrzeczanowski W., Marczak J.: *Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym w badaniach warstw malarskich na drzwiach Gabinetu Chińskiego w Muzeum Pałacu w Wilanowie*. *Prace Instytutu Elektrotechniki* 255'12, str.297-324, 2012.
5. Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
6. Modzelewska E., Pawlak A., Selerowicz A., Skrzeczanowski W., Marczak J.: *Use of LIBS method in oil paintings examination based on examples of analyses conducted at the Wilanow Palace Museum*. *Proc. SPIE 8790 Optics for Arts, Architecture and Archaeology IV*, 879005, 2013
7. Panek T.: *Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej*. Oficyna Wydawnicza SGH, Warszawa, 2009.

8. Frątczak E. i in.: Wielowymiarowa analiza statystyczna. Teoria – przykłady zastosowań z systemem SAS. SGH w Warszawie, Warszawa, 2009.
9. Balicki A.: Statystyczna analiza wielowymiarowa i jej zastosowania społeczno-ekonomiczne, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2009.
10. STATISTICA10 PL, Pakiet zaawansowany, 2011.
11. Salski W. Opracowanie własne, 2013.

*Rękopis dostarczono dnia 08.05.2014 r.*

## THE USE OF LIBS IN COMPARATIVE TESTS OF ANTIQUES OF MARTIN SCHNELL AUTHORSHIP

Anna GUZOWSKA,  
Wojciech SKRZECZANOWSKI, Andrzej ANTONIK

**ABSTRACT** *Museum of King Jan III's Palace at Wilanów is a custodian of antiques collection decorated with chinoiserie by outstanding Saxon artist, Martin Schnell. Nowadays, among works of Martin Schnell preserved in Wilanów collection, decoration of the King's Chinese Cabinet in the main part of the palace and some various pieces of furniture (secretaries and cabinets) are the most valuable. The aim of the paper was the comparison of selected antiques of the Schnell authorship from Wilanów collection with one showpiece (a cabinet drawer) from National Museum in Warsaw (MNW), which authorship, due to apparent likeness of style and technology, could be also attributed to the master workshop. The LIBS method was used in experiments while multivariate statistical (factorial) analysis was applied in measurement results processing. Alloy components of metal fixtures were identified and pigments used in color decorations from examined artworks were determined. Initial research results revealed, however, pretty dissimilarities in material and technology characteristics between Wilanów antiques and the object from the MNW. The hitherto results imply necessity of additional investigations with the use of larger set of diagnostic methods in order to confirm presented results and final determination the MNW object authorship.*

**Keywords:** *LIBS, factorial analysis, artworks of Martin Schnell*



**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 100 artykułów i referatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych. Aktualnie w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej zajmuje się badaniami z zakresu spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym.



**Mgr inż. Andrzej ANTONIK** jest specjalistą z dziedziny elektroniki laserowej systemów zarządzania jakością. Autor i współautor ponad 50 artykułów, patentów i referatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych. Aktualnie zajmuje się systemami zarządzania w działalności badawczej.