

Elżbieta MODZELEWSKA
Agnieszka PAWLAK
Wojciech SKRZECZANOWSKI

BADANIE OBRAZÓW SZTALUGOWYCH METODĄ LIBS Z WYKORZYSTANIEM ANALIZY STATYSTYCZNEJ

STRESZCZENIE *W pracy przedstawiono wyniki badań sześciu obrazów powstałych w XVII i XVIII wieku – stworzonych prawdopodobnie przez artystów blisko związanych z dworem króla Jana III. Cztery z badanych dzieł przypisano M.A. Palloniemu, natomiast twórcy pozostałych dwóch nie zostali dotąd zidentyfikowani. Celem badań była analiza techniki i technologii malowideł oraz porównanie ich cech warsztatowych. Do badań warstw malarskich wykorzystano m.in. metodę spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym, a dla porównań otrzymanych wyników zastosowano wielowymiarową analizę statystyczną. Metoda LIBS jako mikroniszcząca, znacznie rozszerza możliwości badania warstw malarskich, pozwala bowiem na dokonywanie analiz w takich miejscach, z których pobranie próbek tradycyjnymi sposobami byłoby niemożliwe. W trakcie prac zidentyfikowano pigmenty występujące w wyznaczonych punktach i określono układy stratygraficzne pierwiastków w kolejnych warstwach technologicznych, a następnie wyniki badań porównywano za pomocą analizy czynnikowej.*

Słowa kluczowe: *obrazy sztalugowe, LIBS, analiza czynnikowa*

1. WSTĘP

Zespół pałacowo-ogrodowy w Wilanowie to jeden z najwspanialszych zachowanych zabytków okresu baroku w Polsce. Wybudowany w latach 1677-1696, dla króla

mgr Agnieszka PAWLAK, mgr Elżbieta MODZELEWSKA

e-mail: [apawlak; emodzelewska]@muzeum-wilanow.pl

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

dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI

e-mail: wskrzeczanowski@wat.edu.pl

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

Jana III i królowej Marii Kazimiery de la Grange d'Arquien, był ich ulubioną letnią rezydencją, w której król po trudach wojennych zmaganiach odpoczywał u boku swej żony.

Jan III był nie tylko wojownikiem i zwycięskim bohaterem bitwy wiedeńskiej z 1683 r., ale również wszechstronnie wykształconym miłośnikiem sztuki i opiekunem artystów. Dla dworu królewskiego pracowali m.in. francuscy malarze: Claude Callot, Alexandre-Francois Desportes, czy włoscy, jak Michał Anioł Palloni i Martin Altomonte. Król fundował też zagraniczne stypendia rodzimym zdolnym twórcom, aby wykształcić nauczycieli na potrzeby własnej akademii artystycznej. Jego protegowanymi zostali Jan Reisner i Jerzy Eleuter Siemiginowski – stypendyści rzymskiej Akademii św. Łukasza.

Król – erudyta był też zapalonym kolekcjonerem dzieł sztuki, które sprowadzał z całej Europy. Niestety, zgromadzone cenne zbiory podzielone po jego śmierci przez spadkobierców uległy rozproszeniu. Kolejni właściciele Wilanowa próbowali odzyskiwać pamiątki po Janie III i odbudowywać zgromadzone w jego rezydencji kolekcje. Burzliwe dzieje Rzeczypospolitej, zabory i wojny powodowały jednak zatracanie dzieł sztuki, jak również archiwaliów, w tym dawnych inwentarzy i innych spisów ruchości rodziny Sobieskich.

Od zakończenia II wojny światowej, historycy sztuki prowadzą prace nad zebraniem wiedzy o tym, jakie dzieła posiadał król w swoich zbiorach, szukają też potwierdzenia działalności królewskiej akademii sztuki. Konsekwentnie podejmowane są starania, aby odtworzyć królewską kolekcję. O ile wiele malowideł ściennych czy plafonowych, stanowiących wystrój pałacu, zachowało się do naszych czasów, o tyle wyjątkowo trudno ustalić losy i zidentyfikować obrazy sztalugowe, należące do zbiorów Jana III, w tym i te, które powstały na jego zamówienie. Na przestrzeni dziejów były one przedmiotem handlu, ulegały licznym przeobrażeniom, a także mniej lub bardziej fachowym renowacjom. Zwykle też nie były sygnowane, co dodatkowo utrudnia odtworzenie kolekcji.

Konserwatorzy i historycy sztuki, którzy obecnie opiekują się zbiorami zgromadzonymi w Muzeum Pałacu w Wilanowie pracują nad atrybucją zachowanych do naszych czasów zabytków. Działalność każdego z malarzy dworu Jana III wymaga odrębnych, wielokierunkowych badań, które rozpoczęto od Michała Anioła Palloniego. Malarz znany jest przede wszystkim z monumentalnych realizacji ściennych, zrealizowanych na terenie Polski i Litwy, w tym cyklu fresków w galeriach ogrodowych pałacu wilanowskiego. Pozostawił także zbiór obrazów sztalugowych poddawanych obecnie badaniom. Równolegle realizowany jest projekt, który ma na celu zebranie materiału porównawczego do poznania i skatalogowania różnic pomiędzy techniką i technologią niesygnowanych portretów Jana III i jego rodziny, powstałych najprawdopodobniej za życia króla.

2. PRZEDMIOT BADAŃ

Badania na terenie Muzeum Pałacu w Wilanowie przeprowadzone za pomocą metody LIBS [1] objęły sześć z ośmiu obrazów wpisujących się w powyższe projekty. W niniejszym artykule przedstawiono najciekawsze wyniki analiz sześciu malowideł: czterech obrazów przypisywanych Michałowi Aniołowi Palloniemu oraz dwóch portretów króla stworzonych przez nieznaną autorów.

Są to dwa portrety Jana Dobrogosta Krasieńskiego (jeden będący własnością muzeum wilanowskiego [2], drugi – Muzeum Narodowego w Kielcach [3] oraz dwa przedstawienia Chrystusa Umęczonego – z kościoła pw. Wniebowzięcia NMP w Toruniu i obraz będący własnością Muzeum Archidiecezji Częstochowskiej [4].

Kolejne dwa obrazy objęte badaniami to dzieła nieznanego autorstwa, wpisujące się w odrębny projekt badawczy – reprezentacyjne portrety króla w antykizowanym stroju. Przyjmuje się, że większy z nich, namalowany w Wenecji (o czym mówi inskrypcja na odwrocie), stał się wzorem dla drugiego, który mógł być repliką warsztatową [5]. Badania prowadzono m.in. w celu potwierdzenia bądź wykluczenia tej hipotezy.

Niektóre z wymienionych wyżej obrazów poddane były pracom konserwatorskim, poprzedzonym analizami mikrochemicznymi i stratygraficznymi, wykonanymi na mikropóbkach pobranych z warstw malarskich i zapraw. Badania te miały na celu określenie kolejnych warstw technologicznych oraz wstępną identyfikację zastosowanych pigmentów. Dla potwierdzenia uzyskanych wyników wskazane było rozszerzenie obszaru analiz. W tym celu zastosowano metodę LIBS, która przez swą małą inwazyjność umożliwia przeprowadzanie badań w miejscach, z których trudno byłoby pobrać próbki tradycyjnymi metodami. Wybrano m.in. punkty usytuowane w dobrze zachowanych centralnych partiach kompozycji, gdzie badany pigment występował na małym obszarze, jak np. czerwień ust, czy czerwona brosza, na portretach Króla Jana III (czerwień nie występuje w żadnym innym miejscu na tych obrazach).

Badania metodą LIBS umożliwiły analizowanie każdego obrazu osobno – struktury i składu warstw w poszczególnych punktach każdej z kompozycji. Jednocześnie pozwoliły na porównania określonych miejsc w różnych przedstawieniach w rejonach o zbliżonych barwach, np. na karnacjach czy czerwieniach. Finalnie w badaniu dzieł sztuki istotna jest komplementarność analiz, włączanie w nie wszelkich dostępnych metod, a także bezpośrednich obserwacji konserwatora, które są kluczowe w trakcie ostatecznej interpretacji nie zawsze jednoznacznych wyników badań.

3. OBRAZY SZTALUGOWE I PROCEDURA BADAWCZA

3.1. Technika malarska obrazów w XVII i XVIII wieku

W epoce nowożytnej obrazy malowano zwykle wielowarstwowo, to znaczy, że na odpowiednio przygotowane podłoże (płócienne bądź drewniane) nakładano warstwę lub kilka warstw zaprawy przygotowywanej zwykle na bazie kredy lub gipsu oraz linek, lub mieszanin tych składników. Często po wyschnięciu zaprawy pokrywano ją jednobarwnym podmalowaniem, na którym dopiero powstawało właściwe malowidło. Końcowy efekt uzyskiwano przez nakładanie na siebie kolejnych warstw barwnych, stanowiących niekiedy mieszaniny różnych pigmentów utartych ze spoiwem. W przypadku mniej wyszukanych warsztatów malarskich, np. cechowych, struktura malowidła była prostsza, a ilość warstw malarskich mniejsza. Technikę danego artysty czy warsztatu malarskiego określają różnice w sposobie budowania obrazu. Niekiedy zidenty-

fikowane pigmenty mogą wskazywać na czas powstania dzieła, ale niestety w wielu przypadkach produkowane z minerałów czy naturalnych gliniek stosowane były przez wieki, co nie pozwala na dokładne datowanie. Obrazy z XVII i z początku XVIII w. malowane były zwykle z zastosowaniem stosunkowo wąskiej palety kolorów uzyskanych z szerokiej gamy naturalnych pigmentów ziemnych, zawierających duże ilości tlenków metali, zwłaszcza tlenków żelaza, o różnych odcieniach. Dlatego istotne jest uchwycenie wszelkich danych świadczących o składzie pierwiastkowym i obecności ewentualnych domieszek czy śladowych elementów, które mogą scharakteryzować dany pigment.

Przy analizie metod pracy artysty ważne są również obserwacje szlifów stratygraficznych wykonanych na pobranych mikropróbkach warstw malarskich. Układ nawarstwień komplikuje się w przypadku występowania późniejszych ingerencji – wielokrotnych nieraz przemalowań i retuszy. Dlatego prześledzenie techniki i historii zmian obrazu wymaga zastosowania uzupełniających się metod badawczych – wsparcia analiz mikrochemicznych innymi badaniami, np. opartymi na spektroskopii, jak LIBS.

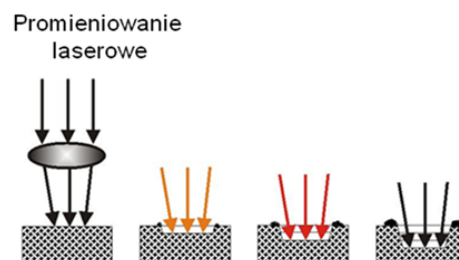
Tradycyjna identyfikacja pigmentów i analiza szlifów stratygraficznych wykazała, że zaprezentowane w artykule obrazy malowane były na zaprawach o różnych odcieniach, od jasnokremowego do czerwono-brązowego. W ich skład wchodziły zarówno kreda, jak i glinokrzemiany oraz tlenki żelazowe. Identyfikacja pigmentów wykazała w warstwach czerwieni obecność cynobru (vermilionu), minii i czerwieni żelazowych, w warstwach z bielą – bieli ołowiowej, często z dodatkiem kredy, a w partiach żółtych także żółceni cynowo-ołowiowej. Analizy LIBS zobrazowały zróżnicowane i skomplikowane struktury warstw malarskich poszczególnych dzieł i pozwoliły na dokonywanie ciekawych zestawień.

3.2. Zastosowana procedura badawcza

Badania pigmentów użytych w obrazach przedstawionych w rozdziale 4 wykonano w typowym układzie pomiarowym LIBS, stosowanym wcześniej do badań innych zbiorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie [6, 7]. Wszystkie pomiary LIBS były prowadzone w tzw. trybie „stratygraficznym”, co oznacza, że w określonych przez konserwatora miejscach obrazu oddawano kolejno w ten sam punkt pewną niezbędną liczbę „strzałów” laserowych, aż do momentu zaniku sygnału pomiarowego. Oznaczało to, że kolejne impulsy lasera, drążąc otwór w powierzchniowej warstwie obrazu, docierały stopniowo poprzez warstwę malarską i zaprawę do podobrazia.

Minimalna liczba impulsów laserowych potrzebnych do określenia struktury zależała od grubości warstwy malarskiej i zaprawy i zawierała się między 50 a 200. Sygnałem pomiarowym uzyskiwanym z każdego strzału było widmo promieniowania plazmy, wytwarzane z powierzchni obrazu (kolejno z coraz większej głębokości, ponieważ każdy następny impuls lasera oddziaływał z powierzchnią utworzoną głębiej w wyniku wcześniejszego odparowania warstwy na skutek oddziaływania poprzednika). Łącznie zarejestrowano 980 widm LIBS, które zostały następnie poddane dalszej obróbce w celu otrzymania rozkładów stratygraficznych. Ideę pomiaru stratygraficznego przedstawiono na rysunku 1.

Ponieważ metoda LIBS pozwala na jednoczesną rejestrację wszystkich pierwiastków obecnych w plazmie, to oprogramowanie teoretycznie umożliwiało uzyskanie z jednego pola pomiarowego rozkładów stratygraficznych wszystkich pierwiastków z tablicy Mendelejewa. Jednak w celu zoptymalizowania opracowania wyników pomiarów, obróbce poddawane były sygnały takich pierwiastków, jak C, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sn, Sb, Ba, Hg oraz Pb, które najczęściej identyfikowano w widmach. W wielu jednak przypadkach sygnał od szeregu pierwiastków był nierejestrowalny i w dalszej części przedstawione są rozkłady stratygraficzne pierwiastków, które występują w pigmentach decydujących o barwie. W konsekwencji, na kolejnych rysunkach pokazywano zazwyczaj rozkłady Pb, C, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn, Hg i Pb w celu potwierdzenia lub odrzucenia hipotezy o użyciu przez autora konkretnego pigmentu. Miarą zawartości danego pierwiastka w warstwie była wybrana linia widmowa tego pierwiastka.



Rys. 1. Idea pomiarów stratygraficznych

4. REZULTATY BADAŃ

Spośród ogromnej liczby otrzymanych wyników badań w artykule prezentowane są tylko niektóre, dotyczące karnacji i obszarów czerwieni, a także zapraw wybranych obrazów. Osobno omówione zostały zagadnienia dotyczące dwóch portretów Jana III, a osobno czterech obrazów przypisywanych Palloniemu. Na zakończenie eksperymentalnie za pomocą metody statystycznej, zaprezentowano zbiorcze zestawienie ukazujące rejony, w których wszystkie badane obrazy wykazują względem siebie różnice i podobieństwa.

4.1. Portrety Króla – zaprawy

Badaniom poddane zostały dwa portrety Jana III – przedstawienie króla w wieńcu laurowym (zwane dalej „dużym Sobieskim”) oraz prawdopodobnie jego replika warsztatowa, o bardzo podobnej, lecz okrojonej kompozycji i widocznych różnicach stylistyczno-formalnych w detalach stroju i twarzy (zwana dalej „małym Sobieskim”). Portrety króla przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

Wcześniej wykonane badania stratygraficzne wykazały, że obydwa obrazy mają podobny, prosty układ kolejnych warstw technologicznych: na barwnej czerwono-ugrowej, grubej zaprawie farba nakładana była w jednej lub w kilku warstwach, w zależności od miejsca kompozycji. Z obu obrazów tradycyjnymi metodami pobrano w sumie siedem próbek.

Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym pozwoliła na poszerzenie wstępnych obserwacji dzięki temu, że analizy w trybie „stratygraficznym” można było

przeprowadzić w sposób mikroniszczący w dodatkowych 17 punktach na powierzchni obu malowideł. Badania te potwierdziły zarówno budowę technologiczną, jak i skład pierwiastkowy kolejnych warstw.



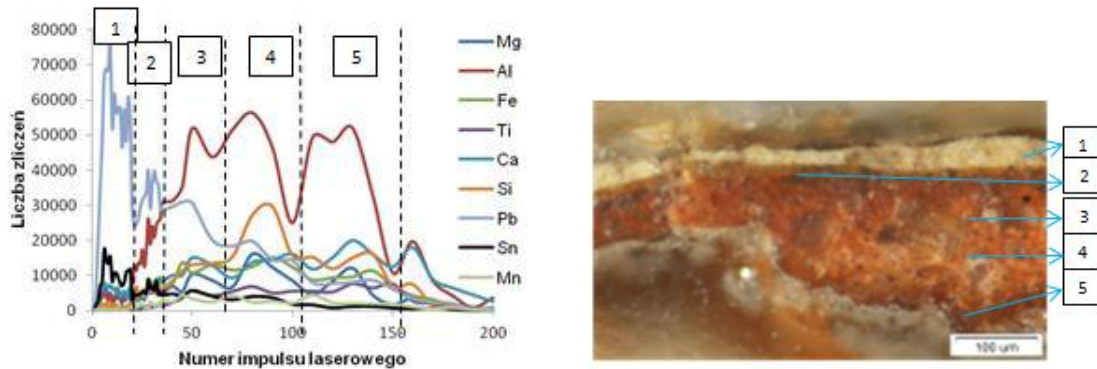
Rys. 2. Portret Króla Jana III („duży Sobieski” Wil.1348), autor nieznany, XVII w., wym. 73 × 60 cm, obraz przed konserwacją



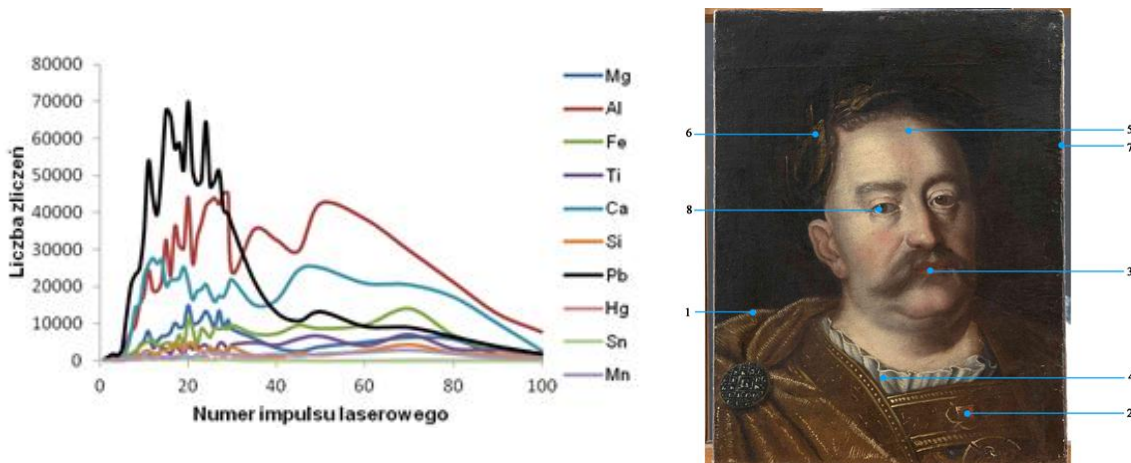
Rys. 3. Portret Króla Jana III („mały Sobieski” Wil.1197), autor nieznany, XVII w. (?), wym. 48 × 37 cm

Spośród wszystkich pierwiastków zidentyfikowanych w badanych warstwach, do prezentacji wybrano te najbardziej charakterystyczne dla zaprawy. Są to: glin (Al), wchodzący w skład glinokrzemianów i tlenków żelaza typowych dla barwnych czerwono-brązowych gruntów; wapń (Ca), który może świadczyć o obecności węgla wapnia (CaCO_3), czyli np. kredy lub gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); oba związki mogą być wypełniaczami zapraw; ołów (Pb) to główny komponent m.in. bieli ołowiowej, którą też identyfikuje się w zaprawach. Analizowane wykresy ujawniły, że gruba zaprawa była nakładana prawdopodobnie w kilku warstwach (2 do 4). Stwierdzono też, że zaprawa w obu obrazach ma podobny charakter i składa się z wypełniaczy stanowiących mieszaninę ziemnych pigmentów mineralnych pochodzących ze złóż naturalnych – glinokrzemianów (Fe-Al-Si), z dodatkiem węgla wapnia (CaCO_3) – prawdopodobnie kredy i bieli ołowiowej ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) lub/i pomarańczowoczerwonej minii (Pb_3O_4), albo/i glejty (PbO). W badanych punktach, „na poziomie” zaprawy wykryto bowiem takie pierwiastki, jak: żelazo (Fe), krzem (Si), glin (Al), wapń (Ca), ołów (Pb), węgiel (C), tlen (O), potas (K), sód (Na). W obydwu zaprawach wykryto domieszki tytanu (Ti) i magnezu (Mg). Tytan w skorupie ziemskiej występuje w postaci minerałów: limenitu, rutyłu, tytanitu, które są obecne w złożach rud żelaza, w skałach magmowych i osadowych. Podobnie tlenki magnezu stanowią domieszki rud żelaza i są obecne w skałach.

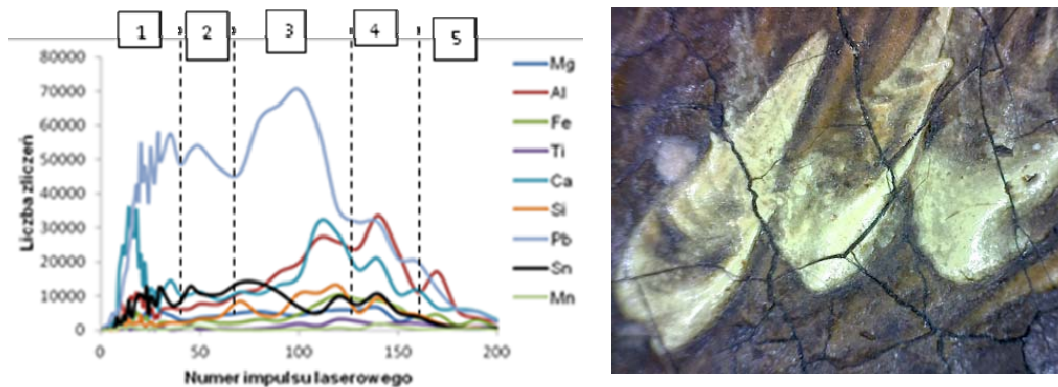
Wykonane dodatkowo badania za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej wykryły obecność kaolinitu ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) w zaprawie, co jest zgodne ze składem pierwiastkowym wynikającym z powyżej przytoczonych analiz metodą LIBS.



Rys. 4. Pełna stratygrafia struktury („mały Sobieski”, Wil.1197):
 warstwa malarska –zaprawa w polu pomiarowym 1 (żółty impast) – po lewej;
 po prawej – 1, 2, 3, 4 – prawdopodobny rozkład kolejnych warstw:
 1 i 2 – warstwa malarska, 3, 4, 5 – kolejne warstwy zaprawy



Rys. 5. Pełna stratygrafia struktury („mały Sobieski”, Wil.1197):
 warstwa malarska – zaprawa w polu pomiarowym 5 (karnacja – czoło)



Rys. 6. Wyniki badań dla pola pomiarowego nr 3 (żółty impast) w obrazie „duży Sobieski”, Wil.1348: po lewej – pełna stratygrafia struktury *wm-z*, po prawej fragment w powiększeniu 200-krotnym

Pełna stratygrafia „małego Sobieskiego” przedstawiona na rysunku 4, potwierdza obecność żółcieni cynowo-ołowiowej na wierzchu struktury (silny sygnał Pb i Sn dla pierwszych 30 impulsów laserowych odpowiadający warstwie 1 i 2). Żółcień cynowo-ołowiowa najczęściej identyfikowana jest w malarstwie europejskim od XV do 1. połowy XVIII wieku, przy czym w XVIII wieku pojawia się rzadziej [8, 9]. W przypadku obrazów nieprzypisanych dotąd żadnemu autorowi, jest to ważna informacja, ponieważ umacnia nas w przekonaniu, że obrazy powstały w XVII wieku. Z kolei w zaprawie dominuje sygnał glinu, krzemu, żelaza oraz niepomijalna obecność tytanu, sugerując użycie do wytworzenia zaprawy mieszaniny glinokrzemianów. Rozkład linii glinu może też świadczyć o podwójnym (lub nawet czterokrotnym) nakładaniu zaprawy. Podobny do glinu jest przebieg linii krzemu i żelaza.

Rysunek 5 ilustruje skład pierwiastkowy struktury: warstwa malarska – zaprawa (*wm-z*) w partii karnacji, na czole portretowanego króla („mały Sobieski”).

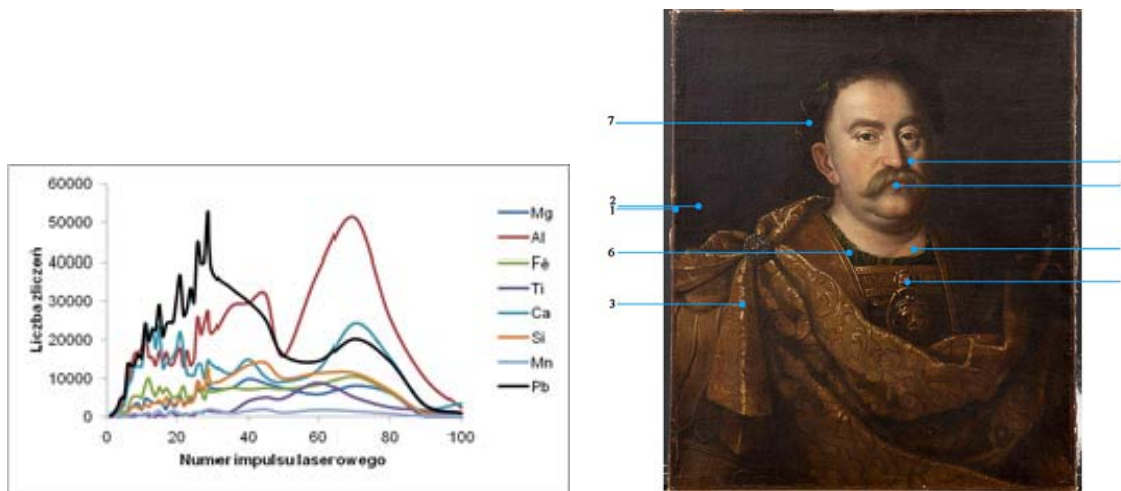
Dla pierwszych 40 impulsów laserowych, które według naszych interpretacji charakteryzują warstwę malarską, obserwujemy silny sygnał ołowiu, ale też zidentyfikowano tu sygnały pochodzące od cyny, wapnia i glinu, można więc przyjąć, że na różowawożółtawy odcień karnacji składa się mieszanina bieli ołowiowej zmieszanej z kredą i z dodatkiem żółcieni cynowo-ołowiowej, cynobru oraz czerwieni pochodzenia ziemnego. Podobny skład pigmentów można zaobserwować w karnacji na drugim portrecie („duży Sobieski”), co przedstawia rysunek 7. Na obu rysunkach zaprawa zaczyna się w okolicach czterdziestego impulsu laserowego i ma podobną grubość – w obu punktach pomiarowych sygnały zamierają około setnego impulsu.

Wykres przedstawiony na rysunku 6 („duży Sobieski”) różni się od pozostałych; wydaje się, że zaprawa rozpoczyna się tu dopiero od ok. 120. impulsu laserowego i położona jest przynajmniej w trzech warstwach, po których obok sygnału od ołowiu pojawia się silny „pik” glinu – pierwiastka charakterystycznego w tym malowidle dla zaprawy. Sygnał „od zaprawy” zamiera dopiero ok. 200. impulsu. Rzeczywiście w partii ugowego płaszcza, malarz drobnymi pociągnięciami pędzla nałożył grubą warstwę bladożółtej farby, chcąc w ten sposób oddać pobłyskujący w świetle, złoty ornament ubioru. Farba, którą namalował żółte impasty, składa się z żółcieni cynowo-ołowiowej, zmieszanej z kredą – na wykresie z przodu widoczny jest silny sygnał wapnia (Ca), który nie był tak wyraźny na rysunku 4. Możliwe, że w większym portrecie, w badanym punkcie grubość impastu jest większa, niż w obrazie mniejszym, stąd inny przebieg linii sygnału Pb i Sn.

W przypadku pola pomiarowego nr 9 na rysunku 7 – jest to karnacja na szyi „dużego Sobieskiego” – obserwujemy jakościowe podobieństwo z rozkładami pierwiastków w karnacji czoła mniejszego portretu (rys. 5). W obu polach pomiarowych grubość struktury jest zbliżona i wynosi około 100 impulsów laserowych (200-300 μm).

Oprócz analiz porównawczych składu warstw malarskich i zapraw obu obrazów, można pokusić się o porównanie ich grubości i ilości warstw. Na przykładzie zaprezentowanych wykresów widać, że nie ma tu jednoznacznych interpretacji. W różnych punktach nawet tego samego obrazu grubość warstw malarskich i zapraw jest różna. Niemniej jednak uogólniając można powiedzieć, że zaprawa była zapewne kładziona w przynajmniej dwóch warstwach i jej grubość, podobnie jak grubość warstwy malarskiej, jest zmienna. Warstwa malarska, w zależności od miejsca waha się pomiędzy 0 a 50 impulsów laserowych, a mniej więcej po 20-50 impulsach lasera zaczyna się zaprawa, która w zależności od miejsca rozciąga się do 100-200 impulsów. W przyszłości

można by spróbować przeliczyć faktyczną grubość danej warstwy na ilość laserowych impulsów.

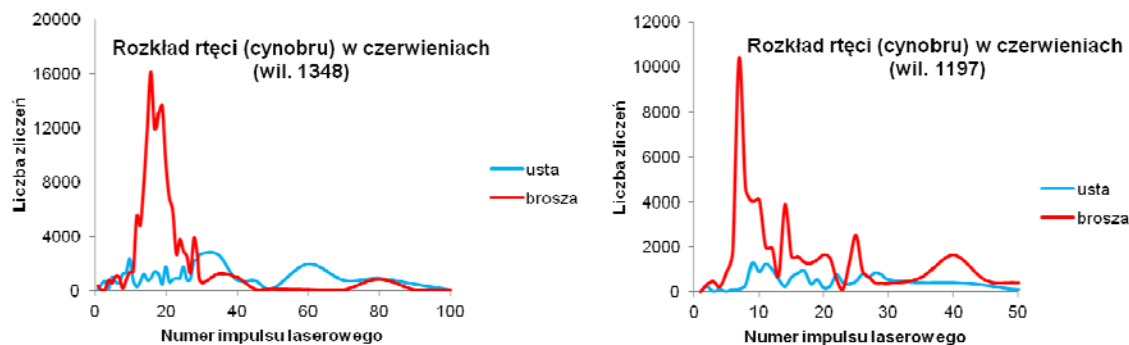


Rys. 7. „Duży Sobieski” ,Wil.1348 – pełna stratygrafia struktury:
warstwa malarska – zaprawa (wm-z) w polu pomiarowym 9 (karnacja – szyja)

4.2. Portrety Króla – czerwienie i zielony/biały kołnierzyk

Ciekawe rezultaty otrzymano porównując skład warstw malarskich w obszarach malowanych czerwieniami; są to usta i brosza na piersi portretowanego. W „dużym Sobieskim” są to punkty pomiarowe 4 i 5; w wizerunku mniejszym to punkty 2 i 3.

W obu przypadkach usta malowano farbą będącą mieszaniną cynobru (HgS), czerwieni żelazowych i prawdopodobnie organicznych oraz prawdopodobnie bieli ołowowej i minii, przy czym stwierdzono bardzo małą zawartość cynobru w stosunku do innych rodzajów czerwieni. Odwrotnie rzecz się miała w przypadku czerwonej broszy na piersiach króla, tam skład mieszaniny jest podobny, jednak proporcje innych rodzajów czerwieni do cynobru są odwrotne: bardzo duża zawartość cynobru w stosunku do innych czerwieni. Dobrze ilustruje to zamieszczony poniżej rysunek 8.



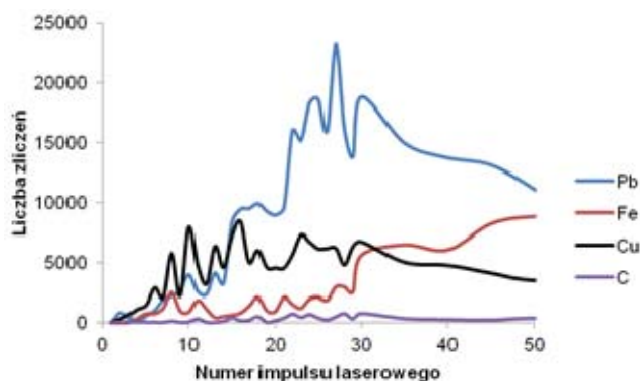
Rys. 8. Rozkład cynobru (rtęci) w czerwieniach w „dużym Sobieskim” (Wil.1348 – po lewej) i „małym Sobieskim” (Wil.1197 – po prawej)



Obraz Wil.1348 po konserwacji, po usunięciu zielonego przemalowania w kołnierzyku



Fragment obrazu Wil.1348 w trakcie konserwacji, widoczna odkrywka ukazująca biel wyłaniającą się spod zieleni kołnierzyka



Rys. 9. Stratygrafia warstwy malarskiej w białym/zielonym kołnierzyku

Analiza LIBS nie pozwala na jednoznaczne określenie rodzaju zastosowanych czerwieni, oprócz cynobru. Bez bardziej zaawansowanych badań mikrochemicznych, reakcji specyficznych oraz obserwacji mikroskopowych ziaren pigmentów i przekrojów stratygraficznych, nie można w sposób jednoznaczny zidentyfikować rodzaju czerwieni. Na podstawie zarejestrowanych silnych sygnałów od glinu, wapnia i nieco słabszych od żelaza – można założyć, że w badanym punkcie zastosowano czerwień żelazową lub ołowiową, lub organiczne osadzone na substratach z zawartością glinu i wapnia – lub też mieszaniny tych trzech rodzajów czerwieni [10].

Analiza LIBS naprowadziła natomiast konserwatorów na fakt istnienia przemalowania w partii zielonego kołnierzyka w większym portrecie (Wil.1348) – rysunku 9. Silne sygnały pochodzące od miedzi w wierzchniej warstwie, a od bieli ołowiowej w warstwie spodniej sugerowały, że pod zieloną farbą kryje się biała. W istocie te dane spektralne zostały potwierdzone przez oko konserwatora. Po przystąpieniu do prac wykonano niewielkie odkrywki w tym miejscu i rzeczywiście spod wtórnych werniksów i cienkiej warstwy zieleni wyłoniła się biel falbanki kołnierzyka. Okazało się, że zieleń na kołnierzyku jest nieoryginalna – pierwotnie był on biały, podobnie jak na mniejszym portrecie.

Dzięki analizom zarówno metodą LIBS uzupełnioną analizami XRD jak i badaniami mikrochemicznymi można z dużą dozą pewności orzec, że w obu obrazach występuje ta sama paleta barwna, a próbki odpowiadających sobie warstw mają bardzo podobny skład chemiczny, a co za tym idzie – podobną strukturę i budowę technologiczną. Potwierdzone więc zostały przypuszczenia historyków sztuki, że jeden z obrazów jest repliką warsztatową i że najprawdopodobniej oba powstały w tym samym czasie i w tym samym w warsztacie.

4.3. Obrazy przypisywane Michałowi Aniołowi Palloniemu

Michał Anioł Palloni był najważniejszym propagatorem włoskiego malarstwa barokowego na terenie Rzeczypospolitej ostatniej ćwierci XVII w. i początku XVIII w. Od 1688 roku był nadwornym malarzem Jana III, ale miał także innych możnych protektorów, m.in. prymasa Michała Radziejowskiego i Jana Dobrogosta Krasieńskiego, który był mecenasem mistrza, aż do jego śmierci ok. 1713 r.

Malarz znany jest przede wszystkim jako autor malowideł ściennych; zachowały się jego monumentalne cykle fresków o tematyce sakralnej, przede wszystkim w Pożajściu i Wilnie na Litwie, w Łowiczu i Węgrowie, a także w galeriach ogrodowych w Wilanowie. Mniej znany jest dorobek malarza w zakresie malarstwa sztalugowego. Nie dysponujemy jeszcze pełną wiedzą na temat techniki, jaką posługiwał się artysta, malując swoje obrazy, dlatego podjęto badania jego warsztatu technologicznego.

Spośród przedstawianych w artykule obrazów, najprawdopodobniej trzy powstały w XVII w., a jeden, portret Krasieńskiego, na początku XVIII w. (rys. 10 i 11). Generalnie rozpiętość czasowa, w jakiej namalowano dzieła, mogła być znaczna, nawet ponad trzydziestoletnia, co może mieć znaczenie przy rozpatrywaniu obserwowanych różnic technologicznych.



Rys. 10. Portrety Jana Dobrogosta Krasieńskiego: po lewej własność Muzeum Pałacu w Wilanowie (137,8 × 99,8 cm), po prawej własność Muzeum Narodowego w Kielcach (108 × 79 cm)



Rys. 11. Przedstawienia Chrystusa Umęczonego: po lewej własność parafii pw. Wniebowzięcia NMP w Toruniu (82,5 × 64 cm), po prawej własność Muzeum Archidiecezji Częstochowskiej (62,5 × 50,5 cm)

Już podczas wstępnej analizy wizualnej malowideł zauważalne są pewne różnice i podobieństwa w sposobie ich opracowania, zarówno jeśli chodzi o zastosowaną technikę, jak również cechy formalne i stylistyczne. Sama tematyka przedstawienia może powodować odmienną pracę malarza – wizerunek religijny ma wzbudzać pewne emocje, a portret prezentować konkretną osobę i jej status. Środki malarskie, jakimi dysponował artysta, i jego kunszt pozwalały na swobodną pracę, bez trzymania się

określonych kanonów, dlatego trudne jest precyzyjne wyodrębnienie pewnych mierzalnych cech definiujących jego warsztat, a wyniki analiz fizykochemicznych muszą mieć wsparcie w badaniach historycznych i stylistycznych.

Rezultaty badań czterech obrazów metodą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym okazały się doświadczeniem bardzo interesującym, szczególnie w zestawieniu z danymi pozyskanymi podczas badań stratygraficznych, mikrochemicznych i z zastosowaniem SEM-EDS. Ilość punktów pomiarowych w obrazach była zróżnicowana, co wiązało się z problematyką każdego malowidła – Krasieński z Wilanowa i z Muzeum Narodowego w Kielcach – po 12, przedstawienie Chrystusa Umęczonego z Torunia – 7, Chrystus z Muzeum Archidiecezjanego w Częstochowie – 4.



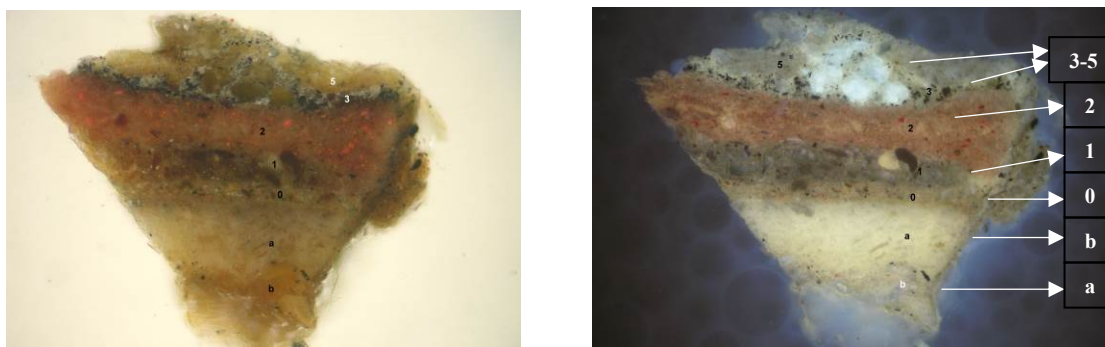
Rys. 12. Punkty pomiarowe na portrecie Jana Dobrogosta Krasieńskiego z Muzeum Pałacu w Wilanowie

Ze względu na bardzo obszerny materiał badawczy, jaki pozyskano, w niniejszym opracowaniu szerzej zaprezentowana zostanie problematyka jednego obrazu, z odniesieniem do wybranych punktów na pozostałych trzech – dla zobrazowania tematyki analiz i zastosowanej metodyki LIBS.

Portret Jana Dobrogosta Krasieńskiego z kolekcji Muzeum Pałacu w Wilanowie jest efektem pracy dojrzałego artysty, co wynika z podeszłego wieku portretowanego, który był rówieśnikiem malarza. Kameralne przedstawienie przeznaczone było najprawdopodobniej do prywatnych apartamentów Krasieńskiego, o czym może świadczyć umieszczenie w pobliżu postaci ulubionego pieska. Obraz w swojej historii przechodził kilkakrotnie zmiany. Bardzo zniszczony, poddawany był wielokrotnie renowacjom, zmieniano też jego format dla dostosowania do nowych miejsc ekspozycji.

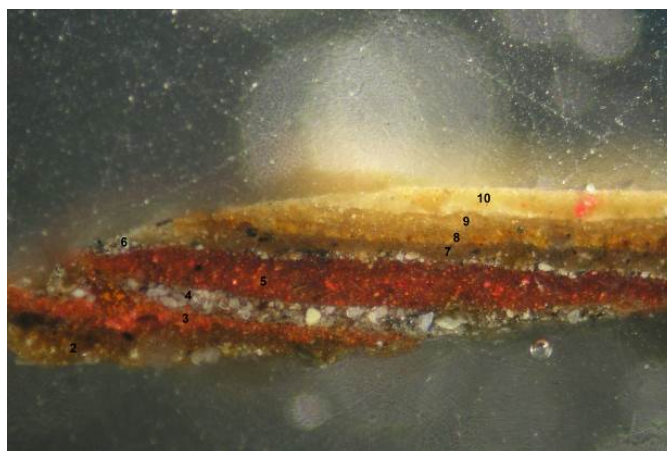
Malowidło ma złożoną, strukturę, z miejscami opracowanymi zarówno cienkimi, jak i grubszymi, bardziej impastowymi warstwami, najprawdopodobniej z zastosowaniem różnych spoiw malarskich. Mikroniszcząca metoda, jaką jest LIBS, umożliwiła potwierdzenie wcześniejszych wyników badań i rozszerzenie wiedzy o technologii i technice obrazu, a także podjęcie nowych doświadczeń.

Potwierdzona została wielowarstwowa budowa obrazu w różnych miejscach karnacji, czerwonego płaszcza i tła, zauważalna także na szlifach stratygraficznych.



Rys. 13. Przekrój stratygraficzny próbki pobranej z czerwonego płaszcza Krasieńskiego, z miejsca styku z jasnym wyłogiem. Fotografie szlifu w świetle przechodzącym i w UV

W skład podstawowego układu (*wm-z*), przedstawionego na rysunku 13, wchodzi: kremowa zaprawa (położona w dwóch warstwach – a, b), dwie warstwy brązowego podmalowania (jaśniejsza – 0 i ciemniejsza – 1), a na nim kilka warstw malarskich, (w tym wypadku prawdopodobnie dwie czerwone (2) oraz na wierzchu szarawe i kremowożółte (od 3 do 5) – autorskie opracowanie atlasowego wyłogu płaszcza.



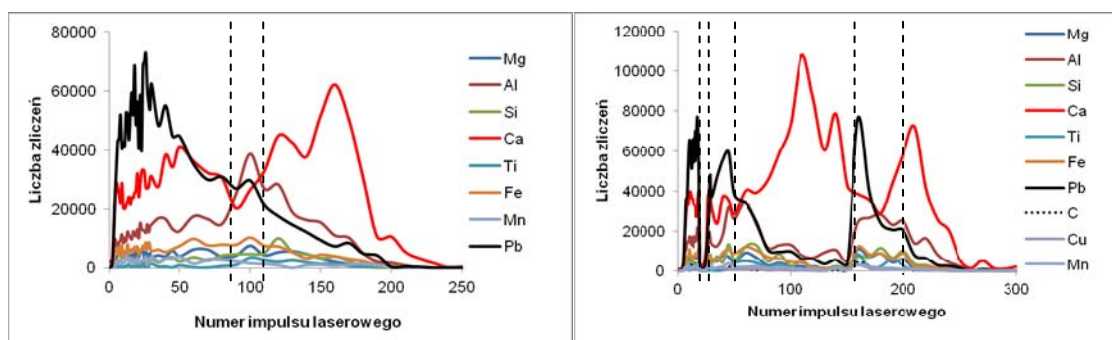
Rys. 14. Na fotografii próbki pobranej z atlasowego wyłogu płaszcza widać wielokrotne przekładanie się nawarstwień o różnym kolorze i grubości

Spotyka się także bardziej skomplikowane układy, jak na rysunku 14.

Tak złożona struktura malowidła znajduje odzwierciedlenie na wykresach opracowanych na podstawie pomiarów LIBS, które wymagają wnikliwych analiz.

4.3.1. Obrazy przypisywane Palloniemu – karnacje

Na wykresach obrazujących punkty z karnacji (rys. 15) widoczne jest zróżnicowanie zarówno grubości, jak i ilości nawarstwień w dwóch punktach pomiarowych tego samego wizerunku. Oprócz podstawowego układu – **zaprawa – barwne podmalowanie – warstwy malarskie**, można zauważyć nietypowy przebieg krzywych i brak zliczeń na wykresie z prawej strony w dwóch punktach (na początku i ok. 20. impulsu). Prawdopodobnie wskazuje to na zastosowanie warstw izolujących lub laserunków ze składników organicznych (werniks i laserunki, na wierzchu lub w środku struktury nie dają żadnego obrazu, co objawia się w postaci braku „piku” na wykresie).



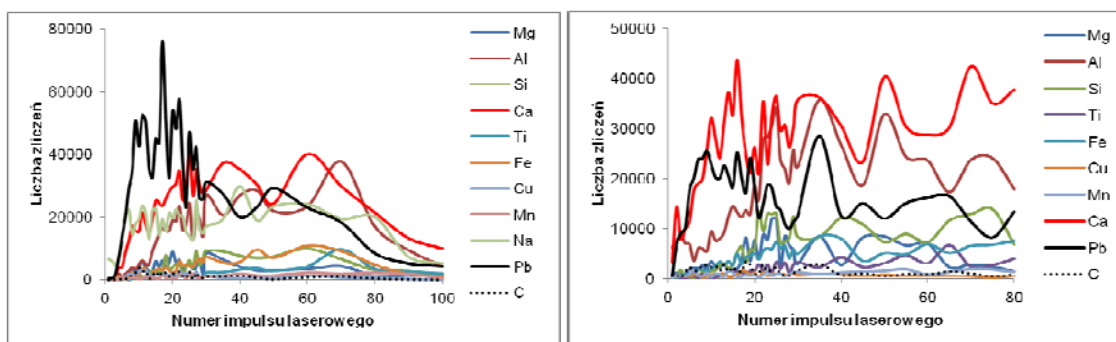
Rys. 15. Rozkłady stratygraficzne JDK z Wilanowa na ręce (po lewej) i na brodzie (po prawej) – pełna stratygrafia (zaprawa + podmalowanie + warstwy malarskie). Brak zliczeń na powierzchni i ok. 20. impulsu na brodzie to prawdopodobnie miejsca warstw izolujących, organicznych – werniksowych

Analizowane wykresy potwierdzają charakter zaprawy, stwierdzony uprzednio w badaniach mikrochemicznych i SEM-EDS – podstawowym wypełniaczem jest kreda (CaCO_3), o czym świadczy obecność kokolitów, zmieszana z bielą ołowiową (Pb) oraz naturalnymi składnikami mineralnymi, nadającymi jej lekko kremowy odcień (obecność glinokrzemianów – Al, Fe, Si, Mg, także domieszki Ti, Mn). W brązowych warstwach podmalowania (na ręce między ok. 80.-120. impulsem, a na brodzie między 170.-200.) widoczna jest większa zawartość Al oraz innych ziemnych składników decydujących o ciemniejszym zabarwieniu (jest tu także Pb z bieli ołowiowej).

Interesujące jest porównanie obszarów karnacji Dobrogosta Krasieńskiego z innymi badanymi obrazami – różnice pokazują wykresy warstw karnacyjnych z portretu Dobrogosta Krasieńskiego z Kielc i przedstawienia Chrystusa z Częstochowy (rys. 16).

W obu przypadkach widoczne są odmienne od obrazu wilanowskiego zaprawy, oparte głównie na glinokrzemianach (stąd ich brązowe zabarwienie). Wykresy odzwierciedlają też różnice w strukturze warstw malarskich, przy czym zauważalne jest pewne podobieństwo układu warstw w karnacjach dłoni Jana Dobrogosta Krasieńskiego z Wilanowa i z Kielc. Obserwacje przedstawienia Chrystusa z Częstochowy, a także obraz

szlifów stratygraficznych próbek pobranych z obrazu wskazują na to, że malowidło wykonane zostało w nieco prostszy sposób. Farba jest tu mieszaniną, w której najprawdopodobniej jest znacznie większa zawartość kredy (silny sygnał Ca) w stosunku do bieli ołowiowej i innych pigmentów, co nadawało jej większą gęstość i zawiesistość. Na kształt wykresów układu (*wm-z*) mają wpływ nie tylko same pigmenty, których zestaw jest zbliżony, ale także proporcje wszystkich składników.



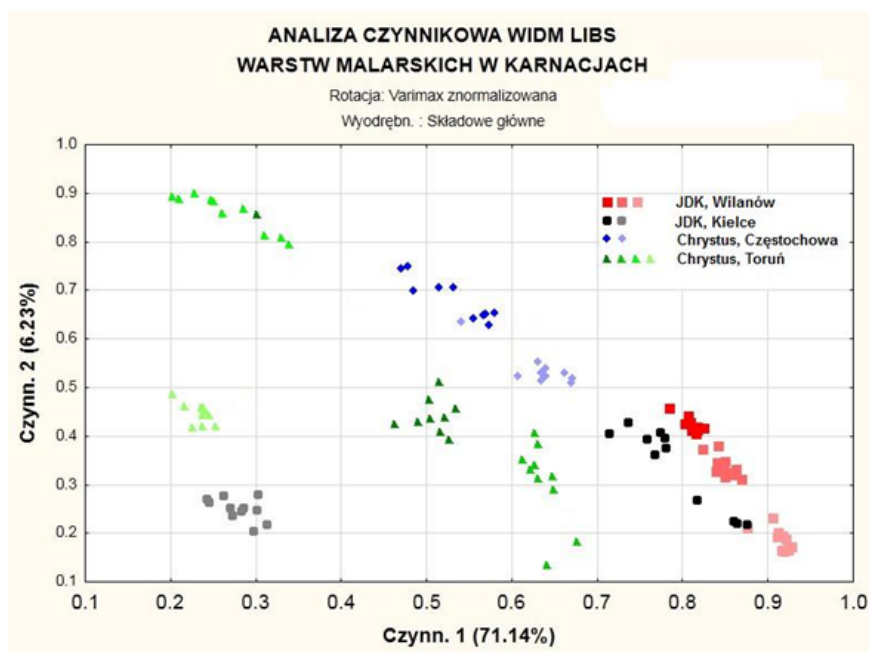
Rys. 16. Rozkłady stratygraficzne w karnacjach na prawej dłoni JDK z Kielc (po lewej) oraz na prawym barku Chrystusa Umęczonego z Częstochowy (po prawej)

Obraz opracowania warstw malarskich w obu portretach Krasińskiego, na dłoniach (rys. 15 i 16), jest zbliżony, ale w przypadku portretu z Kielc malarz nie zastosował brązowego podmalowania (brak wyraźnego „piku” z Al), jak w portrecie z Wilanowa, gdyż sama zaprawa miała odpowiedni brązowy odcień, pozwalający na szybsze pokrycie powierzchni farbą i uzyskanie większego nasycenia barwy.

Dla potwierdzenia odmienności struktur, składu zapraw i warstw karnacyjnych trzech wymienionych obrazów zastosowano analizę czynnikową, która uwypukliła pewne podobieństwa w obu portretach Krasińskiego i odmienność w przedstawieniu Chrystusa z Częstochowy.

Idea analizy czynnikowej [11, 12, 13], jednej z wielowymiarowych metod statystycznych, 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. głównych składowych lub czynników. Redukcja zmiennych odbywa się kosztem, niestety, zmniejszenia zasobu informacji wnoszonych przez dane wejściowe, co oznacza że pierwsze, najważniejsze główne składowe nie opisują całej zmienności danych wejściowych, niemniej jednak mogą dobrze opisywać zasoby 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. W analizie czynnikowej nowe zmienne, to jest główne składowe lub 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.

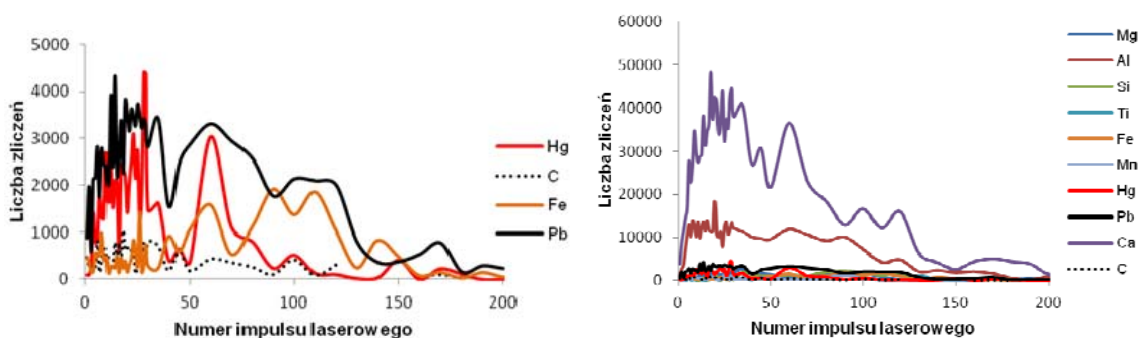
Całą analizę czynnikową wykonano za pomocą programu STATISTICA 10 PL [14]. Analiza czynnikowa umożliwiła określenie podobieństw i różnic w składzie chemicznym poszczególnych elementów badanych obiektów oraz potwierdzenie wniosków uzyskanych metodą LIBS, w tym również na podstawie rozkładów stratygraficznych.



Rys. 17. Analiza czynnikowa widm LIBS warstw malarskich w karnacjach

4.3.2. Obrazy przypisywane Palloniemu – czerwienie

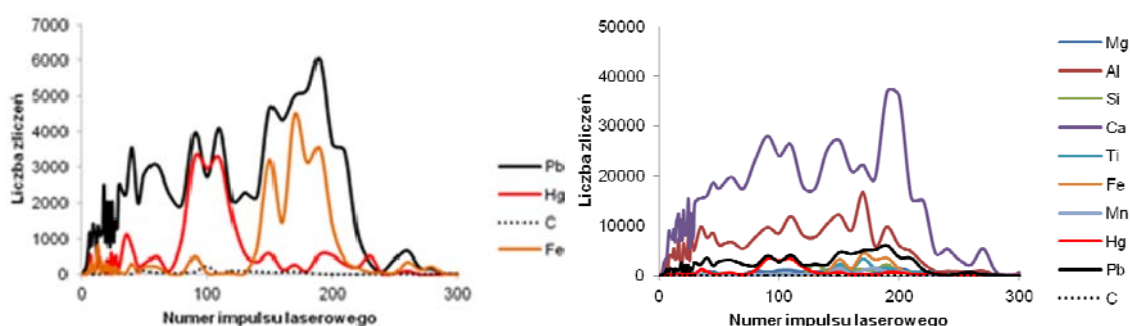
Znacznym rozszerzeniem wiedzy o omawianych obrazach okazały się również badania czerwieni – za pomocą badań LIBS uzyskane zostało odwzorowanie dwóch obszarów z czerwonego płaszcza w portrecie Krasieńskiego z Wilanowa. I tutaj wyraźne jest zróżnicowanie nawarstwień, także pod względem ich grubości, zaznacza się również obecność brązowego podmalowania (pomiędzy ok. 70.-130. impulsem).



Rys. 18. Rozkłady stratygraficzne w dolnej części czerwonego płaszcza Jana Dobrogosta Krasieńskiego z Wilanowa (pole pomiarowe nr 9)

Pigmentem odpowiedzialnym za czerwoną barwę płaszcza w polu pomiarowym nr 9 jest cynober, ale zliczenia impulsów wskazują na stosunkowo niewielką jego zawartość. Sygnał żelaza jest słaby i wyraźnie rośnie dopiero od 70. impulsu laserowego, tzn. w obszarze brązowego podmalowania, w którym stwierdzono obecność Fe i Al, a także innych składników – Mg, Si, Ti, Mn. Nie można wykluczyć tego, że farba

była zmieszana z czerwiecią organiczną, osadzoną na substracie zawierającym glin lub węglan wapnia (na wykresie widoczne wyraźne sygnały Ca i Al [15]; mogła mieć również dodatek czerwieni żelazowej. Ucieranie farb i dobieranie ich wynikało ze swobodnego procesu malowania, stąd trudno tu o wskazanie reguł w proporcjach poszczególnych składników. Na pewno na jasny odcień czerwieni miała wpływ obecność bieli ołowiowej zmieszanej z kredą lub strąconym węglanem wapnia, na co wskazuje bardzo wyraźny sygnał wapnia na samym wierzchu struktury warstwy malarskiej. Nieco zbliżony charakter ma rozkład stratygraficzny w drugim polu pomiarowym nr 13, w górnej części czerwonego płaszcza (rys. 14 i 19), chociaż warstwa malarska jest tu o połowę grubsza.



Rys. 19. Stratygrafia pierwiastków występujących w czerwonych pigmentach w górnej części płaszcza JDK z Wilanowa (pole pomiarowe nr 13)

Również i w tym przypadku barwę nadaje cynober, jednak układ linii odzwierciedlających skład pierwiastkowy sugeruje większą ilość warstw, przy czym silniejszy sygnał Hg pojawia się dopiero pomiędzy 70.-120. impulsem laserowym. Na powierzchni leży warstwa wykańczająca, wyraźnie cieńsza, laserunkowa, nadająca surowej czerwieni głębi i nasycenia w zacienionym miejscu płaszcza (poza Hg i Pb stwierdzono obecność Fe, Mg, Al, C i domieszkę Ti).

Struktura czerwonych nawarstwień wskazuje na sprawność malarza, który stosując się do pewnych zasad warsztatowych, jednocześnie swobodnie operował farbą, zmieniając jej kolor i grubość dla odwzorowania aksamitnej tkaniny.

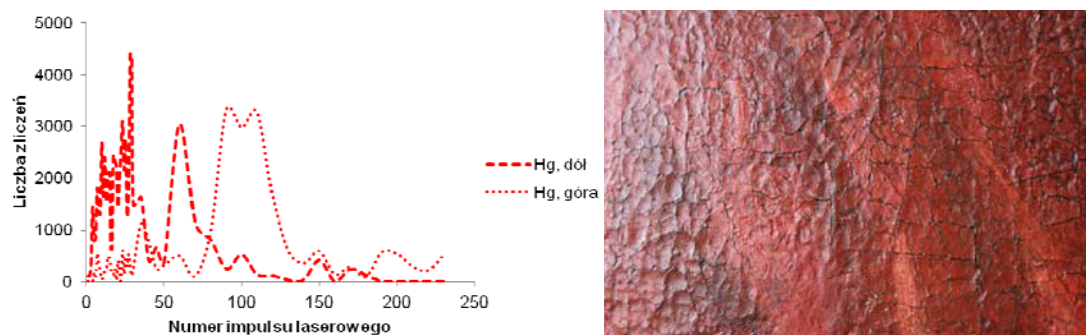
Zróznicowanie opracowań malarskich w tym samym obrazie, w obszarze płaszcza Krasińskiego, przedstawia rysunek 20, zestawiony z makrofotografią fragmentu malowidła. Zjawiska obserwowane na powierzchni, nietypowe odkształcenia i zmarszczenia farby, mogą wynikać ze złożonej budowy malowidła i z zastosowania różnych spoiw.

Z rysunku wynika, że w dolnym punkcie pomiarowym, gdzie czerwień jest jaśniejsza, bardziej rozświetlona, więcej cynobru jest w wierzchniej warstwie malarskiej (tam jest wyraźnie silniejszy sygnał Hg). Natomiast u góry, w ocienionym miejscu, wierzchnie opracowanie jest cieńsze, z mniejszą ilością cynobru, który wyraźnie zaznacza się dopiero w głębszej, grubszej warstwie. Taki układ wskazuje na technikę stosowaną przez malarzy dawnych epok, którzy wykańczali swoje dzieła laserunkami kładzionymi na wstępnym opracowaniu malarskim.

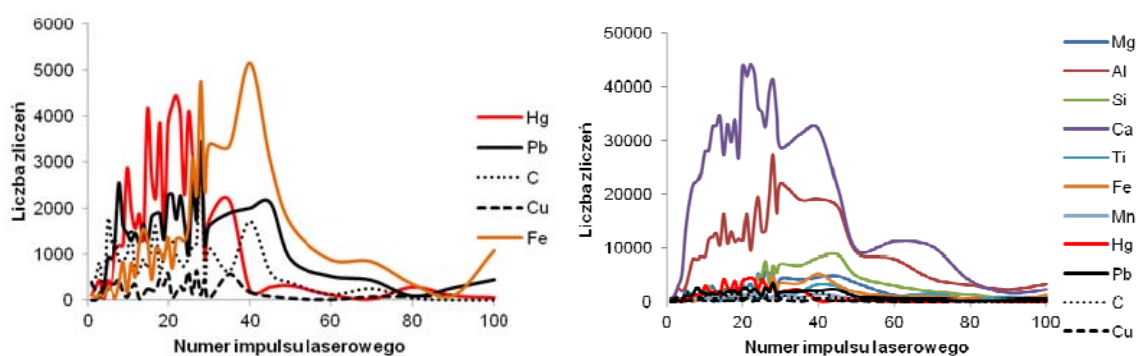
W portrecie Dobrogosta Krasińskiego z muzeum w Kielcach czerwień występuje jedynie w detalu, przy zbroi.

Rozkład pierwiastków (rys. 21) wskazuje na to, że i tutaj głównym pigmentem w czerwieni jest cynober, z większą zawartością pigmentów ziemnych (obecność Al,

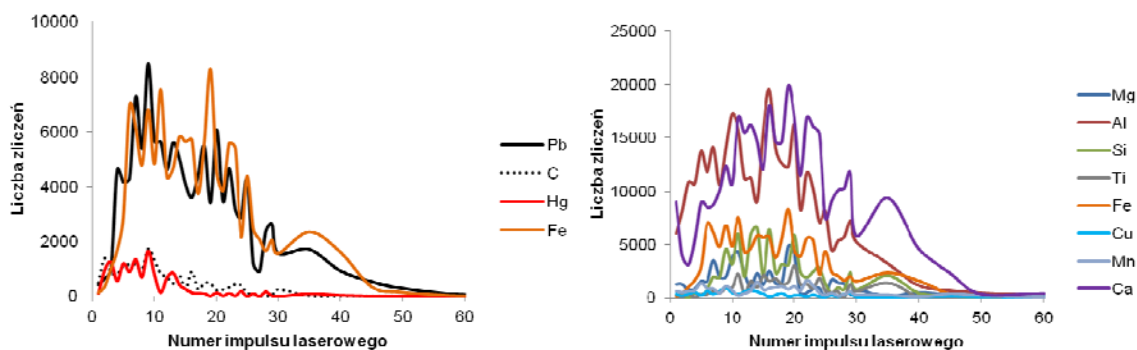
także Fe). Dodatek bieli ołowiowej nadawał warstwie jaśniejszy odcień, a wyraźna obecność Ca wynika prawdopodobnie z obecności kredy, a być może również z zastosowania czerwieni organicznej osadzonej na substracie z CaCO_3 . Obecność żelaza jest zaznaczona dużo słabiej, niż w warstwie zaprawy pod spodem, odwrotnie niż w przypadku przedstawienia Chrystusa Umęczonego z Częstochowy.



Rys. 20. Rozkłady stratygraficzne rtęci (cynober) w płaszczu Jana D. Krasieńskiego z Wilanowa



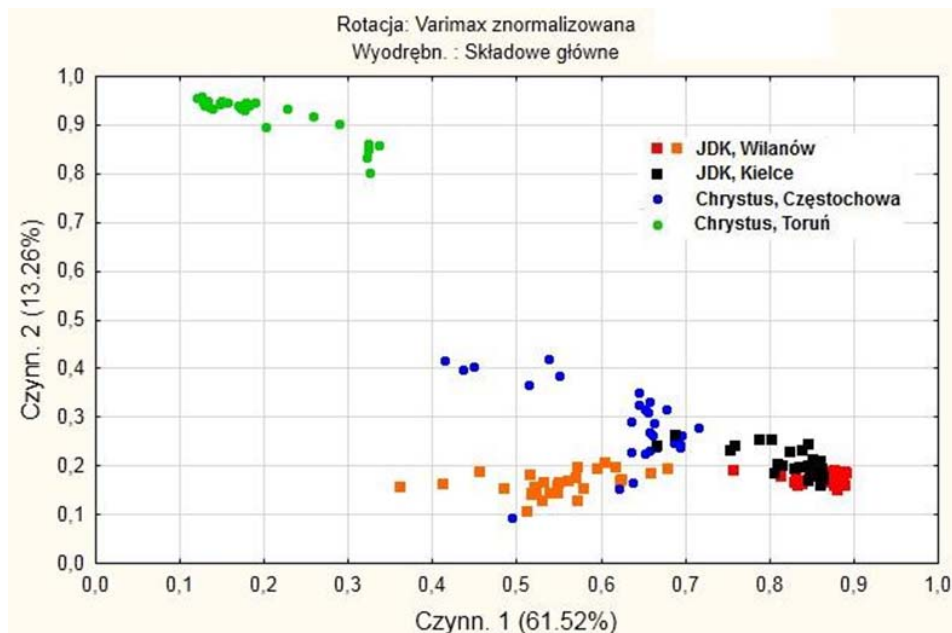
Rys. 21. Rozkłady stratygraficzne w czerwieni Jana D. Krasieńskiego z Kielc



Rys. 22. Rozkłady stratygraficzne w ciemnej czerwieni na czole Chrystusa z Częstochowy

Tu skład czerwonej farby jest wyraźnie inny – cynober występuje w niewielkiej ilości, natomiast przeważa czerwona ochra, w mieszaninie z pigmentami ziemnymi, co wykazały również badania SEM-EDS (na wykresie zaznacza się znaczna zawartość Al i Fe, także Mg, Mn, Si).

Na rysunku 23 przedstawiono analizę czynnikową czterech obrazów przypisanych Palloniemu (dwa portrety JDK i dwa obrazy Chrystusa Umęczonego). Rysunek pokazuje podobieństwa składu warstw malarskich w czerwonych partiach na obu obrazach Jana Dobrogosta Krasińskiego – widma leżą blisko siebie lub prawie się nakładają.

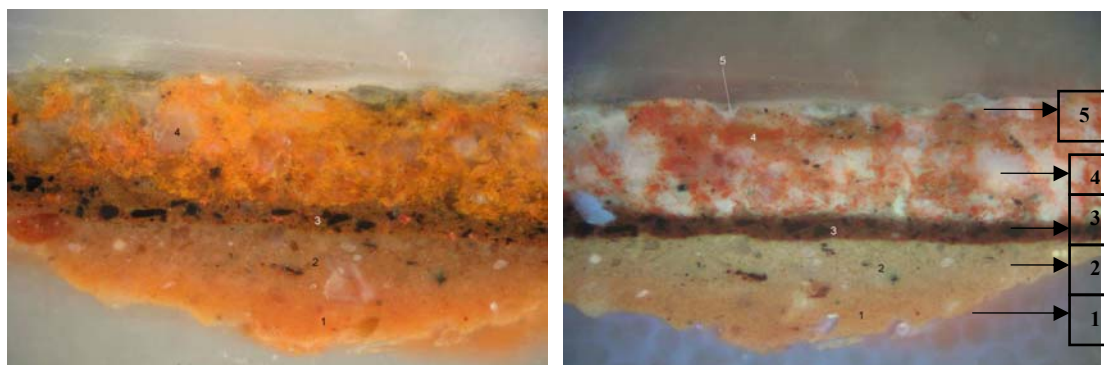


Rys. 23. Analiza czynnikowa widm LIBS warstw malarskich w czerwieniach

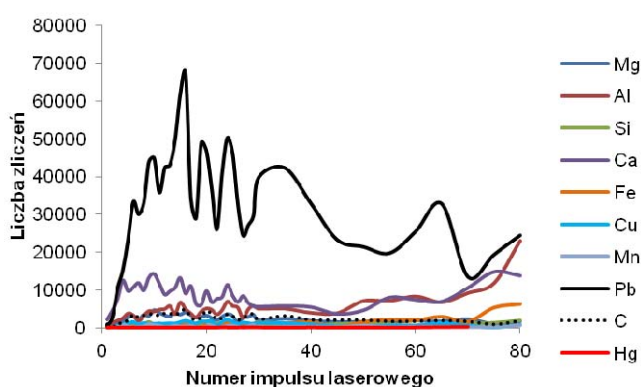
Warstwa malarska w dolnej części płaszcza na obrazie z Wilanowa jest jednorodna i ma zbliżony skład na całej głębokości. Podobny charakter wykazuje czerwień na obrazie JDK z Kielca. W obu przypadkach mamy do czynienia z mniej skomplikowanym nawarstwieniem. Natomiast w górnej części płaszcza (Wilanów) skład warstwy zmienia się wraz z głębokością (na rysunku od lewej do prawej). Punkty obrazujące czerwień na wyobrażeniu Chrystusa z Częstochowy, zaznaczone kolorem niebieskim, leżą nieco powyżej punktów reprezentujących widma LIBS uzyskane w górnej części płaszcza (JDK Wilanów). Analiza czynnikowa (rys. 23.) obrazuje różnice między opracowaniami czerwieni w trzech obrazach, chociaż ich skład wykazuje podobieństwa. Naniesione punkty odpowiadające danym z czwartego obrazu pokazują, jak znacznie mogą różnić się opracowania malarskie, nawet tego samego artysty, w przypadku wyboru innych pigmentów.

Położenie punktów stanowiących odwzorowanie widm LIBS dla czerwieni w przedstawieniu Chrystusa Umęczonego z Torunia (lewa górna część rys. 23) oznacza odmienny skład, wynikający z zastosowania zestawu innych pigmentów w warstwie malarskiej. Analiza ta jest zgodna z wnioskami z badań mikrochemicznych i SEM-EDS – czerwona tkanina, którą okryty jest Chrystus, zawiera również rtęć, świadcząca o obecności cynobru, ale w tym przypadku można wykluczyć użycie cynobru jako pigmentu decydującego o czerwonej barwie. Obecność Hg jest znikoma, a za to zaznacza się znaczna zawartość Pb, porównywalna do opracowań karnacji, gdzie zrozumiąca jest dominująca rola bieli ołowiowej.

Spektakularny efekt wyrazistej, jaskrawoczerwonej tkaniny, osiągnięty został przez zastosowanie minii – pigmentu z tlenku bądź mieszanin tlenków ołowiu (rys. 24).



Rys. 24. Przekrój stratygraficzny próbki pobranej z czerwonej szaty okrywającej Chrystusa Umęczonego z Torunia. Fotografie szlifu w świetle przechodzącym i w UV. Gruba warstwa na powierzchni (4) – z minią



Ten układ znalazł odwzorowanie na wykresie rozkładu stratygraficznego warstw malarskich czerwonej szaty w obrazie z Torunia (rys. 25).

Rys. 25. Rozkłady stratygraficzne pierwiastków w czerwonej szacie na lewym przedramieniu Chrystusa z Torunia

5. ANALIZA WIELOCZYNNIKOWA DO PORÓWNAŃ WIDM LIBS

Chociaż porównywanie takich struktur, jakie reprezentują różne obrazy i ich złożona materia malarska, wydaje się karkołomne, podjęto jednak tę próbę.

Analizy wykresów ilustrujących stratygrafię malowideł przypisywanych Palloniemu i obrazom nieznanego siedemnastowiecznego artysty, generalnie odpowiadają obserwacjom poczynionym przez konserwatorów i historyków sztuki.

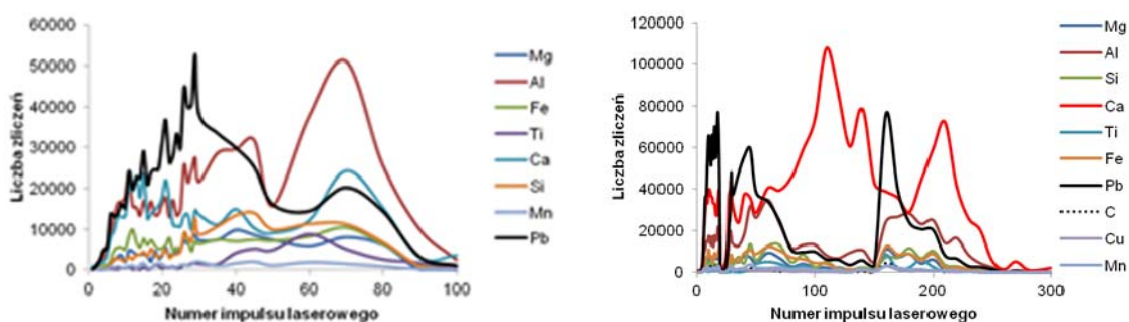
Zarówno portrety J.D. Krasieńskiego, jak i wizerunek Chrystusa Umęczonego z Torunia, reprezentują w stosunku do portretów królewskich zupełnie inny styl i klasę malarstwa. Świetnie to odzwierciedlają ich skomplikowane układy stratygraficzne, widoczne na makrofotografiach, ale też i na wykresach LIBS.

Przedstawienie Chrystusa Umęczonego z Częstochowy wydaje się reprezentować nieco inne podejście do materii malarskiej – proces malowania mógł w tym przypadku zachodzić szybciej, bez wielowarstwowego wykańczania powierzchni, miejscami efekt uzyskano od razu, przez nakładanie farby *alla prima*.

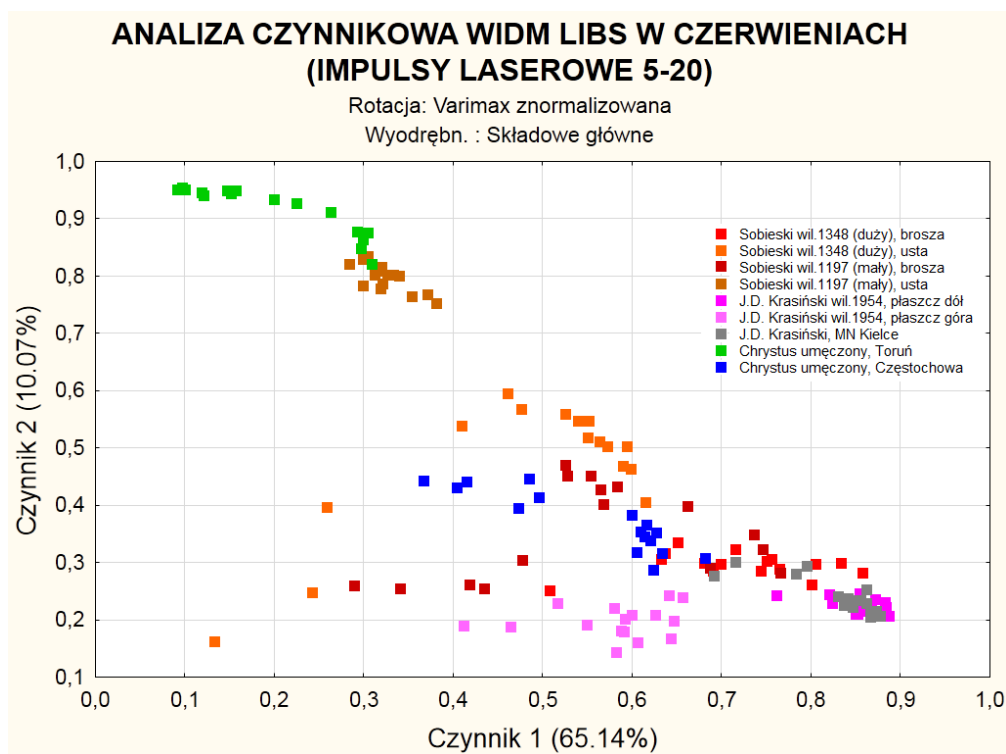
Portrety Króla Jana III malowane były w sposób bliższy malarstwu cechowemu, pełniły zapewne rolę reprezentacyjnych wizerunków wykonywanych seryjnie dla rozpowszechnienia sławy zwycięskiego króla. Uważa się, że ten typ portretu ukazującego

króla jako Marsa Sarmackiego był rozpowszechniany po Bitwie Wiedeńskiej, a więc po 1683 r. Rzeczywiście obserwujemy tu znacznie prostszą budowę technologiczną, bez barwnych podmalówek i bez wielu warstw laserunków, przy czym oba portrety wykazują zaskakujące podobieństwo między sobą. Różnice między nimi wynikają raczej z późniejszych ingerencji i napraw (przemalowany kołnierzyk, zmieniony format itd.).

Dobrze ilustrują to dwa umieszczone poniżej wykresy, dające obraz stratygrafii w punktach pomiarowych z karnacji – rysunek 26 – w portrecie króla Jana III (po lewej) i w portrecie JDK z Wilanowa autorstwa M.A. Palloniego. Przede wszystkim w portrecie malowanym przez Palloniego całość układu *wm-z* jest znacznie grubsza (impuls lasera zamiera dopiero w okolicy 300, podczas gdy w Portrecie Króla już po 100 impulsach kończy się sygnał. Nie jest to przypadek szczególny, ponieważ wyraźnie w obrazach przypisywanych Palloniemu warstw technologicznych jest więcej, co można zaobserwować, porównując oba wykresy na rysunku 26.



Rys. 26. Rozkłady stratygraficzne w karnacjach – w szyi portretu króla Jana III (wil.1348, po lewej) i w szyi portretu JDK z Kielc (po prawej)



Rys. 27. Analiza czynnikowa widm LIBS w czerwieniach – dla sześciu badanych obrazów

Te różnice dobrze ilustruje też rysunek 27, przedstawiający analizę wieloczynnikową czerwieni, na którym widać, że portrety JDK zgrupowane są w bliskim sobie obszarze, a obrazy przedstawiające Sobieskiego są od nich oddalone, za to bliskie sobie. Trudne do wyjaśnienia jest tu znaczne oddalenie małego portretu króla (w partii ust), ponieważ wcześniejsze analizy wykazały bardzo podobny skład i układ stratygraficzny.

6. WNIOSKI

Badanie pigmentów w warstwach malarskich i stratygrafii tych warstw za pomocą spektroskopii LIBS jest celowe, nie mniej jednak jest to metoda uzupełniająca, znajdująca zastosowanie przy całościowych analizach warstw malarskich.

Powinna być wspierana przez równoczesne pomiary przy użyciu nowoczesnej, bogato oprogramowanej mikroskopii optycznej i elektronowej. Nie można pomijać też badań historycznych i stylistycznych, jak i obserwacji „okiem” konserwatora.

Zastosowanie analizy czynnikowej (FA) do analizy widm LIBS potwierdziło jej przydatność w klasyfikacji wyników otrzymanych metodą LIBS. Analiza czynnikowa dowiodła, że warstwy malarskie o zbliżonych barwach, np. w obszarach czerwieni, chociaż mają podobny skład pierwiastkowy, to jednak mogą być odmienne, co wynika ze zróżnicowania zastosowanych pigmentów.

Przyczyną pewnej niejednoznaczności wyników LIBS w paru przypadkach była, według autorów, zbyt niska energia impulsu laserowego, nie zawsze pozwalająca uzyskać użyteczny sygnał. Ze względu jednak na unikatowość badanych obiektów, nie zdecydowano się na pracę z silniejszymi parametrami lasera wytwarzającego plazmę na powierzchni warstw malarskich, gdyż mogłoby to doprowadzić do powstania nieco większych mikrouszkodzeń dzieł sztuki. W przyszłości celowe byłoby prowadzenie ewentualnych pomiarów LIBS z impulsami laserowymi o nieco większej energii, o ile nie przyniesie to większych uszkodzeń badanych obiektów.

Dodatkową trudnością w identyfikacji pigmentów były złożone i przenikające się struktury warstwy malarskiej i zaprawy, często o różnych grubościach. Dlatego przedstawiając wyniki na wykresach stratygraficznych umownie przyjęto, że grubość warstwy malarskiej nie przekraczała 50 impulsów laserowych, co w niektórych przypadkach mogło być niewystarczające.

Podziękowania

W artykule uwzględnione zostały wyniki badań przeprowadzonych przez dr Marię Rogóż (Zakład Chemii Konserwatorskiej, ASP Kraków), mgr Elżbietę Jeżewską (Laboratorium, ASP Warszawa), mgr Sylwię Pawełkiewicz i mgr. Artura Borkowskiego (Laboratorium Konserwacji; mgr. Marka Wróbla (Wydział Geologii UW, Laboratorium Zakładu Geologii Inżynierskiej), Alicję Rafalską-Łasochę (Wydział Chemii UJ w Krakowie, Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki).

Artykuł został przedstawiony na konferencji POOMT 2014 w Baranowie Sandomierskim w dniach 28-30 maja 2014 r., dofinansowanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: Laser-induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
2. Karpowicz M.: Sekretne treści warszawskich zabytków, s.195-196, il. s. 188, Warszawa, 1976.
3. Gdzie Wschód spotyka Zachód. Portret osobistości dawnej Rzeczypospolitej 1576-1763. Katalog Muzeum Narodowego w Warszawie nr 251, s. 377, 1993.
4. Górską M.: Wizerunki Chrystusa pędzla Michelangela Palloniego, Ikonotheka IHS UW, nr 18, 2005.
5. Pocheć-Perkowska T.: Portrety Jana III Sobieskiego i jego rodziny, katalog wystawy z okazji 300-lecia Wilanowa, nr kat. 8, s. 33, Warszawa, 1983.
6. Guzowska A., Skrzeczanowski W., Marczak J.: Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym w badaniach warstw malarskich na drzwiach gabinetu chińskiego muzeum pałacu w Wilanowie. Prace Instytutu Elektrotechniki, LIX 255, 297-324, 2012.
7. 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.
8. Kühn H. Lead – Tin Yellow, [w]: Artists' Pigments a handbook of their history and characteristics, vol. 2, p. 86, Archetype Publications, London, 2012.
9. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R.: The Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historical Pigments, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2008.
10. West Fitzhugh E. Red Lead and Minium, [w]: Artists' Pigments a handbook of their history and characteristics, vol. 1, p. 122, Archetype Publications, London, 2012.
11. Panek T.: Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej. Oficyna Wydawnicza SGH, Warszawa, 2009.
12. Frątczak E. i in.: Wielowymiarowa analiza statystyczna. Teoria – przykłady zastosowań z systemem SAS. SGH w Warszawie, Warszawa, 2009.
13. Balicki A.: Statystyczna analiza wielowymiarowa i jej zastosowania społeczno-ekonomiczne, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2009.
14. STATISTICA10 PL, Pakiet zaawansowany, 2011.
15. Nowik W, Olszewska-Świetlik J.: Identyfikacja czerwonych barwników organicznych w tablicowym malarstwie gdańskim 2. poł. XV w., Ochrona Zabytków, 1/2, s. 71-88, 2004.

STUDY OF EASEL PAINTINGS WITH THE USE OF LIBS AND STATISTICAL ANALYSIS

Elżbieta MODZELEWSKA, Agnieszka PAWLAK
Wojciech SKRZECZANOWSKI

ABSTRACT *Research results of 6 easel paintings from XVII and XVIII century probably created by artists closely related to the King John III court are presented in the paper. The four of them are attributed to M.A. Palloni while authors of the two left have not been identified yet. The aim of the work was the analysis of a technique and technology of the paintings and comparison of their workshop features. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy was used in the investigations while for comparison a multivariate statistical analysis was applied. The LIBS method, as a micro-destructive one, considerably expands possibilities of paint layer research since allows performing analyses in points where sampling is not allowed or possible. During the work presence of pigments in appointed places were identified and stratigraphy distributions in subsequent technology layers were determined. Measurement results were then statistically compared which gave some additional basis for final conclusions.*

Keywords: *easel paintings, LIBS, factorial analysis*

Mgr Agnieszka PAWLAK – konserwator zabytków, zastępca kierownika Działu Prewencji i Konserwacji w Muzeum Pałacu w Wilanowie, odpowiedzialna za działania w zakresie konserwacji prewencyjnej. Absolwentka podyplomowych studiów w zakresie nowoczesnych technik analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.



Mgr Elżbieta MODZELEWSKA – konserwator zabytków, kierownik Działu Prewencji i Konserwacji w Muzeum Pałacu w Wilanowie. Uczestniczy w projektach naukowych związanych z zagadnieniami technologii dzieł sztuki. Kuratorka projektów konserwatorskich i badawczych, realizowanych w ramach programów UE; otworzyła przewód doktorski dotyczący malowideł sztalugowych M.A. Palloniego.

Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI – specjalista 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.

