

ZASTOSOWANIE SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ I INSTRUMENTALNEJ NEUTRONOWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ DO IDENTYFIKACJI PIGMENTÓW Z IKONY CHRZEST CHRYSUSA (OBJAWIENIA PAŃSKIEGO)

APPLICATION OF SCANNING MICROSCOPY AND INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR PIGMENTS IDENTIFICATION FROM CHRZEST CHRYSUSA (OBJAWIENIA PAŃSKIEGO) ICON PAINTING

MAGDALENA PAŃCZYK¹, EWA PAŃCZYK², LESZEK GIRO¹, ELŻBIETA GAŹDZICKA¹,
JAROSŁAW GIEMZA³, JUSTYNA ŚWIETLIK-OLSZEWSKA⁴

Abstrakt. Głównym celem pracy jest analiza petrograficzna i chemiczna pigmentów mineralnych pochodzących z ikony Chrzeszt Chrystusa (Objawienia Pańskiego) ze zbiorów Działu Sztuki Cerkiewnej Muzeum Zamek w Łańcut. Do badań pobrano próbki pigmentów, zapraw i bieli ołowiowej. Do ustalenia stratygrafii warstw malarskich i identyfikacji użytych materiałów zastosowano mikroskopię optyczną, mikroskopię elektronową (SEM-EDS) i instrumentalną neutronową analizę aktywacyjną (INAA).

Słowa kluczowe: ikony, pigmenty, warstwy malarskie, SEM-EDS, INAA.

Abstract. The main aim of this work is petrological and chemical analysis of mineral pigments from the Chrzeszt Chrystusa (Objawienia Pańskiego) icon, collected at the Orthodox Art Department at the Castle Museum in Łańcut. Samples of mineral pigments, grounds and lead white were taken for the chemical analysis. The samples were analysed by optical microscopy, SEM-EDS and INAA (instrumental neutron activation analysis) in order to determine the stratigraphy of the art work and the identification of the used pigments.

Key words: icons, pigments, painting layers, SEM-EDS, INAA.

WSTĘP

Interdyscyplinarne badania porównawcze malarstwa cerkiewnego z dawnej Rzeczypospolitej mogą stanowić niezwykle cenne źródło informacji dla historyków sztuki, a także konserwatorów malarstwa ikonowego. Wykonywane opra-

cowania dotyczą zarówno aspektów zależności słowa od obrazu, jak i aspektów technologicznych, podejmując dość szczegółowe kwestie: czy malarze ikon używali tych samych pigmentów, czy pochodziły z tych samych źródeł, czy były ściśle

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: magdalena.panczyk@pgi.gov.pl, leszek.giro@pgi.gov.pl, elzbieta.gazdzicka@pgi.gov.pl

² Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa; e-mail: e.panczyk@ichtij.waw.pl

³ Muzeum Zamek w Łańcut, ul. Zamkowa 1, 37-100 Łańcut; e-mail: ikony@zamek-lancut.pl

⁴ Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Sienkiewicza 30/32, 87-100 Toruń; e-mail: justyna.olszewska-swietlik@umk.pl

związane z tym samym warsztatem twórczym, czy źródła ich pozyskiwania były stałe, czy zmieniały się w czasie.

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie wspólnie z Działem Sztuki Cerkiewnej Muzeum Zamek w Łańcucie prowadzi od dziesięciu lat badania dziejów malarstwa ikonowego z XV–XVIII wieku, koncentrujące się na analizie ikonograficznej i stylistycznej zabytków oraz na analizie technologicznej dzieła i użytych materiałów. Badania te mają charakter interdyscyplinarny i obejmują zagadnienia z dziedziny materiałoznawstwa, historii sztuki i geologii, z wykorzystaniem nowoczesnych metod analitycznych, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS, SEM-WDS), instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna (INAA), dyfrakcja rentgenowska w mikrokapilarze (TXRD), fluorescencja rentgenowska (XRF) i spektroskopia efektu Mössbauera. W naszej części Europy tego rodzaju interdyscyplinarne opracowanie dzieł sztuki cerkiewnej należy do pionierskich.

Głównym celem prowadzonych prac jest opracowanie modelowej metody ustalenia proveniencji pigmentów i za-

praw pochodzenia mineralnego stosowanych w malarstwie ikonowym z regionu karpackiego. Dla historyka sztuki i konserwatora dzieł sztuki, szczególnie w przypadku dzieł anonimowych, ważna jest znajomość pochodzenia materiałów występujących w danym obiekcie. Analiza pigmentów stosowanych w malowidłach ma podstawowe znaczenie dla opracowania odpowiednich metod ich konserwacji, gdyż prowadzi do szczegółowej charakterystyki materiałów, a ponadto umożliwia ustalenie ich proveniencji i w większości przypadków – cech charakterystycznych dla indywidualnego artysty.

W niniejszym artykule przedstawiono fragment tych wieloaspektowych prac dla XVI wiecznej ikony Chrztu Chrystusa (Objawienia Pańskiego). Badania te obejmują stratygrafię i opis mikroskopowy warstw malarskich z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-EDS) oraz instrumentalną analizę aktywacyjną (INAA) do oznaczenia pierwiastków śladowych w badanych pigmentach – głównie w bieli ołowiowej.

OBIEKT BADAŃ

Obiektem badań jest ikona Chrztu Chrystusa (Objawienia Pańskiego) znajdująca się w zbiorach Działu Sztuki Cerkiewnej Muzeum Zamek w Łańcucie (fig. 1A). Ikona ta pochodzi z cerkwi pod wezwaniem Świętego Dymitra w Korytnikach, gdzie prawdopodobnie została przeniesiona na końcu XVIII wieku z oddalonej o 8 km cerkwi przemyskiej. Ikona Chrztu Chrystusa została napisana na deskach jodłowej i lipowej. Datowanie desek lipowych nie jest możliwe, więc dendrologicznie analizowano tylko deskę jodłową. Na podstawie pomiarów przyrostów rocznych ustalono, że ostatni zachowany słoż podobrazia ikony Chrztu Chrystusa pochodzi z 1539 roku (Żurek, 2003), stąd przypuszczenie, że została ona napisana ok. 1550 roku. Ikona przetrwała we

fragmentcie, a ubytki warstwy malarskiej i gruntowej na zachowanej części ikony sięgają do ok. 35% powierzchni (Giemza, 2003). Chrystus ukazany jest frontalnie na tle wód Jordanu, przepasany perizonium, w geście błogosławieństwa wody. Powyżej widoczny jest na tle skały Jan Chrzciciel, zaś po lewej stronie Chrystusa są ukazane częściowo zachowane trzy postaci aniołów. Można przypuszczać, że wyraźnie archaizujące w swej warstwie ikonograficznej dzieło było wzorowane na znacznie starszym obrazie, np. Chrztu Pański z zespołu malowideł ściennych kolegiaty w Sandomierzu, malowidła ścienne kaplicy zamkowej w Lublinie lub kaplicy świętokrzyskiej na Wawelu (*op. cit.*).

METODYKA BADAŃ

Warstwy malarskie pochodzące z ikony Chrztu Pański (próbki – błękit, karnacja, metal z laserunkiem, czerwień i zaprawa) były do tej pory badane z wykorzystaniem mikroskopii optycznej w świetle odbitym i klasycznych metod chemicznych stosowanych w konserwacji zabytków (Nowicka, 2003). Prowadzono obserwacje w ultrafiolecie, podczerwieni, a także analizę zdjęć rentgenowskich (Żurek, 2003).

Reprezentatywne próbki warstw malarskich przeznaczone do analizy mikroskopowej i składu pierwiastkowego pobrano z charakterystycznych miejsc ikony – wody Jordanu (próbka nr 1 – fig. 1B), karnacji (twarz Jana Chrzciciela, próbka nr 2 – fig. 1C), anioła (próbki nr 3 fig. 1D), nimbu (próbka nr 4), szaty anioła (próbka nr 5 – fig. 1F), a także za-

prawy położonej bezpośrednio na desce (próbka nr 6 – fig. 1G) i dodatkowo z szaty Jana Chrzciciela (biel ołowiowa próbka nr 7). Pobrano dwa rodzaje próbek: przekroje przez warstwy do badań mikroskopowych (próbki nr 1–6) i próbki czystych pigmentów (próbki nr: 3, 5–7), w tym bieli ołowiowej do badań chemometrycznych.

Próbki do badań chemicznych o masie od 0,1 do 10 mg pobrano po zdjęciu werniksu z najwyższych światła, tak aby zawierały sam pigment bez domieszek innych substancji. Pobrane próbki do analizy warstw malarskich zatopiono w żywicy akrylowej Duracryl i wypolerowano. Po wykonaniu przekrojów poprzecznych próbek obserwowano je w świetle odbitym, a następnie z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego.

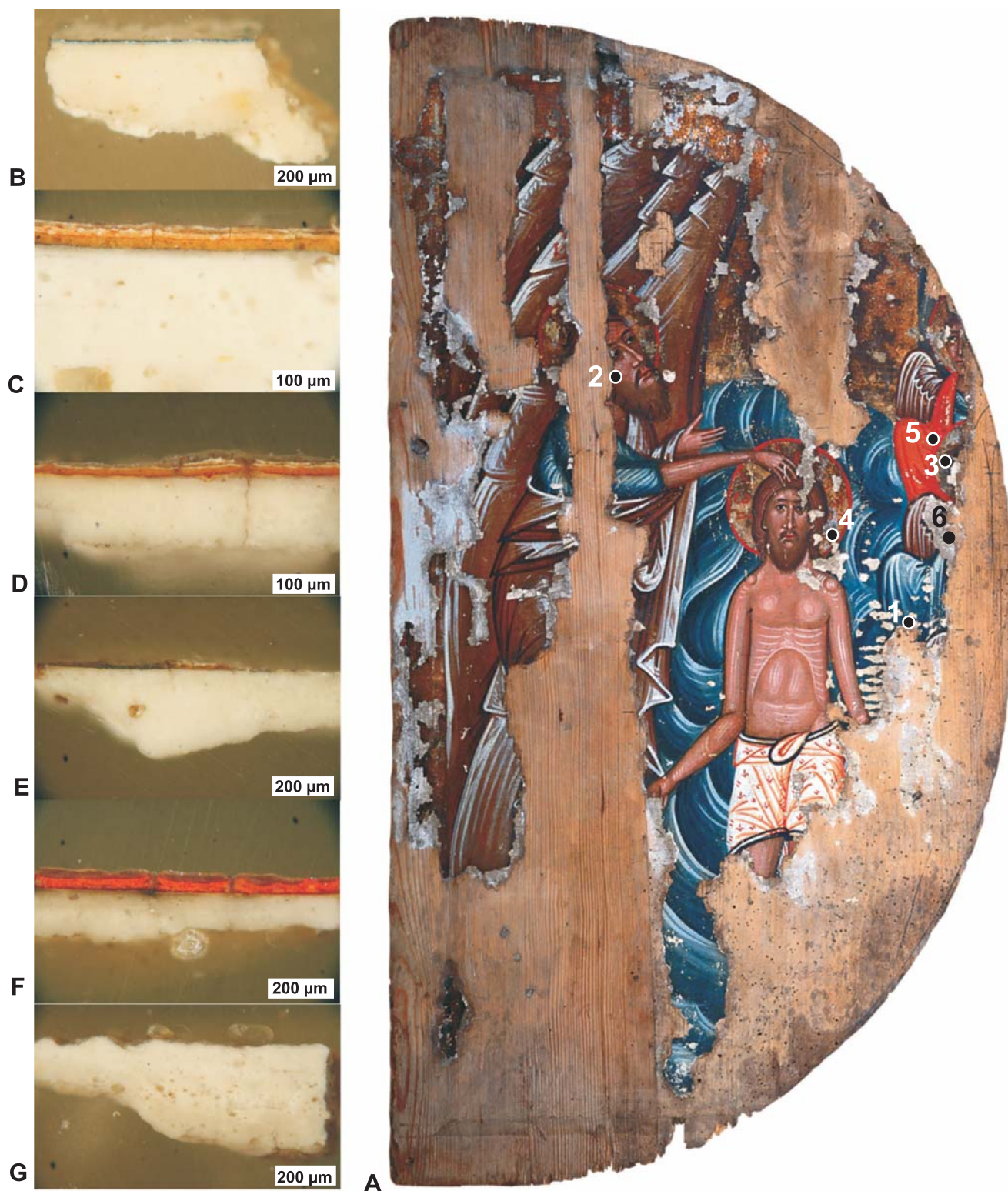


Fig. 1. A. Ikona Chrystusa (Objawienia Pańskiego) z Korytniki, z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek. **B.** Warstwa malarska błękitna – próbka nr 1. **C.** Warstwa malarska ugrowa – próbka nr 2. **D.** Warstwa malarska brązowa – próbka nr 3. **E.** Warstwa srebrzenia – próbka nr 4. **F.** Warstwa malarska czerwona – próbka nr 5. **G.** Zaprawa – próbka nr 6

A. Chrystus (Objawienia Pańskiego) icon painting from Korytniki with sampling points indicated. **B.** Blue layer – sample No 1. **C.** Ochre layer – sample No 2. **D.** Brown layer – sample No 3. **E.** Silver layer – sample No 4. **F.** Red layer – sample No 5. **G.** Ground – sample No 6

Skład pierwiastkowy w warstwach pigmentów i zapraw ustalono za pomocą SEM-EDS i instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA). Analizy chemiczne w mikroobszarze wraz z dokumentacją graficzną (zdjęcia SE i BSE) wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1430, wyposażonego w detektor dyspersji energii (EDS) Oxford ISIS 300. Podczas badań stosowano napięcie przyspieszające 20KV o natężeniu 50 A i prądzie na powierzchni próbki 171–348 pA. Średnica wiązki wynosiła od 2 do 5 m.

Analizę próbek pigmentów przeprowadzono stosując metodę instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA) bez wydzielania chemicznego z wykorzystaniem wzorców analizowanych pierwiastków. Napromienianie próbek prowadzono w reaktorze MARIA w Świerku w kanale o strumieniu neutronów termicznych $8 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$. Próbkę napromieniano przez 24 godziny i schładzano przez 8 godzin. Napromienione próbki po wyjęciu z opakowania były myte w roztworze HCl 1:1, a następnie w alkoholu w celu usunięcia skażeń powierzchniowych. Wzorce wymywano z ampulek lub w przypadku Sc i Au rozpuszczano razem z folią aluminiową, po czym pobierano określone objętości uzyskanych roztworów (0,01–0,1 ml) na szklane płaskie naczynka pomiarowe i odparowywano do sucha. Pomiar aktywności tak przygotowanych próbek i wzorców prowadzono przy użyciu detektora germanowego klasy HP, objętość czynna 80 cm^3 , o energetycznej zdolności rozdzielczej 1,95 keV dla energii 1333 keV – 60 Co. Detektor współpracuje z analizatorem S100 firmy Canberra sterowanym przez komputer IBM/PS-2. Analizę złożonych widm aparaturowych promieniowania gamma wykonano z zastosowaniem programu micro-SAMPO i GENI 2000 (E. Pańczyk i in., 1992, 2000a, b).

Z czterdziestu analizowanych pierwiastków do dalszej analizy wybrano tylko takie, które oznaczono we wszystkich badanych próbkach. Nie uwzględniono takich pierwiastków, jak: kadm, gal, holm, lutet, molibden, neodym, nikiel, rubid,

selen, terb, tantal i cyrkon, których stężenie w większości badanych próbek wynosiło poniżej granicy detekcji metody.

Bardzo ważnym zagadnieniem przy identyfikacji pigmentów jest pobranie próbki wolnej od zanieczyszczeń innymi substancjami (E. Pańczyk i in., 2000a). Czasem jest to bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Wszystkie badane ikony były uprzednio poddawane konserwacji i różnym metodom dezynfekcji. Mimo tych niedogodności tylko niektóre pobrane próbki zawierały domieszki innych pigmentów lub pierwiastków (np. brom), które wchodziły w skład substancji dezynfekujących. Ostatecznie do wieloparametrowej analizy statystycznej, która miała na celu określenie stopnia podobieństwa badanych ikon, wybrano 28 pierwiastków.

Dla określenia stopnia podobieństwa badanych obiektów wykonano analizę skupień, stosując program STATISTICA (StatSoft). Bezpośrednim punktem wyjścia do prowadzenia analizy skupień są odległości występujące pomiędzy obiektami w przestrzeni cech (wymiar przestrzeni jest równy liczbie cech). Każdy obiekt można opisać przy pomocy pewnej liczby cech, które mogą być przedstawione jako liczby rzeczywiste – w omawianym przypadku jest to stężenie poszczególnych pierwiastków w danej próbce konkretnego pigmentu. Na podstawie rozkładu punktów w przestrzeni wielowymiarowej można określić podobieństwa pomiędzy analizowanymi próbkami. Najczęściej stosowane są hierarchiczne metody skupiania obiektów. Otrzymuje się w ten sposób strukturę uporządkowaną hierarchicznie, z rosnącą odległością, co odpowiada malejącemu podobieństwu. Jako wynik otrzymuje się wykres w formie dendrogramu (drzewa skupień). Analizę skupień wykonano dla zmiennych zestandaryzowanych, które charakteryzują się tym, że ich średnia jest równa zero, a odchylenie standardowe równa się 1. Ważną cechą zmiennej zestandaryzowanej jest również to, że jest ona zmienną niemianowaną. Dzięki temu zmienne otrzymane za pomocą różnych metod i w różnych jednostkach mogą być ze sobą porównywane (E. Pańczyk i in., 2000b, 2008).

WYNIKI

Warstwa malarska błękitna – wody Jordanu (próbka nr 1 – fig. 1B): Na bardzo jasnokremowej zaprawie leży warstwa błękitna przykryta werniksem. W obrazie BSE (fig. 2A), na warstwie węglanowej zaprawy (kalcyt) bardzo wyraźnie jest widoczna warstwa bieli ołowiowej (fig. 2A) z domieszką barwnika organicznego (indygo) z rozproszonymi pojedynczymi ziarnami skaleni alkalicznych i kwarcu (pojedyncze ziarna o długości ok. $10 \mu\text{m}$; fig. 2A). Grubość warstwy wynosi ok. $20 \mu\text{m}$. Warstwa malarska błękitna zawiera indygo rozjaśnione bielą ołowiową.

Warstwa malarska ugrowa – karnacja – twarz Jana Chrzciciela (próbka nr 2 – fig. 1C). Na jasnokremowej zaprawie

leży cienka warstwa czarna (czarny rysunek), a na niej warstwa żółto-brązowa (ugier). W obrazie mikroskopowym w świetle odbitym zaobserwowano bezpośrednio na ugrze warstwę różową (czerwień + biel) pokrytą werniksem. W obrazie BSE (fig. 2B) wprost na kalcytowej zaprawie zawierającej liczne mikroorganizmy, jest widoczna słabo odcinająca się, o grubości ok. $30 \mu\text{m}$, warstwa zawierająca rozproszony tlenki żelaza (prawdopodobnie hematyt lub getyt) oraz ziarna bardzo drobnopięknotego kwarcu. Powyżej znajduje się cienka, kilkumikrometrowej grubości warstwa zawierająca węgiel, a na niej leży warstwa różowa, której dominującym składnikiem jest biel ołowiowa z domieszką substancji organicznej i tlenków żelaza. Warstwa ugrowa zawiera hematyt lub

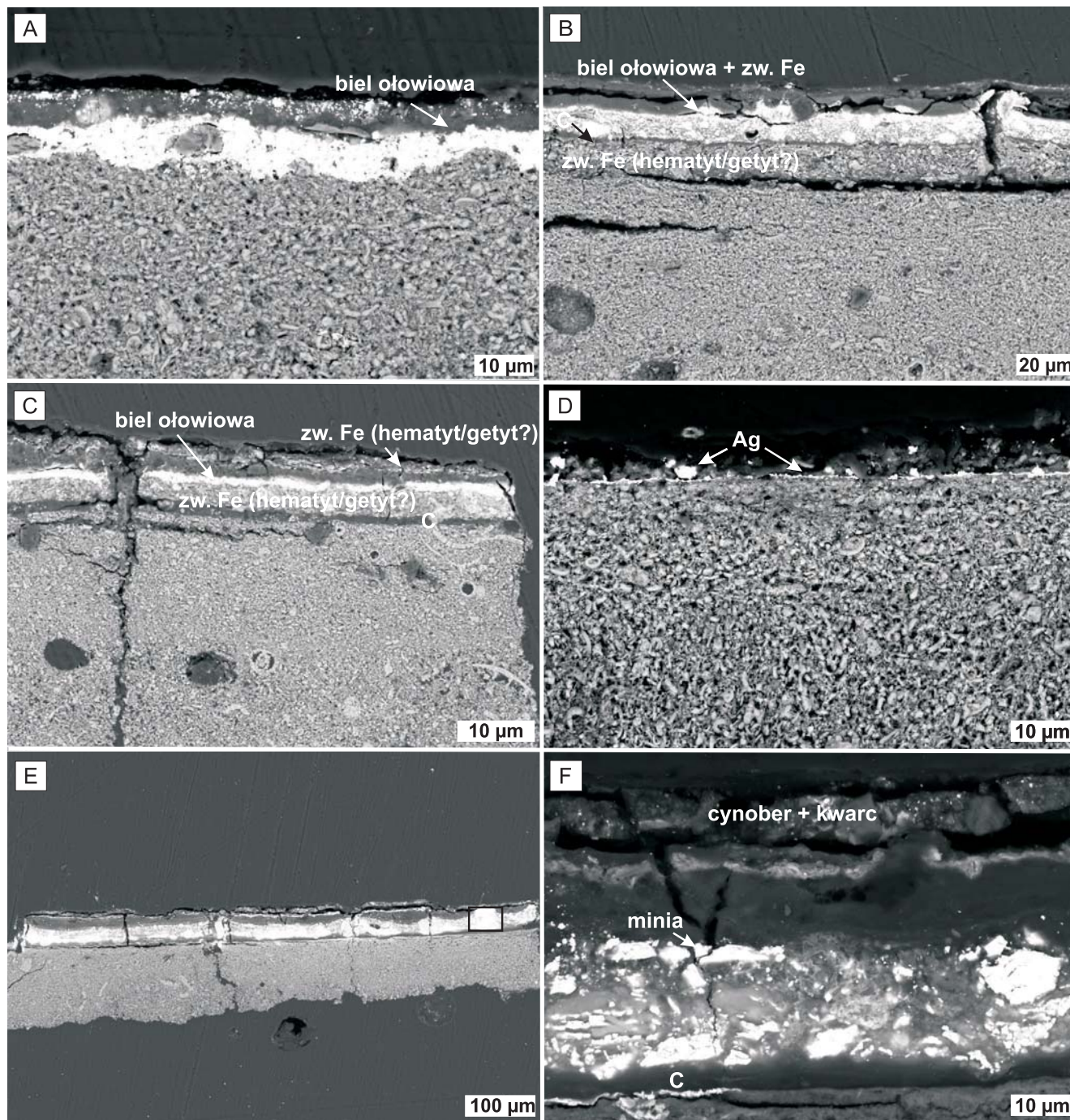


Fig. 2. Obrazy BSE warstw malarskich

A. Warstwa malarska błękitna. B. warstwa malarska ugrowa. C. warstwa malarska brązowa. D. warstwa srebrzenia. E i F. warstwa malarska czerwona

BSE images of painting layers

A. Blue layer. B. Ochre layer. C. Brown layer. D. Silver layer. E and F. Red layer

getyt, natomiast warstwa różowa stanowi mieszaninę bieli ołowiowej, substancji organicznej (czerwony barwnik pochodzenia organicznego?) i domieszki getytu lub hematytu, pochodzącego jako zanieczyszczenie ze spodniej warstwy.

Warstwa malarska brązowa – anioł (próbka nr 3 – fig. 1D). Na warstwie zaprawy występuje cienka warstwa izolacji, na której stwierdzono dwie warstwy ugrowe rozdzielone cienką warstwą bieli. W obrazie BSE (fig. 2C) na kalcytowej

zaprawie zawierającej liczne zachowane mikroorganizmy stwierdzono obecność do 10 μm grubości warstwę organiczną (węgiel), na której leży warstwa zawierająca związki żelaza (prawdopodobnie hematyt lub getyt). Kolejna obserwowana na obrazie BSE warstwa to biel ołowiowa (o grubości 5–8 μm), na której miejscami występuje warstwa zawierająca tlenki żelaza. Analizy chemiczne metodą INAA potwierdzają, że dominującym pierwiastkiem oprócz wszechobecnego wapnia pochodzącego z zaprawy jest Fe (19617 ppm), następnie K (3427 ppm) i Na (3340 ppm) oraz Mn (727 ppm), Hg (623 ppm), śladowe ilości Ba, Zn, As i Cu. Otrzymane wyniki sugerują, że użyto pigmentu żelazowego (ugier?) z niewielką domieszką cynobru (HgS). Obecność śladowych zawartości As może wskazywać, że może on zawierać również znikome ilości realgaru (AsS) lub aury pigmentu (As₂S₃).

Warstwa srebrzenia – nimb (próbka nr 4 – fig. 1E). Na jasnokremowej zaprawie analiza mikroskopowa w świetle odbitym wykazała obecność cienkiej warstwy z białym pigmentem, na którym jest położona subtelna srebrna warstwa, a na niej lakier złocisty imitujący złoto. W obrazie BSE (fig. 2D) wyraźnie obserwowana jest dwuwarstwowa zaprawa kalcytowa. Pierwsza warstwa zawiera ziarna kalcytu i fragmenty mikroorganizmów o długości ok. 5–10 μm , a przykrywająca ją warstwa zaprawy jest znacznie bardziej drobnoziarnista. Bezpośrednio na zaprawie znajduje się bardzo cienka (ok. 2 μm grubości) warstwa srebra, z pojedynczymi ziarnami Ag osiagającymi średnicę ok. 5–6 μm .

Warstwa malarska czerwona – szata anioła (próbka nr 5 – fig. 1F). Na warstwie zaprawy występuje cienka warstwa izolacji, na której stwierdzono cienką warstwę czarną (czarny rysunek). Bezpośrednio na nim położono czerwień, a następnie werniks. Ostatnią warstwę stanowi czerwień (przemalowania). W obrazie BSE (fig. 2E i F) można wyróżnić pięć warstw: kalcytową zaprawę z licznymi szczątkami organicznymi, cienką warstwę organiczną (czarny rysunek – prawdopodobnie węgiel), ok. 30 μm grubości warstwę zawierającą minię (tlenek ołowiu), warstwę organiczną (prawdopodobnie werniks), najbardziej zewnętrzną warstwę zawierającą pojedyncze ziarna cynobru (vermilion – HgS) oraz kwarcu wymieszane z substancją organiczną. Warstwa malarska czerwona zawierająca minię jest bardzo niejednorodna, długość ziaren waha się od kilku do 40 μm , natomiast równoziarnista warstwa z cynobrem zachowała się fragmentarycznie. Analizy chemiczne metodą INAA próbki czerwieni z górnej warstwy potwierdzają, że dominującym pierwiastkiem jest Hg (820 000 ppm), co świadczy o zastosowaniu cynobru (vermi-

lion?) z domieszką śladowych ilości Fe, Sr, Mn, K, Na i Ba. Prawdopodobnie efekt kolorystyczny uzyskano stosując vermilion (HgS), a pigment żelazowy był jedynie zanieczyszczeniem.

Biel ołowiowa (próbka nr 7). W wyniku przeprowadzonych badań (INAA) stwierdzono że pigment bieli ołowiowej 2PbCO₃*Pb(OH)₂ użyty w ikonie Chrystusa charakteryzuje się bardzo niskim stężeniem cynku (6 ppm), niewielkimi stężeniami srebra (98 ppm), antymonu (76 ppm) i miedzi (90 ppm) oraz wyższymi stężeniami manganu (300 ppm) i żelaza (1000 ppm).

Zaprawa (próbki nr 1–6) zawiera kalcyt pochodzenia naturalnego z niewielką domieszką pojedynczych, rozproszonych ziaren galeny (PbS). W próbkach nr 4 i 6 jest dwuwarstwowa. W obrębie zaprawy (próbka nr 6) spodnia warstwa zaprawy charakteryzuje się dużą porowatością z dobrze zachowanymi licznymi mikroorganizmami (fig. 3A). Analizy chemiczne (INAA) wykazały, iż oprócz Ca (184500 ppm) występuje Sr (10 800 ppm) i Rb (1980 ppm). Zidentyfikowano także niewielkie domieszki Fe (2300 ppm) i Hg (7700 ppm), które najprawdopodobniej stanowią zanieczyszczenie pochodzące z warstwy malarskiej. Stwierdzono obecność śladowych ilości Mn, K i Na.

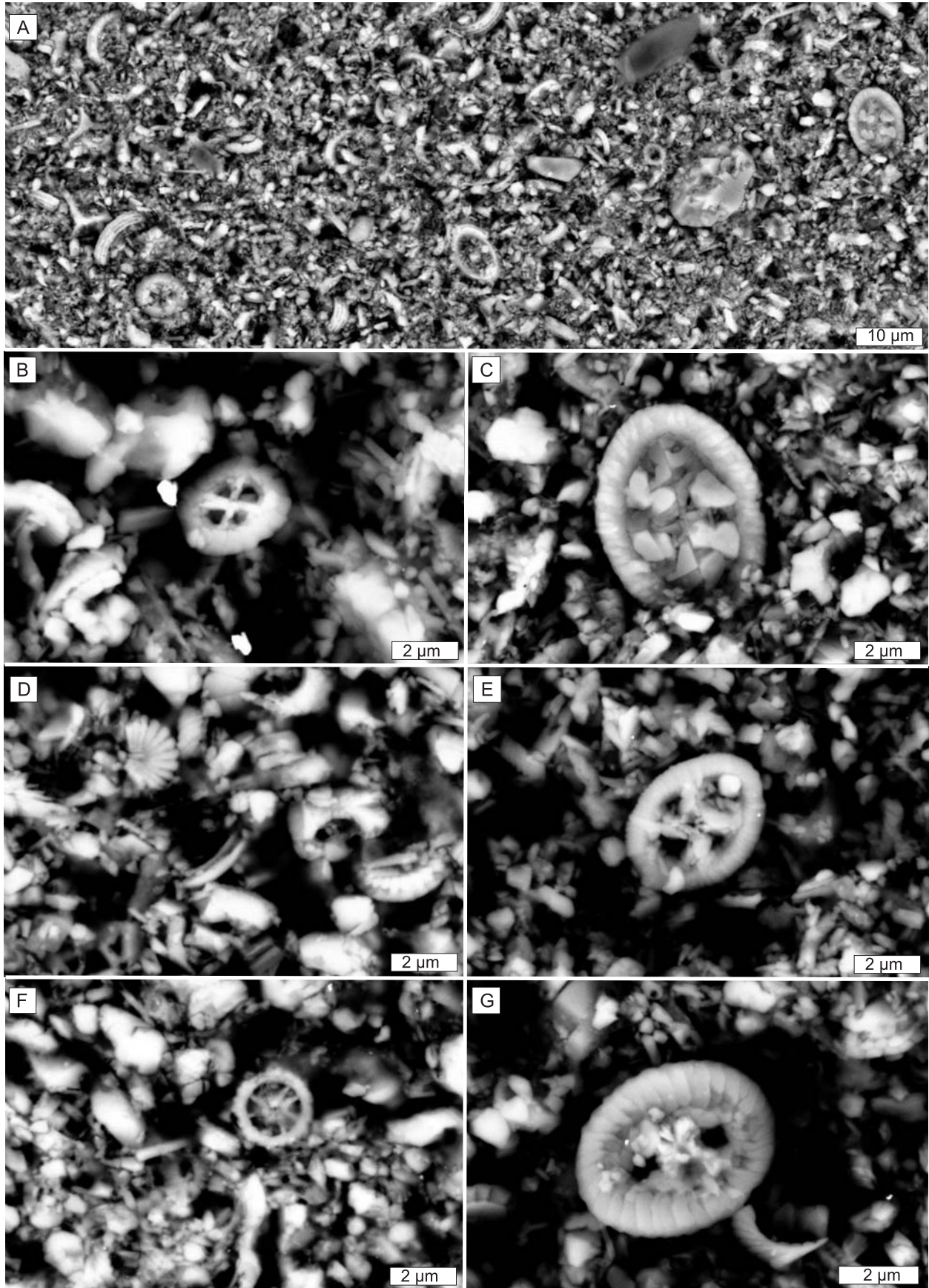
Badane zaprawy zawierają liczne, mikroskopijnych rozmiarów elementy pochodzenia organicznego, wśród których zidentyfikowano:

- fragmenty wapiennych skorupki otwornic planktonicznych, jak skorupki o budowie seryjnej, prawdopodobnie z rodzaju *Heterohelix* sp. i skorupka otwornicy o budowie trójseryjnej;
- liczne kokkolity, reprezentujące szereg gatunków, takich jak: *Ahmullerella octoradiata* (Górka), *Zygodiscus acanthus* Reinhardt, *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky) (fig. 3B), *Prediscosphaera spinosa* (Bramlette & Martini), *Kamptnerius magnificus* Deflandre, *Micula decussata* Vekshina, *Watznaueria barnesae* (Black). Stwierdzono także takie gatunki, jak: *Arkhangelskiella cymbiformis* (Vekshina) (fig. 3C), *Biscutum constans* (Górka), *Bidiscus ignotus* (Górka) (fig. 3D), *Helicolithus anceps* (Górka) (fig. 3E), *Reinhardtite anthophorus* (Deflandre), *Rotelapillus crenulatus* (Stover) (fig. 3F) oraz *Zeugrhabdotus diplogrammus* (Deflandre) (fig. 3G);
- fragmenty skorupki mięczaków – być może małży gruboskorupowych z rodzaju *Inoceramus*?, licznie występujących w seriach górnokredowych Karpat.



Fig. 3. A. Obraz BSE zaprawy z kokolitami: B. *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky). C. *Arkhangelskiella cymbiformis* (Vekshina). D. *Bidiscus ignotus* (Górka). E. *Helicolithus anceps* (Górka). F. *Rotelapillus crenulatus* (Stover). G. *Zeugrhabdotus diplogrammus* (Deflandre)

A. BSE image of painting grounds with coccoliths: B. *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky). C. *Arkhangelskiella cymbiformis* (Vekshina). D. *Bidiscus ignotus* (Górka). E. *Helicolithus anceps* (Górka). F. *Rotelapillus crenulatus* (Stover). G. *Zeugrhabdotus diplogrammus* (Deflandre)



DYSKUSJA I WNIOSKI

Podstawowym, powszechnie znanym i używanym do XIX wieku w malarstwie ikon pigmentem była biel ołowiowa ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Analiza bieli ołowiowej pochodzącej z obrazów zachodnioeuropejskim od XV do XIX wieku wyróżnia jej dwa zasadnicze typy: zaalpejską stosowaną w Europie Północnej i przedalpejską występującą w malarstwie południowym, zwłaszcza włoskim. Biel przedalpejska charakteryzuje się wyższymi stężeniami miedzi i manganu oraz niższymi stężeniami srebra i antymonu względem bieli zaalpejskiej. Biel stosowana przez Mistrzów Szkoły Małopolskiej z XV i XVI wieku charakteryzuje się natomiast dużym stężeniem cynku (100–200 ppm). Analizowana biel z ikony Chrzt Chrystusa ma indywidualny, różny od wyżej wymienionych wzór rozkładu pierwiastków śladowych, co jest jej cechą charakterystyczną i może wskazywać, że pozyskiwano ją z innych źródeł surowca. Wykonano analizę skupień dla poprzednio badanych 17 ikon z obszaru karpackiego i ikony Chrzt Chrystusa (fig. 4, E. Pańczyk i in., 2003). Na dendronogramie widać wyraźny podział na grupy ściśle powiązane z chronologią porównywanych ikon. Ikony XV i XVI wieczne są do siebie bardziej podobne niż ikony XVII/XVIII wieczne. Biel ołowiowa użyta przez ich twórców pochodziła z różnych źródeł, które zmieniały się na przestrzeni wieków. Ikony z warsztatu Jacentego i Tymoteja Rybotyckich (Św. Kosma i Św. Damian – oznaczenie na rysunku XIII, Pantokrator – oznaczenie XIV i Deesis – oznaczenie XV) są do siebie bardzo podobne. Wskazuje to na zastosowanie bieli ołowiowej pochodzącej z tego samego źródła. Wzór rozkładu pierwiastków śladowych w bieli ołowiowej pobranej z ikony Chrzt Chrystusa (VIII) przy-

skiwano ją z innych źródeł surowca. Wykonano analizę skupień dla poprzednio badanych 17 ikon z obszaru karpackiego i ikony Chrzt Chrystusa (fig. 4, E. Pańczyk i in., 2003). Na dendronogramie widać wyraźny podział na grupy ściśle powiązane z chronologią porównywanych ikon. Ikony XV i XVI wieczne są do siebie bardziej podobne niż ikony XVII/XVIII wieczne. Biel ołowiowa użyta przez ich twórców pochodziła z różnych źródeł, które zmieniały się na przestrzeni wieków. Ikony z warsztatu Jacentego i Tymoteja Rybotyckich (Św. Kosma i Św. Damian – oznaczenie na rysunku XIII, Pantokrator – oznaczenie XIV i Deesis – oznaczenie XV) są do siebie bardzo podobne. Wskazuje to na zastosowanie bieli ołowiowej pochodzącej z tego samego źródła. Wzór rozkładu pierwiastków śladowych w bieli ołowiowej pobranej z ikony Chrzt Chrystusa (VIII) przy-

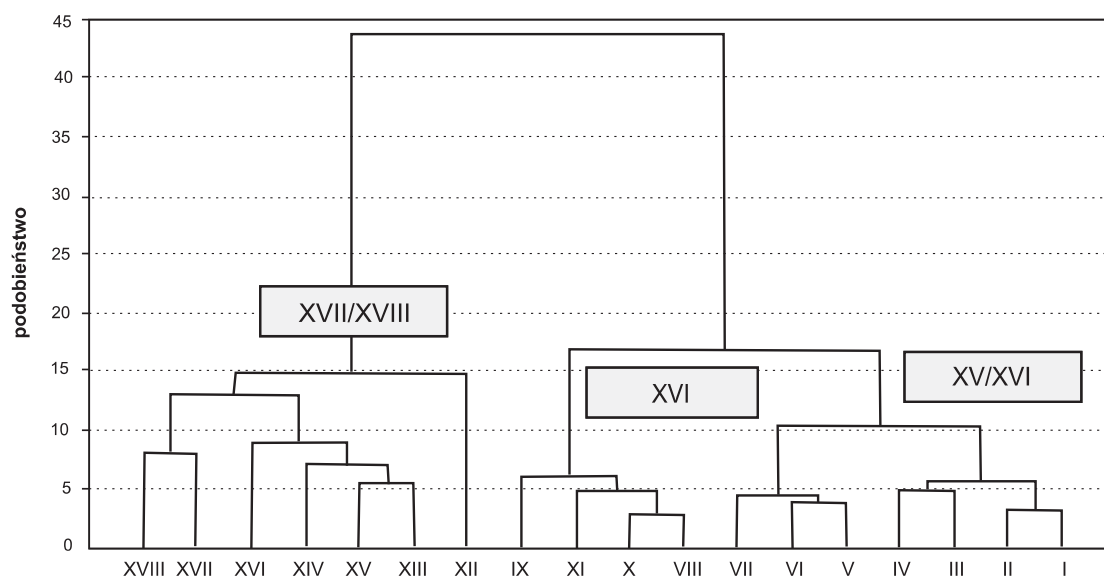


Fig. 4. Dendronogram dla 18 ikon z obszaru południowo-wschodniej Polski (metoda Warda, odległości euklidesowe) dla 27 cech (ilość analizowanych pierwiastków) (na podstawie E. Pańczyk i in., 2004)

I – Mandylion, Owczary (XV w.); II – Św. Paraskewa Tyrnowska, Korytniki (XV w.); III – Pantokrator, Świątkowa Wielka (XV/XVI w.); IV – Archanioł Michał i Św. Jerzy, Wola Wielka (XV/XVI w.); V – Hodigitria, Świątkowa Wielka (ok. 1550 r.); VI – Carskie Wrota, Krościenko (XVI w.); VII – Pantokrator, Świątkowa Wielka (ok. 1550 r.); VIII – Chrzt Chrystusa, Korytniki (XVI w.); IX – Sąd Ostateczny, Korytniki (XVI w.); X – Św. Mikołaj, Łodyna (XVI w.); XI – Archanioł Michał, Brzeżawa (XVI w.); XII – Pantokrator, Tyniowice (XVII w.); XIII – Św. Kosma i Św. Damian, Kotań (Jacenty Rybotycki, 1691 r.); XIV – Pantokrator/Carskie Wrota, Kotań (Jacenty Rybotycki, 1673 r.); XV – Deesis (Apostołowie), Kotań (Tymotej Rybotycki, 1673 r.); XVI – Diakońskie Wrota, Pielgrzymka (Ioan malarz Hyrowski, 1660 r.); XVII – Św. Paraskewa Piatnica, Surochów (XVII–XVIII w.); XVIII – Deesis (Apostołowie), Smolnik

Tree diagram for 18 icons from SE Poland (Ward's method, Euclidean distances) and for 27 features (number of elements analysed) (from: E. Pańczyk *et al.*, 2004)

I – Mandylion, Owczary (XV century); II – Św. Paraskewa Tyrnowska, Korytniki (XV century); III – Pantokrator, Świątkowa Wielka (XV/XVI century); IV – Archanioł Michał i Św. Jerzy, Wola Wielka (XV/XVI century); V – Hodigitria, Świątkowa Wielka (ca. 1550); VI – Carskie Wrota, Krościenko (XVI century); VII – Pantokrator, Świątkowa Wielka (ca. 1550); VIII – Chrzt Chrystusa, Korytniki (XVI century); IX – Sąd Ostateczny, Korytniki (XVI century); X – Św. Mikołaj, Łodyna (XVI century); XI – Archanioł Michał, Brzeżawa (XVI century); XII – Pantokrator, Tyniowice (XVII century); XIII – Św. Kosma i Św. Damian, Kotań (Jacenty Rybotycki, 1691); XIV – Pantokrator/Carskie Wrota, Kotań (Jacenty Rybotycki, 1673); XV – Deesis (Apostołowie), Kotań (Tymotej Rybotycki, 1673); XVI – Diakońskie Wrota, Pielgrzymka (Ioan malarz Hyrowski, 1660); XVII – Św. Paraskewa Piatnica, Surochów (XVII–XVIII century); XVIII – Deesis (Apostołowie), Smolnik

należy do grupy ikon XVI wiecznych i jest zbliżony do wzoru charakteryzującego biel ołowiową z ikony Sąd Ostateczny pochodzącej również z cerkwi w Korytnikach. Zastosowanie podobnej bieli ołowiowej w obu tych ikonach może sugerować powstanie tych dzieł w jednym warsztacie. Jednocześnie ustalono, że biel zastosowana do namalowania wszystkich osiemnastu badanych ikon różni się od bieli charakterystycznej dla malarstwa Szkoły Małopolskiej i Krakowskiej (E. Pańczyk i in., 2003).

W przypadku ikony Chrystus Chrystusa wykorzystano indygo zmieszane z bielą ołowiową w celu uzyskania barwy błękitnej, a pigmenty żelazowe (getyt lub hematyt) – różnych odcieni brązu. Artysta piszący ikonę używał kilku rodzajów czerwieni: minię i cynober, jak również czerwonego pigmentu pochodzenia organicznego, który rozjaśniał przez dodanie bieli ołowiowej.

Wnikliwa analiza mikropaleontologiczna zapraw stosowanych w malarstwie ikon nigdy wcześniej nie była wykonywana. Wszystkie zidentyfikowane szczątki reprezentują zespoły morskich organizmów pelagicznych (tj. żyjących w strefie położonej daleko od linii brzegowej), co wskazuje na depozycję osadów w strefie morza otwartego, daleko od linii brzegowej. Zespoły kokkolitów występujące w badanych

próbkach są charakterystyczne dla kredy górnej. Gatunek *Arkhangelskiella cymbiformis* Vekshina, licznie reprezentowany w próbce nr 1, wskazuje na dwa najwyższe piętra kredy, czyli kampan–mastrycht. Na podstawie porównania zespołów organizmów zachowanych w zaprawach i próbek pobranych w odsłonięciach górnokredowych w Karpatach, prawdopodobnie będzie możliwe dokładne określenie pochodzenia materiału wykorzystywanego w zaprawach. Stwierdzana klasycznymi metodami chemicznymi siarka, która we wcześniejszych opracowaniach była przypisywana gipsowi (Nowicka, 2003), pochodzi z drobnych, rozproszonych, pojedynczych ziaren galeny. Analiza obrazów SEM w połączeniu z analizami chemicznymi w mikroobszarze zapraw pozwala wykluczyć obecność gipsu.

Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej i instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej umożliwia dokładne zidentyfikowanie najdrobniejszych warstw malarskich i zastosowanych pigmentów, w szczególności pochodzenia ziemnego.

Badania były finansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N507 2066 33.

LITERATURA

- GIEMZA J., 2003 — Ikony XVI i XVII wieku w zbiorach Muzeum Zamku w Łańcucie. *W: Zachodnioukraińska Sztuka Cerkiewna – Dzieła – Twórcy – Ośrodki – Techniki*, Mat. konf. Łańcut: 17–52.
- NOWICKA A., 2003 — Badania warstw malarskich z czterech obiektów ze zbioru ikon Muzeum w Łańcucie. *Mat. Arch. Akad. Sztuk Pięknych*, Warszawa.
- PAŃCZYK E., LIGĘZA M., WALIŚ L., 1992 — Trace elements in lead white from sacral paintings of the fifteenth century determined by instrumental neutron activation analysis. *Nukleonika*, **37**: 29–41.
- PAŃCZYK E., LIGĘZA M., WALIŚ L., 2000a — Techniki jądrowe w ochronie zabytków, *Biul. Inf. Konserwatorów Dzieł Sztuki*, **11**: 5–13.
- PAŃCZYK E., LIGĘZA M., WALIŚ L., 2000b — Application of INAA to the examination of art. *Objects. Research in Poland. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **201**: 320–330.
- PAŃCZYK E., GIEMZA J., ŻUREK A., WALIŚ L., 2004 — Zastosowanie INAA do identyfikacji bieli ołowiowej w ikonach z Polski południowo-wschodniej z XV–XVIII wieku. *Zachodnioukraińska Sztuka Cerkiewna. Cz. II. Mat. konf. Łańcut–Kottań. Łańcut*: 510–533.
- PAŃCZYK E., GIEMZA J., WALIŚ L., 2008 — INAA In the studies of icon paintings originating from South-Eastern Poland. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**: 527–532.
- ŻUREK A., 2003 — Wstęp do badań technologicznych ikon z obszaru Karpat, pochodzących ze zbioru Muzeum Zamku w Łańcucie. *W: Zachodnioukraińska Sztuka Cerkiewna – Dzieła – Twórcy – Ośrodki – Techniki*. Mat. konf. Łańcut: 424–431.