

Analiza chemiczna dzieł sztuki - badania i pytania. Przykłady z zamku w Żółtkwi na Ukrainie

Sylwia Pawełkowicz¹, Pavla Bauerová², Petr Svora³

1) Laboratorium Konserwacji, Polska; laboratoriumkonserwacji@gmail.com; 2) Institute of Physics, Czech Academy of Sciences; Czech Republic; 3) Institute of Inorganic Chemistry, Czech Academy of Sciences; Czech Republic



Południowo-wschodnie skrzydło zamku w Żółtkwi. Przejście bramne od strony dziedzińca.



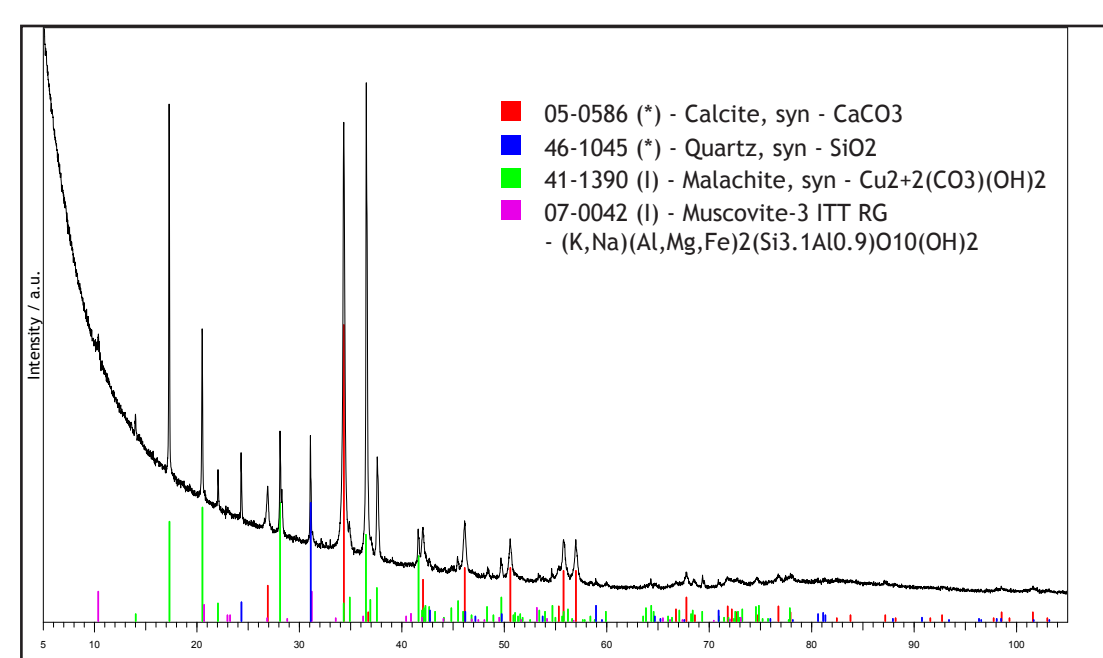
Północno-zachodnie skrzydło zamku w Żółtkwi - część pałacowa. Na piętrze mieściły się pomieszczenia reprezentacyjne.

Zamek w Żółtkwi (obecnie południowo-zachodnia Ukraina) wzniesiony został w 1594 r. przez hetmana wielkiego koronnego Stanisława Żółkiewskiego. Wychowywał się w nim i przez długie lata urzędował jego prawnuk - Jan Sobieski. Stąd też Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie we współpracy i przy wsparciu finansowym Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego od dwóch lat prowadzi szeroko zakrojone prace badawcze nad jego wystrojem. Pojawia się pytanie: na ile można powiązać warsztaty pracujące w zamku w Żółtkwi z tymi zdołującymi letnią rezydencją króla w Wilanowie? Aby uzyskać odpowiedź, sięgnięto po kilka metod analitycznych, między innymi mikroskopię optyczną (OM/PLM), SEM/EDS/WDS, FTIR, XRD. Na przykładzie dwóch pigmentów - malachitu oraz smalty, chcemy przedstawić, jakie analiza instrumentalna może przynieść odpowiedzi oraz jakie otwiera nowe ścieżki poszukiwań.

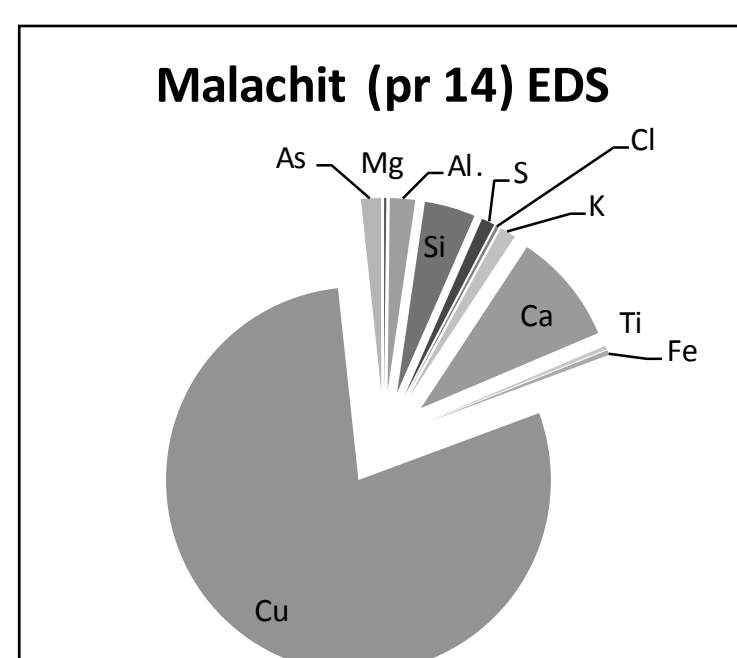
Wokół malachitu



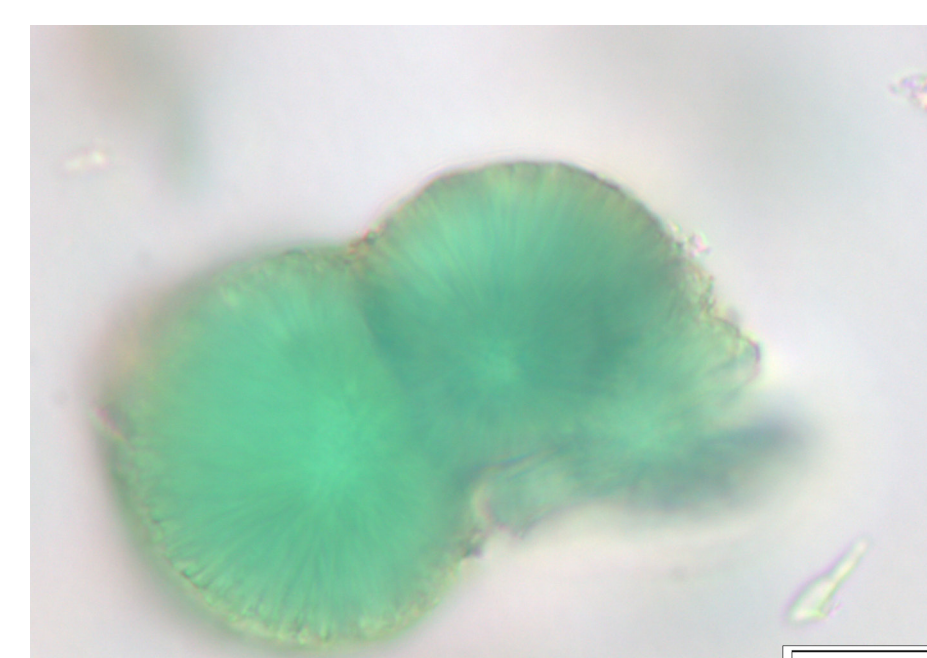
Fragment dekoracyjnego malowanego fryzu wyłania się zza zwieńczenia kominka.



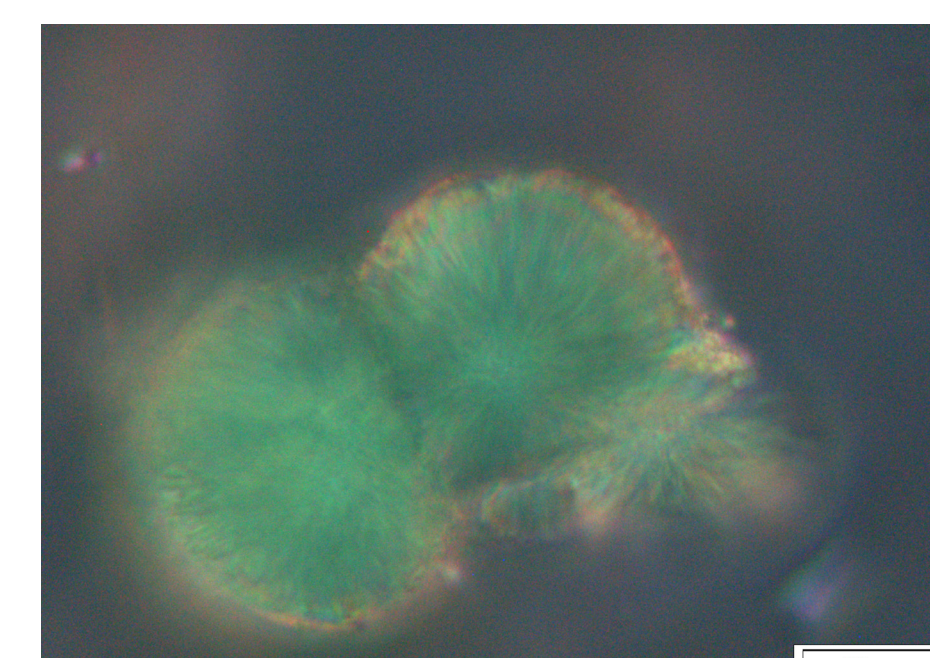
Obecność malachitu w próbce V.7.1 została potwierdzona metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.



Statystyczny skład pierwiastkowy zielonych cząstek w próbce nr 14 (EDS).



Okragły malachit w świetle przechodzącym.



Okragły malachit w świetle spolaryzowanym.



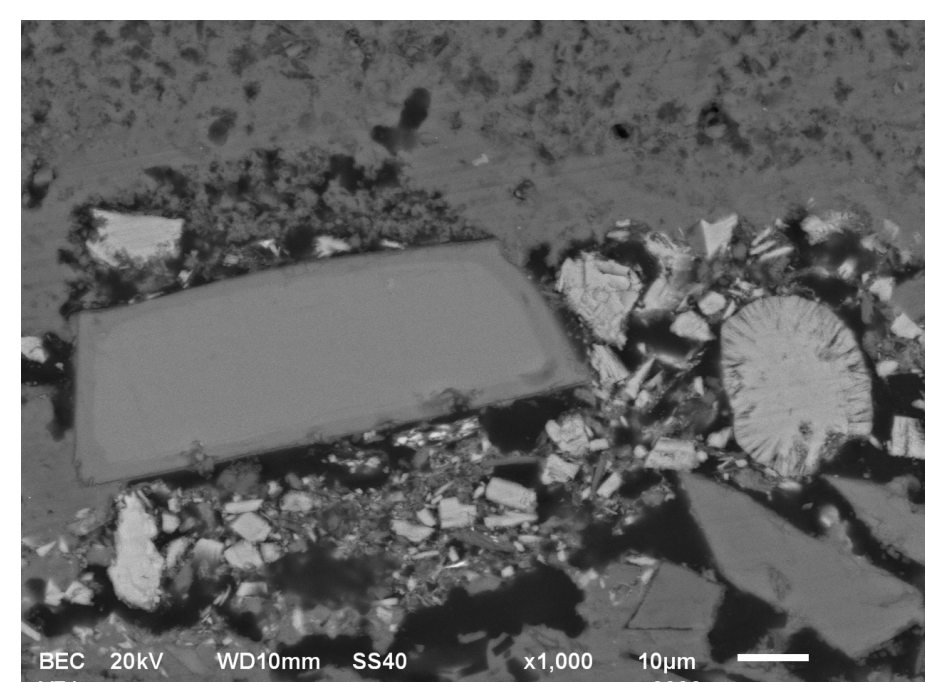
Mapa Europy z 1641 r. Źródło: www.polska.pl

Na jednym z malowideł zidentyfikowano **malachit** ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Jednak kształt cząstek był inny niż zwykle - była to mieszanina ostrokrawędzistych i okrągłych cząstek. Jak to możliwe?

Malachit to minerał wtórny występujący w strefach utleniania złóż kruszców miedzi. Ten pochodzenia naturalnego charakteryzuje się zwykle nieregularnymi cząsteczkami. Wiemy, że pigment ten był także sztucznie syntetyzowany, czego efektem były okrągłe cząsteczki. Malachit był również wytrącany z wód kopalnianych i zbierany raz do roku. W wyniku tego procesu tworzyły się dość duże, okrągłe cząstki, zmieszane czasami z nieregularnymi w kształcie kryształami.

Tego typu malachit, zwany chryzokolą lub zielenią górską, wytrącany był przez setki lat z wód kopalnianych w rejonie Bańskiej Bystrzycy (dzisiejsza Słowacja). Na obecnym terytorium Polski najważniejsze kopalnie miedzi były wówczas usytuowane na Śląsku (Karkonosze, Kaczawskie Góry - w XVII w. w ziemie Cesarstwa Austriackiego), w Tatrach (m.in. Ornak, Monasterzec) i Górach Świętokrzyskich (m.in. Miedzianka). W Europie znanym źródłem malachitu były kopalnie w Chessy (Francja).

Fotografia okrągłej cząstki malachitu w otoczeniu cząstek ostrokrawędzistych; obok duża cząstka smalty.



Fotografia próbki w świetle elektronów odbitych.

Dwa typy smalty



Fragment dekoracyjnego malowanego fryzu.



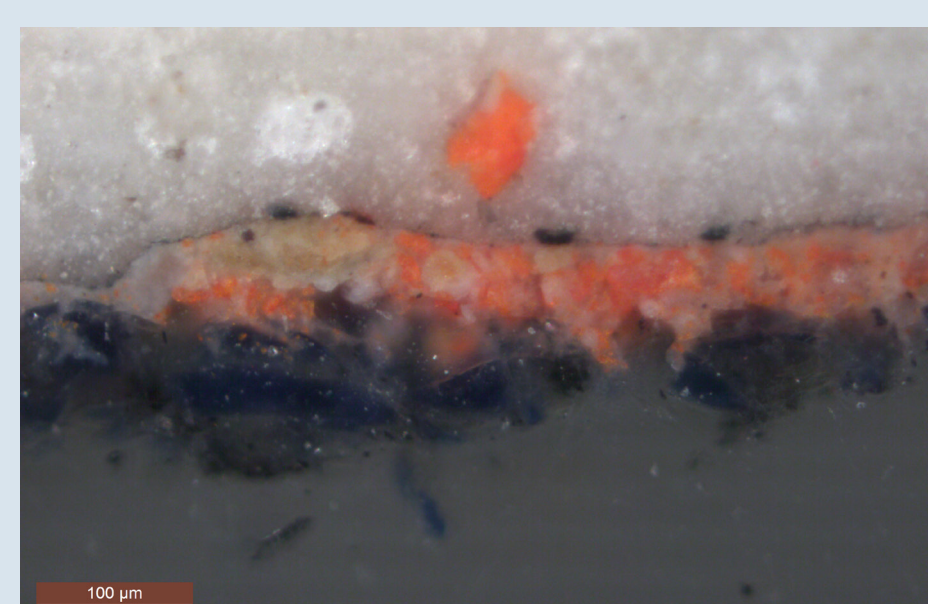
Fragment fryzu. Do namalowania tła zastosowano ciemną smaltę w mieszaninie z czernią roślinną.



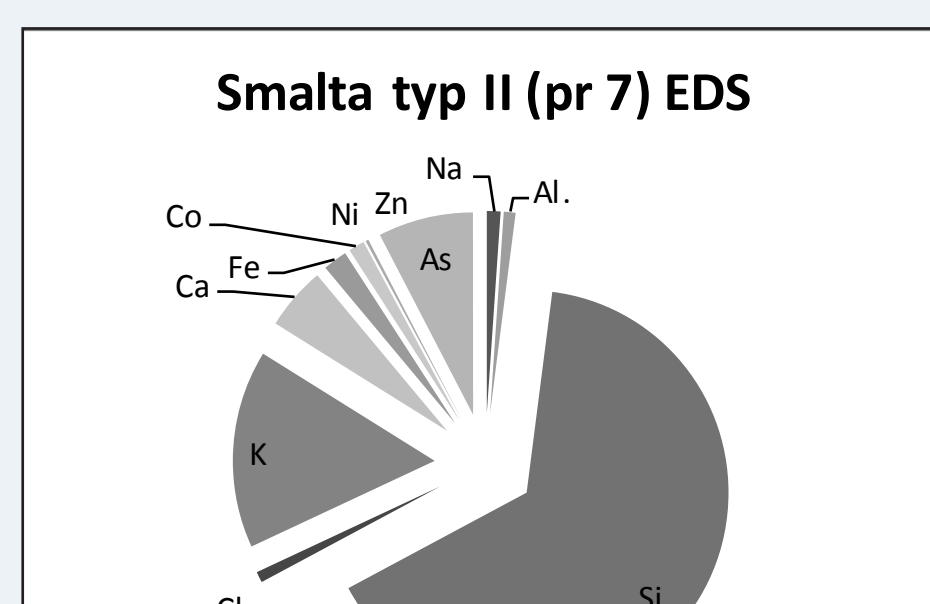
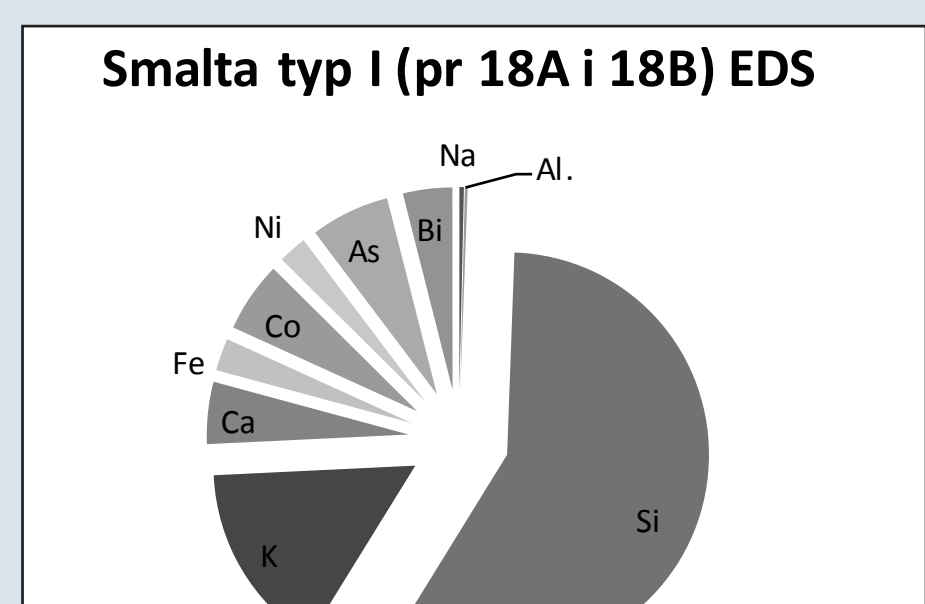
U góry relikty monochromatycznej warstwy.



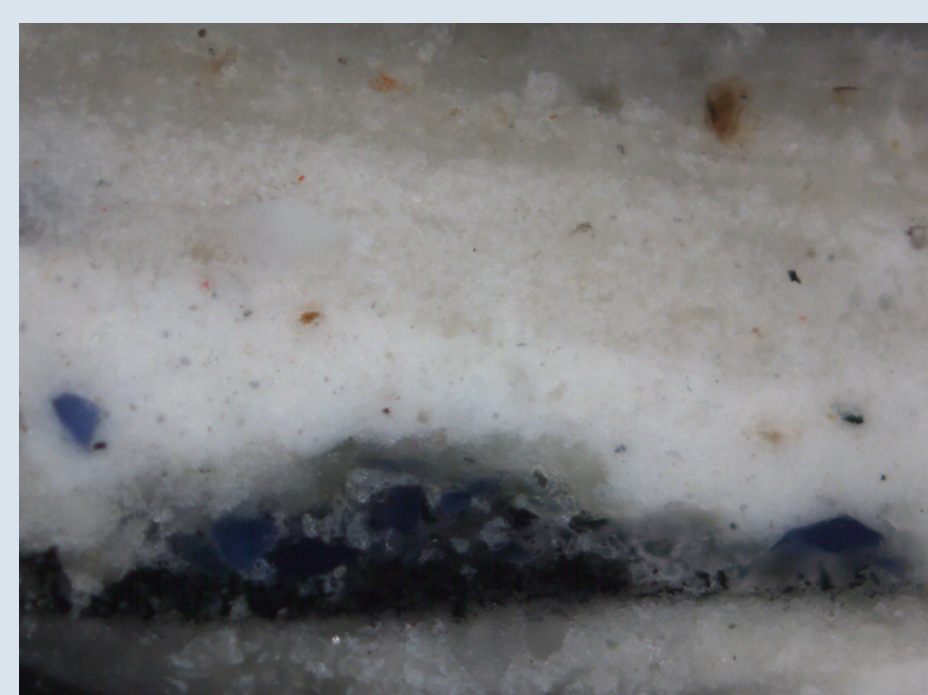
Dekoracja monochromatyczna jasnoniebieska miejscowo z warstwą czerwoną.



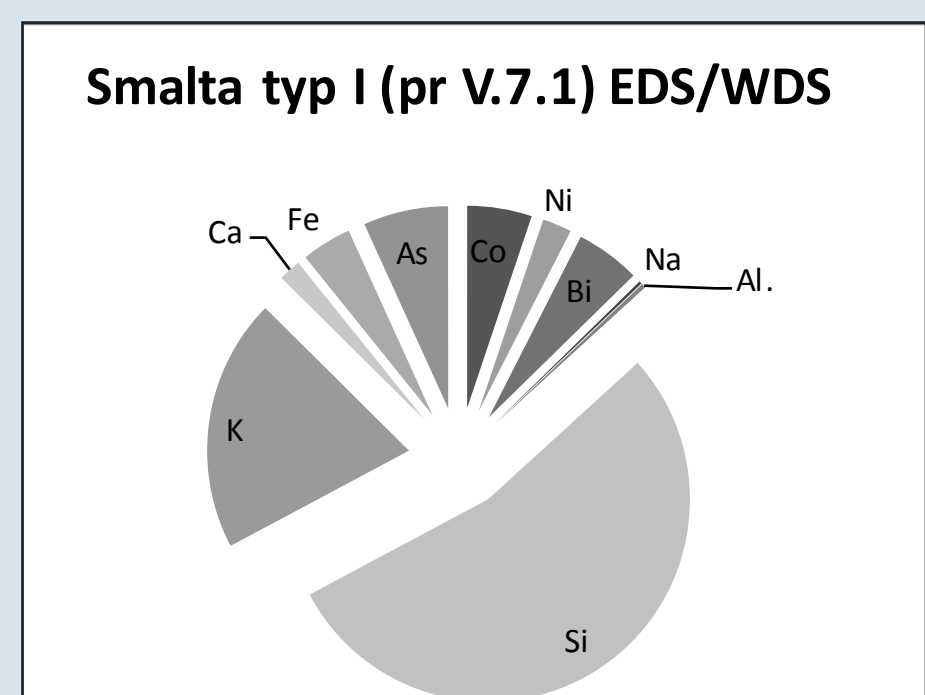
Ciemnoniebieska smalta z czernią roślinną. Przekrój poprzeczny próbki 18A.



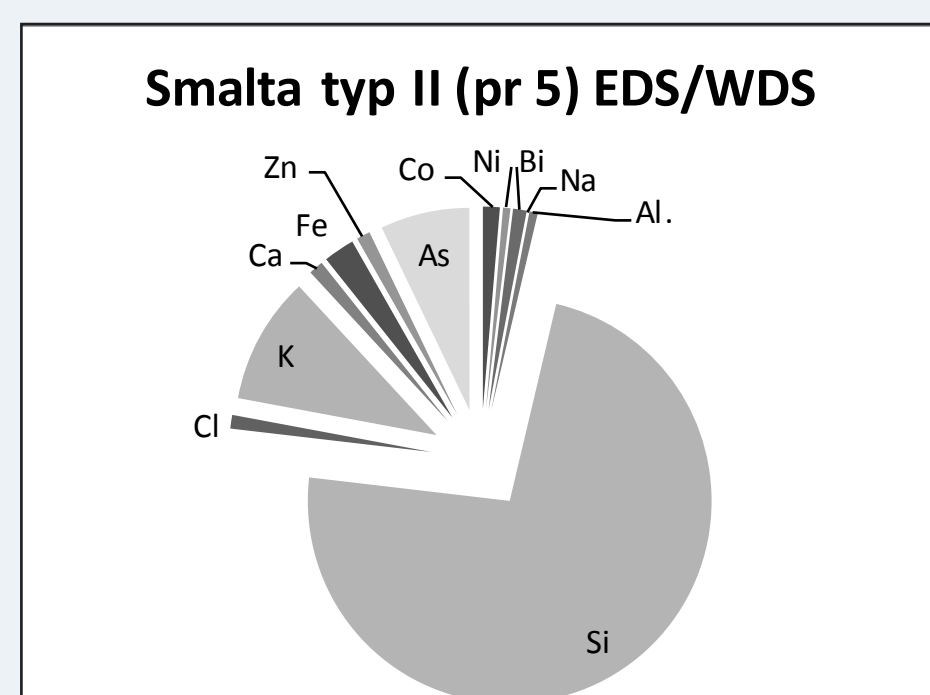
Jasne cząstki smalty wymieszane z węglanem wapnia. Przekrój poprzeczny próbki nr 7.



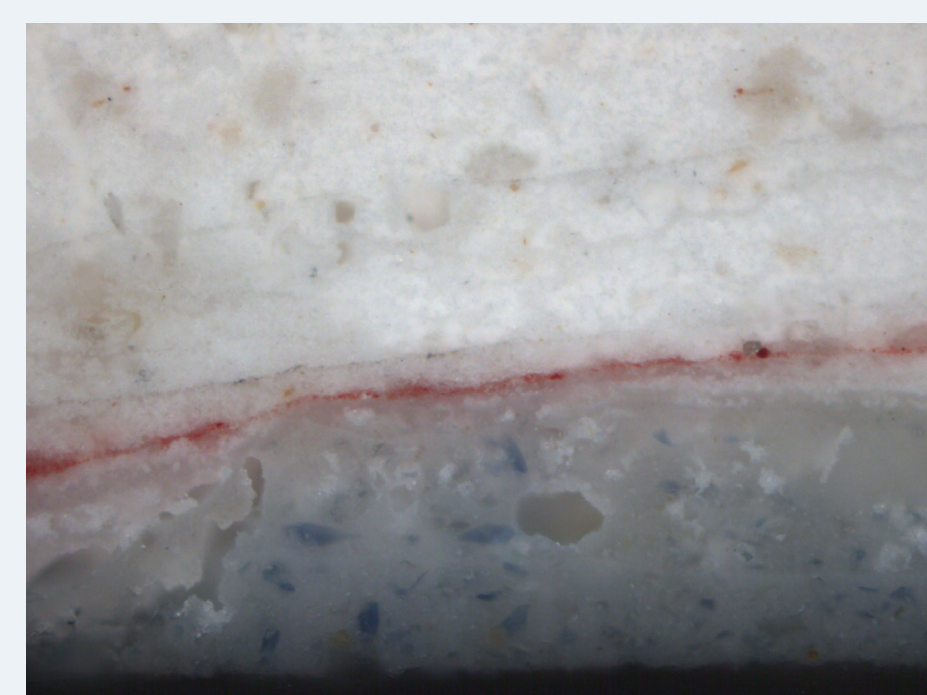
Przekrój poprzeczny próbki V.7.1.



Uśredniony skład smalty ciemnoniebieskiej.



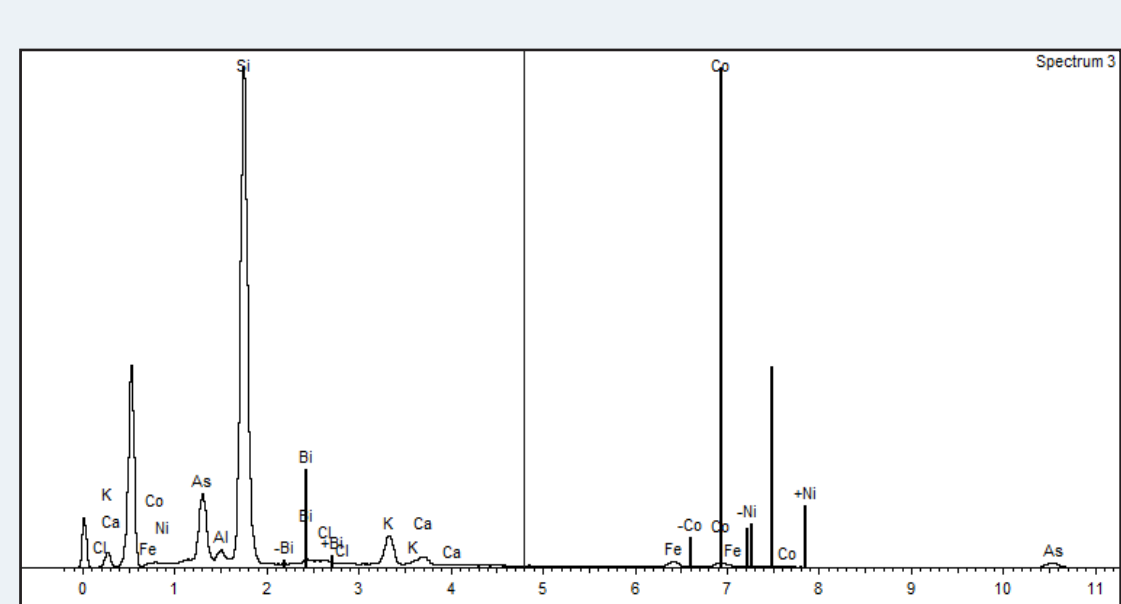
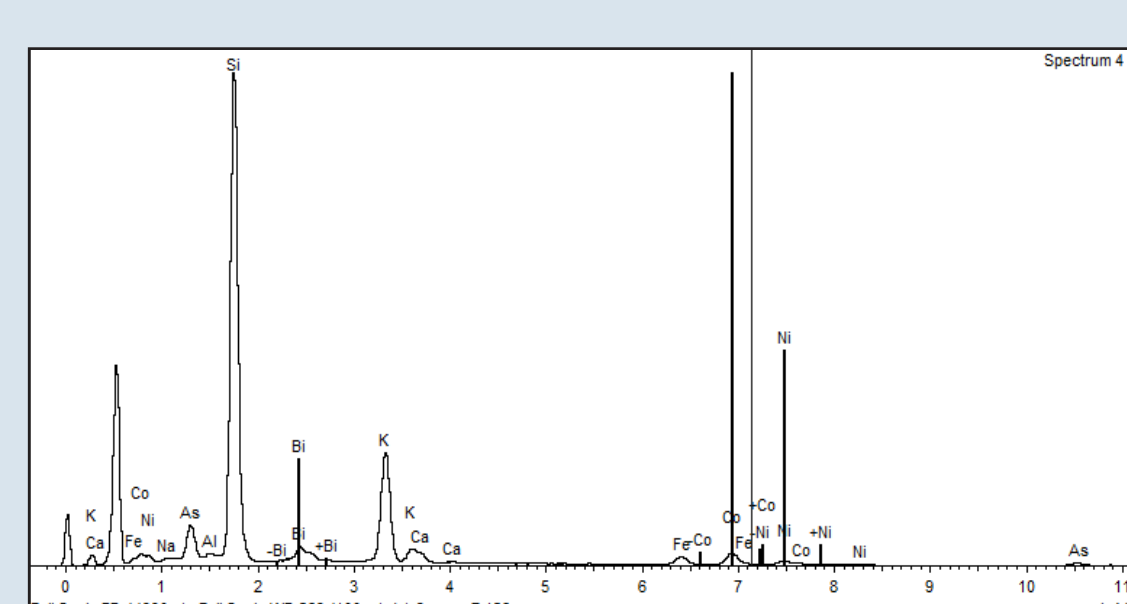
Uśredniony skład smalty jasnoniebieskiej.



Przekrój poprzeczny próbki nr 5.



Cząstka smalty z próbki nr V.7.1 badana za pomocą detektorów EDS i WDS.



Cząstka smalty z próbki nr 5 badana za pomocą detektorów EDS i WDS.

Kolejnym interesującym przykładem wyników badań, które stają się przyczynkiem do nowych pytań jest **smalta** zidentyfikowana w dwóch komnatach zamku.

Smalta to zawierające potas szkło kobaltowe powszechnie stosowane jako pigment między XV a XVIII w. Złóżka kobaltu występują w kilku regionach Europy: Anglii, Hiszpanii, Szwecji i Niemczech (Saksonii). Saksonię uważa się za główne źródło kobaltu stosowanego w smalcie w przeszłości, chociaż sam pigment był produkowany także w Anglii i Holandii. Wiemy, że na rynku znajdowały się różne rodzaje pigmentu różniące się między sobą wielkością cząstek, odcieniem i sposobem przygotowania.

Podczas pierwszych pomiarów **EDS** próbek błękitów pobranych z żółkiewskich malowideł zarysowała się wyraźna różnica pomiędzy składem pierwiastkowym dwóch odcieni smalt.

Smalta o głębokim ciemnoniebieskim kolorze, do złudzenia przypominająca ultramarynę w oglądzie makroskopowym, miała znacznie mniej krzemu, więcej kobaltu, a przede wszystkim intensywne piky pochodzące od bizmutu i niklu. Jej jaśniejsza odmiana zastosowana w drugim pomieszczeniu w dekoracji monochromatycznej charakteryzowała się mniejszą zawartością kobaltu, niewielką cynku, niklu i brakiem pików pochodzących od bizmutu.

Badania powtórzone z zastosowaniem detektora **WDS** dla wybranych pierwiastków: kobaltu, niklu i bizmutu. Śladowe ilości bizmutu wykryto również w cząstkach jasnoniebieskiej smalty. Pigmenty różnią się jednak pod względem proporcji zawartych pierwiastków.

Różne proporcje czy brak jednego z pierwiastków może być związane z pochodzeniem użytego surowca lub też ze sposobem produkcji. Czy w jakiś sposób można to powiązać z czasem powstania malowideł?

Podsumowanie

Aby odpowiedzieć na nowe pytania związane z pochodzeniem malachitu i smalty, a co za tym idzie z proveniencją malowideł, konieczne będzie wykonanie kolejnych badań. Kluczowe wydaje się lepsze zrozumienie technologii produkcji pigmentów oraz handlu nimi, w tym także przestudiowanie dokumentów źródłowych. Nasze plany na najbliższą przyszłość zakładają rozpoczęcie bliższej współpracy z historykami i znawcami archiwaliów, które mogą pomóc nam odkryć część faktów kryjących się za milczącymi murami żółkiewskiego zamku.

Projekt finansowany przez:

Ministerstwo
Kultury
i Dziedzictwa
Narodowego.

