

ALICJA RAFALSKA-ŁASOCHA<sup>1</sup>  
KATARZYNA LUBERDA-DURNAŚ<sup>2</sup>  
ELŻBIETA MODZELEWSKA<sup>3</sup>  
AGNIESZKA PAWLAK<sup>3</sup>  
WIESŁAW ŁASOCHA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii UJ

<sup>2</sup> Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

<sup>3</sup> Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie

*Badania zapraw i bieli w warstwach malarskich w dziełach  
artystów dworskich króla Jana III Sobieskiego za pomocą  
rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRDP)*

*ABSTRACT*

*XRDP investigations of ground layers in easel paintings*

In recent years, curators and conservators from the Museum of King Jan III's Palace in Wilanow, have begun a multi-pronged study on the works of artists from the royal court. The research started with the paintings of Michelangelo Palloni.

At the same time, a project has been launched with the aim of bringing together comparative materials to explore and catalogue differences in technique and technology in the unsigned portraits of King Jan III and his family; portraits most likely painted during the king's lifetime.

The aim of the presented study is the comparison of characteristic features of certain workshops, and an attempt to assign certain works to the appropriate workshop. XRDP was one of the test methods used in this study. This technique has enabled confirmation and in some cases, clarification of the test results performed previously with the use of other techniques.

The aim of the XRDP experiments were to determine the composition of ground layers, the qualitative comparison of the composition of ground layers in different paintings, and sometimes the white pigments in the paintings on canvases. In the future we also want to

perform quantitative analyses to determine the proportions of the individual components of the ground layer, and the white pigments in various paintings of artists from the royal court.

The subjects of this study were five easel paintings created in the late 17<sup>th</sup> and early 18<sup>th</sup> centuries. The paintings are attributed to foreign painters working for King Jan III Sobieski: Portrait of Jan Dobrogost Krasinski by Michelangelo Palloni, Portrait of Henri Albert de la Grange d'Arquien (the father of Queen Maria Kazimiera), attributed to the foreign painter Alexandre-François Desportes, who worked for King Jan III, and Portrait of King Jan III, probably from the late 17th century, referred to as a 'private portrait' attributed to an unknown Italian artist. We also have investigated two paintings: The Suffering Christ, one from Torun, another one from Czestochowa.

The XRPD measurements were performed from powder samples at the Faculty of Chemistry, in Jagiellonian University, with the use of an X'Pert PRO MPD diffractometer, CuK $\alpha$  radiation, 40kV and 30 mA and a PIXCEL PSD detector. The phase analysis was performed with the use of the PDF4+ database.

**Keywords:** conservation science, X-ray powder diffractometry (XRPD), analysis of ground layer, king Jan III

**Słowa kluczowe:** rentgenowska dyfraktometria proszkowa, identyfikacja materiałów malarskich, Król Jan III

## I. Wprowadzenie

Kilkanaście lat po odkryciu promieniowania rentgenowskiego niemiecki uczyony Max von Laue, wraz ze swymi współpracownikami, wykonał w 1912 roku doświadczenie wykazujące, że promienie X ulegają dyfrakcji, przechodząc przez ciało krystaliczne. Rok później Wiliam Henry i Wiliam Lawrence Bragg wykazali, że zjawisko dyfrakcji może być wykorzystane do określenia pozycji atomów w strukturze krystalicznej substancji. Od tego czasu rozpoczął się szybki rozwój technik służących do ustalania budowy wewnętrznej ciał stałych, a następnie rozwinęły się techniki analityczne służące do identyfikacji różnych substancji na podstawie ich budowy wewnętrznej. [1] Wśród metod fizykochemicznych wykorzystywanych do badań dzieł sztuki rentgenowska analiza dyfrakcyjna jest jedną z najstarszych technik służących do identyfikacji zapraw, pigmentów, wypełniaczy, produktów korozji, i innych materiałów, z których wykonane są zabytkowe obiekty. [2]

W przeszłości, w dyfrakcyjnych pomiarach proszkowych, wiązkę monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego kierowano na sproszkowaną próbkę umieszczoną w komorze Debye'a-Scherrera. Ugięte na atomach pierwiastków zawartych w krystalicznym materiale promienie rentgenowskie tworzyły na błonie fotograficznej charakterystyczny dla ułożenia atomów w sieci krystalicznej obraz dyfrakcyjny. [3] Dane dyfrakcyjne dla wielu pigmentów zawarte były w podstawowych podręcznikach konserwatorskich. [4, 5] Z biegiem czasu techniki dyfrakcyjne ulegały modernizacji. W używanych obecnie w pracowniach krystalograficznych aparatach zwanych

dyfraktometrami, które do badań dzieł sztuki wprowadzono w latach 80. XX wieku, błonę fotograficzną zastąpiono detektorami, dzięki którym otrzymujemy obraz dyfrakcyjny w formie wykresu, gdzie na osi X podaje się kąt  $2\theta$ , a na osi Y intensywność ugiętego promieniowania rentgenowskiego. Wykres ten nazywany jest dyfraktogramem. Identyfikacja badanej substancji krystalicznej następuje w trakcie porównania uzyskanego dla niej dyfraktogramu z wzorcowymi dyfraktogramami pierwiastków i związków chemicznych, zebranymi w bazach danych (PDF) Międzynarodowego Centrum Danych Dyfrakcyjnych. [6] Ogromną zaletą technik dyfrakcyjnych jest możliwość korzystania z baz danych bez potrzeby przygotowywania serii wzorców dla porównania otrzymanych wyników.

Dużym postępem w badaniach dyfrakcyjnych była możliwość wykonywania pomiarów mikrodyfrakcyjnych z zastosowaniem promieniowania X ze źródeł laboratoryjnych [7, 8] oraz synchrotronowych. [9] W pomiarach mikrodyfrakcyjnych wymagana ilość próbki jest niezwykle mała, należy jednak zawsze pamiętać, by przeznaczona do badań próbka była, z analitycznego punktu widzenia, próbką reprezentatywną.

Analiza dyfrakcyjna jest wyjątkowo użyteczna w identyfikacji składników zapraw i farb malarskich (identyfikacja pigmentów). Wśród zapraw łatwo i jednoznacznie odróżniamy gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) od kredy ( $\text{CaCO}_3$ ). Analiza dyfrakcyjna jest też jedną z nielicznych technik, dzięki którym można wykryć różne formy bieli ołowiowej (cerusyt –  $\text{PbCO}_3$  i hydrocerusyt –  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ). Wśród pigmentów należy szczególnie wyróżnić pigmenty żółte, zielone i niebieskie, które mają często podobny skład pierwiastkowy, ale różną budowę krystaliczną. [10, 11, 12] Rezultaty technik dyfrakcyjnych są jednoznaczne i w wielu przypadkach bezdyskusyjne, gdyż uzyskany wynik wskazuje na konkretny wzór związku chemicznego zawartego w badanym materiale, a nie tylko jego skład pierwiastkowy. Dzięki analizie dyfrakcyjnej, dla przykładu, znacznie powiększono liczbę pigmentów zielonych, które często określano jedną nazwą „zielone pigmenty miedziowe”. Wiele z nich nie było w ogóle znanych w literaturze, a zidentyfikowano je w dziełach sztuki właśnie dzięki rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. [13] Techniki dyfrakcyjne stosowane są do badań fresków, [14] obrazów sztalugowych [15] i produktów degradacji używanych materiałów malarskich. [16, 17]

Ciekawym obiektem badań są zaprawy i warstwy malarskie obrazów sztalugowych różnych epok. Zebranie pewnej ilości danych na temat ich składu mogłoby w przyszłości pomóc w lepszym rozpoznaniu warsztatów malarskich, a może nawet w identyfikacji twórców dzieł, których atrybucje są niepewne.

W ostatnich latach Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie zainicjowało serię badań nad obrazami przypisywanymi malarzom z kręgu dworu Jana Sobieskiego.

Król Jan III był postacią fascynującą. Wiemy o tym z licznych pisemnych przekazów pozostawionych przez jego towarzyszy broni i kronikarzy, a także z listów do Marii Kazimiery. Był nie tylko wojownikiem i zwycięskim bohaterem bitwy wiedeńskiej z 1683 roku, ale również wrażliwym, wszechstronnie wykształconym miłośnikiem sztuki i opiekunem artystów.

Król kształcił rodzimych twórców, ale też zapraszał na swój dwór artystów z Europy. Dla jego dworu pracowali, czasowo sprowadzeni do Polski, tacy artyści jak: Alexandre-Francois Desportes i Henri Gascar, przybyli z Francji, Michał Anioł Palloni i Martin Altomonte z Włoch, jak również flamandzki batalista Ferdynand van Kessel.

Najważniejszym zadaniem dworskich malarzy oprócz uwieczniania batalii i zwycięstw króla było tworzenie portretów monarchy, jego rodziny, przyjaciół i towarzyszy broni. Portrety te stanowią ciekawy, ciągle otwarty zbiór rozmieszczony w wielu miejscach w całej Europie. Składają się na niego różne ikonograficzne rodzaje przedstawień, których opis i klasyfikacja należą do zadań historyków sztuki.

Niestety te wizerunki, które powstały w Wilanowie i stanowiły część kolekcji obrazów Jana Sobieskiego, uległy po śmierci króla, tak jak cała zgromadzona kolekcja dzieł sztuki, rozproszeniu. Dzisiaj, po 300 latach od śmierci monarchy, mimo zachowanych choć niekompletnych spisów inwentarzowych, niezmiernie trudno jest zidentyfikować obrazy sztalugowe, w tym portrety należące do jego zbiorów, i ustalić ich losy. Odróżnić te, które namalowano za życia króla i na jego zlecenie, od nieco późniejszych, takich, które powstały poza granicami Polski. 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 ich identyfikację i atrybucję. Część z nich, jak wspomniano, stworzyli polscy malarze dworscy, część artyści obcy goszczący w Wilanowie, ale też wiele z nich powstało poza granicami kraju, po zwycięstwie wiedeńskim.

Malarze dworscy mogli służyć też innym możliwym protektorom. Było tak w przypadku Michała Anioła Palloniego, który pracował dla Jana Dobrogosta Krasińskiego – królewskiego sprzymierzeńca i towarzysza broni.

Badania nad twórczością dworskich malarzy rozpoczęto właśnie od dzieł Michała Anioła Palloniego. Równolegle realizowany jest też projekt, który ma na celu porównanie cech warsztatowych i klasyfikację niesygnowanych portretów Jana III i jego rodziny powstałych za życia króla.

Jako jedną z zastosowanych metod badawczych wybrano XRDP. Technika ta pozwoliła na potwierdzenie, a w niektórych wypadkach doprecyzowanie wyników badań wykonywanych wcześniej innymi metodami. Otrzymane rezultaty są przedmiotem niniejszej publikacji. W trakcie przeprowadzonych badań określono skład zapraw obrazów malowanych na płótnie oraz porównano otrzymane wyniki pod względem jakościowym. Przedmiotem badań były obrazy sztalugowe powstałe pod koniec XVII i na początku XVIII wieku. Malowidła te przypisywane są malarzom obcym pracującym dla króla Jana III.

Badania XRPD przeprowadzono na próbkach proszkowych pobranych z obrazów, które poza wymienionym na początku datowane są na XVII wiek:

- **Portret Jana Dobrogosta Krasińskiego**, pędzla Michała Anioła Palloniego, z początku XVIII w. (II. I). [18];
- **Portret Henriego Alberta de la Grange d'Arquien**, ojca królowej Marysienki, przypisywany francuskiemu malarzowi Alexandre François Desportes'owi; namalowany prawdopodobnie w 1696 r. (II. IV);
- **Portret króla Jana III**, prawdopodobnie z końca XVII w., określane jako *portret prywatny*, przypisywany twórcy włoskiemu (II. VI). [19];
- **Chrystus Umęczony**, przypisywany Michałowi Aniołowi Palloniemu, koniec XVII w., (własność parafii pod wezw. Wniebowzięcia NMP w Toruniu);
- **Chrystus Umęczony**, również autorstwa Palloniego, II połowa XVII wieku (własność Muzeum Archidiecezji Częstochowskiej) [20].

Pomiary metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego przy użyciu dyfraktometru X'pert PRO MPD, pracującego w geometrii Bragga-Brentano. Dla każdej próbki pomiary wykonywano w następujących warunkach: promieniowanie:  $\text{CuK}\alpha$ , napięcie – 40 kV, natężenie – 30 mA, szczelina wiązki wychodzącej –  $1/4^\circ$ , szczelina wiązki ugiętej –  $1/2^\circ$ , szczelina Sollera – 0.04, krok pomiarowy –  $0.02^\circ$ , detektor – PIXCEL PSD. Do analizy jakościowej wykorzystano aplikację X'Pert High Score (baza danych PDF4+). [6] W każdym przypadku pomiary dyfrakcyjne wykonywano na pobranych z obrazów niewielkich ilościach próbek w postaci drobnego proszku, który umieszczano na uchwycie bezodbiornym.

## II. Badane obiekty i otrzymane rezultaty

Korzystając z zaistniałej możliwości przeprowadzenia badań techniką XRPD, oprócz badań składu warstw zaprawy, w niektórych przypadkach przeprowadzono również analizę składu białych warstw malarskich. By zaprezentować w pełni technikę XRPD, tylko wyniki badań próbek z *Portretu Jana Dobrogosta Krasińskiego* przedstawiono w całości, z podaniem rysunków i tabel otrzymywanych i wykorzystywanych w trakcie analizy dyfrakcyjnej. W pozostałych przypadkach, ze względu na ograniczenia objętości artykułów w „Opuscula Musealia”, uzyskane rezultaty przedstawiono w postaci obrazu dyfrakcyjnego, tabeli i krótkiej prezentacji otrzymanych wyników. Więcej informacji na temat możliwości i zastosowań XRPD można uzyskać w literaturze. [21, 22, 23]

### II.1. Analiza dyfrakcyjna próbek z obrazu *Portret Jana Dobrogosta Krasińskiego*

W przypadku *Portretu Jana Dobrogosta Krasińskiego* (II. I) badaniom poddano dwie próbki: jedną pochodzącą z zaprawy o jasnym, kremowym kolorze, drugą zaś z warstwy malarskiej o białym kolorze.

Wyniki przeprowadzonych badań dla próbki zaprawy przedstawiono na Il. II i w tabelach 1 i 2.

**Tabela 1.** Uzyskane dla próbki „6 zaprawa” dane dyfrakcyjne

| [°2 $\theta$ .] | Odległość międzypl. d [Å] | Intensywność [%] | Identyfikacja linii w obrazie dyfrakcyjnym próbki nr. PDF |
|-----------------|---------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------|
| 21.5564         | 4.12249                   | 2.93             | 04-006-5048                                               |
| 23.0923         | 3.85166                   | 10.02            | 04-012-0489                                               |
| 24.9811         | 3.56455                   | 0.23             | 04-006-5048                                               |
| 29.4430         | 3.03374                   | 100.00           | 04-012-0489                                               |
| 31.4917         | 2.84090                   | 2.37             | 04-012-0489                                               |
| 36.0076         | 2.49430                   | 11.27            | 04-012-0489                                               |
| 39.4365         | 2.28497                   | 15.75            | 04-012-0489                                               |
| 43.2080         | 2.09386                   | 14.20            | 04-012-0489                                               |
| 47.1748         | 1.92663                   | 4.16             | 04-012-0489                                               |
| 47.5411         | 1.91264                   | 15.48            | 04-012-0489; 04-006-5048                                  |
| 48.5482         | 1.87529                   | 14.52            | 04-012-0489                                               |
| 56.6148         | 1.62576                   | 1.76             | 04-012-0489                                               |
| 57.4464         | 1.60419                   | 5.86             | 04-012-0489                                               |
| 60.7441         | 1.52476                   | 3.39             | 04-012-0489; 04-006-5048                                  |
| 63.1506         | 1.47232                   | 1.71             | 04-012-0489                                               |
| 64.7114         | 1.44054                   | 3.23             | 04-012-0489                                               |
| 65.7353         | 1.42056                   | 1.88             | 04-012-0489                                               |
| 70.3832         | 1.33771                   | 1.13             | 04-012-0489                                               |
| 73.0020         | 1.29498                   | 1.26             | 04-012-0489                                               |

Zidentyfikowane na podstawie pomiaru dyfrakcyjnego składniki zaprawy zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku   | Wzór chemiczny    | Grupa przestrzenna               |
|------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|
| 04-012-0489      | Kalcyt          | CaCO <sub>3</sub> | R-3c                             |
| 01-007-0309      | Ditlenek krzemu | SiO <sub>2</sub>  | P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 |

Z przedstawionych powyżej danych dyfrakcyjnych wynika, że zidentyfikowaną fazą jest kalcyt CaCO<sub>3</sub>, co może wskazywać, że *Portret Jana Dobrogosta Krasińskiego* namalowany został na zaprawie kredowej. W uzyskanym obrazie dyfrakcyjnym przypisano też kilka maksimum znajdującej się w próbce, w minimalnych ilościach, krzemionce SiO<sub>2</sub>. Zidentyfikowany węgiel wapnia występujący w warunkach naturalnych może zawierać niewielkie ilości krzemionki (SiO<sub>2</sub>).

Wyniki przeprowadzonych badań dla próbki białej warstwy malarskiej przedstawiono na il. III i w tabeli 3.

**Tabela 3.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku | Wzór chemiczny       | Grupa przestrzenna |
|------------------|---------------|----------------------|--------------------|
| 01-073-6505      | Minia         | $Pb_3O_4$            | P4-b2              |
| 01-073-4362      | Hydrocerusyt  | $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ | R-3m               |
| 01-080-9776      | Kalcyt        | $CaCO_3$             | R-3c               |

Z powodu znikomej ilości próbki uzyskany obraz dyfrakcyjny zawierał tylko główne maxima zidentyfikowanych substancji. Pomimo to udało się wykryć biel ołowiową w formie hydrocerusytu  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ , kalcyt  $CaCO_3$  (kreda, biel wapienna) oraz niewielkie ilości minii  $Pb_3O_4$ .

## II.2. Analiza dyfrakcyjna próbek z obrazu *Portret Henriego Alberta La Grange d'Arquien*

Autor tego wizerunku, francuski malarz François Desportes przebywał między rokiem 1695 a 1696 na dworze Jana III, gdzie portretował króla i jego rodzinę. [24]

Badaniom dyfrakcyjnym poddano próbkę pobraną z warstwy czerwono-pomarańczowej zaprawy portretu. Wyniki badań przedstawiono na il. V i w tabeli 4.

**Tabela 4.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku      | Wzór chemiczny       | Grupa przestrzenna |
|------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| 01-072-4582      | Kalcyt             | $CaCO_3$             | R-3c               |
| 01-073-4362      | Hydrocerusyt       | $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ | R-3m               |
| 04-006-1757      | Ditlenek krzemu    | $SiO_2$              | $P3_12_1$          |
| 04-015-9577      | Tlenek żelaza(III) | $Fe_2O_3$            | R-3c               |
| 04-007-4913      | Cerusyt            | $PbCO_3$             | Pmcn               |

W badanym preparacie zidentyfikowano kalcyt  $CaCO_3$ , świadczący o wykorzystaniu kredy do przygotowania zaprawy, dwie odmiany bieli ołowiowej: hydrocerusyt  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ , cerusyt  $PbCO_3$ , ale również hematyt  $Fe_2O_3$ . W próbce zidentyfikowano także domieszki krzemionki  $SiO_2$ . Udało się też ustalić, że za kolor czerwony odpowiada  $Fe_2O_3$ . Ponadto ciekawą obserwacją stanowiącą uzupełnienie wyników SEM-EDS jest wykazanie obecności cerusytu w próbce.

### II.3. Analiza dyfrakcyjna próbek z obrazu *Prywatny portret Jana III*

W przeciwieństwie do wymienionych wyżej obiektów, należących do kolekcji Muzeum Pałacu w Wilanowie, przedstawiony na ilustracji VI portret króla Jana III jest własnością prywatną i należy do *Prywatnych portretów Jana III*. Dwa bardzo podobne wizerunki znajdują się w zbiorach Fundacji Esterhazy na zamku Forchtenstein w Austrii i datowane są na czas po bitwie wiedeńskiej czyli po 1683 roku. [25] Ich autor nie został dotąd zidentyfikowany. Omawiany portret może być ich repliką. Ciekawe byłoby podjęcie badań porównawczych wyżej wspomnianych wizerunków.

Obraz dyfrakcyjny próbki pomarańczowo-czerwonej zaprawy pobranej z portretu króla Jana III Sobieskiego przedstawiono na ilustracji VII.

W wyniku przeprowadzonej analizy ustalono obecność w próbce materiału ilastego typu  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (PDF 00-058-2002), tlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  (PDF 01-087-2096) i kalcytu  $\text{CaCO}_3$  (PDF 04-012-0489). Otrzymane rezultaty zestawiono w tabeli 5.

**Tabela 5.** Wyniki analizy jakościowej próbki pobranej z portretu króla Jana III Sobieskiego

| Kod referencyjny | Nazwa związku   | Wzór chemiczny                                  | Grupa przestrzenna |
|------------------|-----------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| 00-058-2002      | Dikit           | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | Cc                 |
| 01-087-2096      | Ditlenek krzemu | $\text{SiO}_2$                                  | P322 <sub>1</sub>  |
| 04-012-0489      | Kalcyt          | $\text{CaCO}_3$                                 | R-3c               |

Analiza SEM-EDS przeprowadzona dla poszczególnych warstw w badanym obrazie wykazała obecność wielu pierwiastków, w tym C, O, Fe, Mg, Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, Hg. Na tej podstawie wnioskowano o obecności różnych pigmentów, jak również postulowano obecność w próbce glaukonitu (ziemi zielonej). Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej udało się precyzyjnie ustalić, że materiałem ilastym użytym w warstwie zaprawy jest dikit. Jest to materiał dość rzadki, dlatego wykazanie jego obecności w próbce może być w toku dalszych prac przydatne w próbie klasyfikacji badanych portretów pod kątem charakterystyki składu zapraw.

### II.4. Analiza dyfrakcyjna próbek z obrazu *Chrystus Umęczony (z Torunia)*

Analizie dyfrakcyjnej poddano zarówno próbki czerwono-pomarańczowej zaprawy, jak i warstwy malarskiej o białym kolorze. Ponieważ ilości dostępnych do badań próbek były bardzo małe, pomiar XRPD wykonano na mieszaninie kilku próbek pobranych z jasnej warstwy karnacji. Uzyskany obraz dyfrakcyjny przedstawiono na ilustracji VIII.

**Tabela 6.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku | Wzór chemiczny                            | Grupa przestrzenna |
|------------------|---------------|-------------------------------------------|--------------------|
| 04-016-7055      | Hydrocerusyt  | $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ | R-3m               |
| 01-083-0578      | Kalcyt        | $\text{CaCO}_3$                           | R-3c               |
| 04-007-4913      | Cerusyt       | $\text{Pb}(\text{CO}_3)$                  | Pmcn               |



Obraz dyfrakcyjny dla mieszaniny próbek zawierał maksima pochodzące od bieli ołowiowej, która występuje tutaj w postaci hydrocerusytu  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  oraz cerusytu  $PbCO_3$ . W próbce zidentyfikowano również kalcyt  $CaCO_3$ .

W przypadku próbek pobranych z warstwy czerwono-pomarańczowej zaprawy analizie poddano trzy próbki i dla każdej z nich wykonano pomiary dyfrakcyjne. We wszystkich trzech przypadkach otrzymano bardzo zbliżone rezultaty, więc przedstawiono poniżej tylko wyniki jednego pomiaru.

**Tabela 7.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku | Wzór chemiczny | Grupa przestrzenna |
|------------------|---------------|----------------|--------------------|
| 04-007-2468      | Krystobalit   | $SiO_2$        | P2 <sub>1</sub> 3  |
| 04-012-0489      | Kalcyt        | $CaCO_3$       | R-3c               |

W badanej próbce zidentyfikowano kalcyt  $CaCO_3$ , co świadczy o wykorzystaniu kredy do przygotowania warstwy zaprawy. W próbce występują również domieszki krzemionki  $SiO_2$ . Pomiary wykonane dla pozostałych dwóch próbek zaprawy wskazują na obecność tylko kalcytu, lub kalcytu i krzemionki ( $SiO_2$ ). Wynik ten wskazuje na prawdopodobieństwo wykonania zaprawy kredowej w badanym obrazie.

## II.5. Analiza dyfrakcyjna próbek z obrazu *Chrystus Umęczony* (z Częstochowy)

Podobnie jak w przypadku próbek zaprawy pobranych z obrazu z Torunia, również w tym przypadku ilość próbek była niezwykle mała i badania przeprowadzono, łącząc próbki ugrowej zaprawy pobrane z różnych miejsc obrazu. Otrzymane wyniki przedstawiono na il. X i w tabeli 8.

**Tabela 8.** Zidentyfikowane fazy

| Kod referencyjny | Nazwa związku      | Wzór chemiczny | Grupa przestrzenna |
|------------------|--------------------|----------------|--------------------|
| 01-087-2096      | $\alpha$ - $SiO_2$ | $SiO_2$        | P322 <sub>1</sub>  |
| 01-085-1108      | Kalcyt             | $CaCO_3$       | R-3c               |

Podobnie jak w przypadku analizy przedstawionej w poprzednim punkcie, w badanym preparacie zidentyfikowano kalcyt  $CaCO_3$ , który może świadczyć o wykorzystaniu kredy do przygotowania warstwy zaprawy. W próbce znajdują się również niewielkie domieszki krzemionki.

## III. Dyskusja wyników i podsumowanie

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jest metodą nieniszczącą i jest coraz częściej stosowaną w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego. Po wykonaniu pomiarów próbki mogą być wykorzystane do innych badań. W przedstawionych w niniejszej pracy rezul-

tatach analiza dyfrakcyjna pozwoliła na doprecyzowanie oraz uzupełnienie wyników otrzymanych w wyniku badań SEM-EDS i badań stratygraficznych.

We wszystkich obrazach stwierdzono występowanie w zaprawie kalcytu i krzemionki. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono obecności gipsu. Należy tutaj wspomnieć, że zaprawa gipsowa najczęściej spotykana jest w malarstwie południowo-europejskim, podczas gdy zaprawa kredowa występuje zazwyczaj w malarstwie północnoeuropejskim. Fakt ten może być pewną wskazówką w przypadku braku atrybucji badanego obiektu. Obrazy dyfrakcyjne gipsu i kalcytu są bardzo odmienne, co pozwala łatwo identyfikować te substancje przy użyciu rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej.

W obrazach: *Portret Jana Dobrogosta Krasieńskiego*, *Chrystus Umęczony* (z Torunia) i *Chrystus Umęczony* (z Częstochowy) w skład zaprawy wchodził kalcyt (jedna z kilku odmian polimorficznych węgla wapnia) z domieszką krzemionki, czyli zostały one namalowane na zaprawach zawierających kredę, podczas gdy w dwóch pozostałych obrazach wykryto w zaprawach więcej składników: w *Portrecie Heniego Alberta de la Grange d'Arquiena* obraz namalowano na zaprawie, w skład której wchodziły kalcyt, hydrocerusyt i zawierający hematyt pigment oraz niewielkie domieszki krzemionki, a *Portret króla Jana III* namalowano na zaprawie zawierającej kalcyt i dikit (minerał ilasty), czyli zaprawa składa się prawdopodobnie z kredy i glinokrzemianów zawierających dikit. Fakt ten może być wskazówką w razie prób klasyfikacji i atrybucji obrazów, jeśli w dalszych badaniach malowideł z kręgu malarzy pracujących dla króla Jana III zidentyfikowany zostanie ten właśnie minerał. Należy też zauważyć, że w badanych pomarańczowo-czerwonych warstwach zaprawy tylko w jednym przypadku udało się zidentyfikować  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jego zawartość jest czasem zbyt mała, by możliwe było potwierdzenie obecności pigmentów żelazowych za pomocą XRPD. [26]

Badane próbki bieli w warstwach malarskich pochodziły z obrazów *Portret Jana Dobrogosta Krasieńskiego* i *Chrystus Umęczony* (z Torunia). W obu przypadkach w próbkach tych zidentyfikowano kalcyt i biel ołowiową. W *Portrecie Jana Dobrogosta Krasieńskiego* biel ołowiowa występowała w formie hydrocerusytu. W próbce tej zidentyfikowano również minię, której artysta mógł użyć dla nadania bieli ciepłej tonacji. Nie jest jednak wykluczone, że minia może pochodzić od sąsiedniej warstwy malarskiej. W przypadku próbki bieli z obrazu *Chrystus Umęczony* (z Torunia) oprócz kalcytu stwierdzono również biel ołowiową, ale występującą w dwóch różnych formach: cerusytu  $\text{PbCO}_3$  i hydrocerusytu  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Identyfikacja tego pigmentu nie jest zaskakująca, zważywszy na fakt, że do połowy XIX wieku był to najczęściej stosowany biały pigment. Warto w tym miejscu jednak zaznaczyć, że rozróżnienie tych dwóch odmian bieli ołowiowej jest możliwe dzięki zastosowaniu właśnie techniki dyfrakcji rentgenowskiej.

## Literatura

- [1] T. Penkala, *Zarys Krystalochemii, T. I. Krystalochemia ogólna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1972.
- [2] Z. Kaszowska, *Możliwości i ograniczenia metod analitycznych stosowanych w badaniach technologicznych gotyckich malowideł tablicowych*, Wydawnictwo Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Kraków 2010.
- [3] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [4] P. Rudniewski, *Pigmenty i ich identyfikacja*, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie Skrypty Dydaktyczne, Warszawa 1994.
- [5] R. L. Feller, *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Washington 1986.
- [6] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, PDF-2, PDF-4 files
- [7] V. Simova, P. Bezdicka, J. Hradilova, D. Hradil, T. Grygar, *Powder Diffraction.*, 20, No. 3, s. 224–229, 2005.
- [8] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak, M. Oszejca, W. Łasocha, *Opuscula Musealia*, 19, s. 25–36, 2011.
- [9] K. Janssens, M. Alfeld, G. Van der Snickt, W. De Nolf, F. Vanmeert, M. Radepont, L. Monico, J. Dik, M. Cotte, G. Falkenberg, C. Miliani, B. G. Brunetti, *Annual Review of Analytical Chemistry*, Vol. 6, s. 399–425, 2013.
- [10] J. Dik, *Scientific Analysis of historical paint and the implications for art. History and art conservation. The case studies of Naples Yellow and discoloured smalt*, Amsterdam 2003.
- [11] H. Kuhn, *Studies in Conservation*, Vol. 15, s. 12–36, 1970.
- [12] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, D. Strivay, *J. Synchrotron Rad.*, 20, s. 460–473, 2013.
- [13] M.M. Naumova, S.A. Pisareva, G.O. Nechiporenko, *Studies in Conservation*, 35, s. 81–88, 1990.
- [14] A. Rafalska-Łasocha, Z. Kaszowska, W. Łasocha, R. Dziembaj, *Powder Diffr.*, 25, s. 38–45, 2010.
- [15] L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Verbeeck, H. Tian, H. Tan, J. Dik, M. Radepont, M. Cotte., *Anal. Chem.*, 83 (4), s. 1214–1223, 2011,
- [16] G. Van der Snickt, K. Janssens, J. Dik, W. De Nolf, F. Vanmeert, J. Jaroszewicz, M. Cotte, G. Falkenberg, L. Van der Loeff, *Anal. Chem.* 84, s.10221–10228, 2012.
- [17] L. Samain, F. Grandjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, D. Strivay, *J. Synchrotron Rad.* 20, s. 460–473, 2013.
- [18] M. Karpowicz, *Sekretne treści warszawskich zabytków*, s. 195–196, il.s.188, Warszawa 1976.
- [19] S. Ciara, *Jan Sobieski – gospodarz i ziemianin [w]: Katalog wystawy, Primus inter pares. Pierwszy wśród równych, czyli opowieść o Janie III*, red. Dominika Waławender-Musz, s. 39–43, il. na s. 40, Warszawa 2013.
- [20] M. Górńska, *Wizerunki Chrystusa pędzla Michelangela Palloniego*, Ikonotheka IHS UW, nr 18, 2005.
- [21] A. Rafalska-Łasocha, K. Podulka, W. Łasocha, *Powder Diffr.*, 26, s. 39-48, 2011.
- [22] G. Artioli, *Scientific methods and cultural heritage*, Oxford University Press, 1st ed., s. 266–267, 2010.
- [23] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak-Nowak, D. Sarkowicz, W. Łasocha, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015.

- [24] J. Lacombe, *Dictionnaire portatif des Beaux Arts...*, 1724–1811, s. 210, źródło: <http://gallica.bnf.fr/> [dostęp 24.05.2016].
- [25] Margit Kopp, *Portrety Jana Sobieskiego w zbiorach prywatnej fundacji Esterhazy na zamku Forchtenstein*, [w]: *Studia Wilanowskie XXI*, s.157, il.61, Warszawa 2014.
- [26] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak-Nowak, Z. Kaszowska, M. Bednarz, W. Łasocha, *XRPD w badaniach składu barokowych zapraw malarskich*, XV Konferencja Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków, Warszawa, 03–04.12.2015.