

Bożena Szmelter-Fausek, Justyna Olszewska-Świetlik
Zakład Technologii i Technik Malarskich, WSzP, UMK

Stan zachowania smalty w wybranych obrazach gdańskich: Antona Möllera (1563/5–1611), Hermannna Hana (1580–1627/8) i Isaaca van den Blocke (przed 1589 – po 1624)

Wprowadzenie

Dziewła malarskie Antona Möllera (1563/5), Hermannna Hana (1580–1627/8) i Isaaca van den Blocke (przed 1589 – po 1624) reprezentują gdańskie malarstwo okresu tzw. złotego wieku¹. Anton Möller urodził się

¹ B. Makowski, *Sztuka na Pomorzu. Jej dzieje i zabytki*, Toruń 1932, s. 104–107; T. Grzybowska, *Złoty wiek malarstwa gdańskiego na przełomie kultury artystycznej miasta 1520–1620*, Warszawa 1990, s. 138–157; J. Tylicki, *Obraz „Alegoria cnoty małżeńskiej”*. Klucz do drugiego oblicz sztuki Hermana Hana, „Biuletyn Historii Sztuki”, R. 59, 1997, nr 1, s. 38–59; idem, *Hermann Han, Holender z Gdańska*, „Biuletyn Historii Sztuki”, R. 71, 2009, nr 1–2, s. 201–204; J. Pałubicki, *Malarze gdańscy. Malarze, szklarze, rysownicy, rytownicy w okresie nowożytnym w gdańskich materiałach archiwalnych*, t. 2, Gdańsk 2009, s. 280–282; J. Tylicki, *Rysunek gdański ostatniej ćwierci XVI i pierwszej połowy XVII wieku*, Toruń 2005, s. 137, 150, 177 – warsztat malarski artystów poddany był szerokiemu zakresowi interdyscyplinarnych badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej pt. „Gdański warsztat malarski ostatniej ćwierci XVI i pierwszej połowy XVII w. na przykładzie twórczości Antona Möllera (1563/5–1611) i Hermannna Hana (1580–1627/8)” napisanej przez dr Bożenę Szmelter-Fausek pod kierunkiem dr hab. Justyny Olszewskiej-Świetlik, prof. UMK w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa

w Królewcu i od ok. 1587 roku przebywał w Gdańsku, gdzie wykonał najbardziej prestiżowe zlecenia dla Dworu Artusa i Ratusza Głównomiejskiego, jak i gdańskich kościołów. Malował głównie portrety, obrazy epitafilejne oraz sceny rodzajowe przedstawiające życie miejskie, często na tle architektury Gdańska, i moralitety na zamówienie patrycjuszki zarówno Gdańska, jak i Torunia. Twórczość Möllera była ukształtowana pod wpływem mistrzów niemieckich i niderlandzkich oraz malarstwa włoskiego, zwłaszcza florenckiego trecenta². Hermann Han – Holender urodzony w Gdańsku, początkowo protestant, który konwertował na katolicyzm, zasłynął przede wszystkim z wielkich obrazów ołtarzowych o tematyce maryjnej i nawiązującej do historii Kościoła, wykonanych dla cystersów w Gdańsku i Pelplinie oraz wielu innych kościołów pomorskich. Trzeci gdański malarz – Isaac van den Blocke pochodził z Mechelen (Malines). Był członkiem flamandzkiej rodziny artystów i architektów, która przybyła do Gdańska³. Jego najwybitniejszym dziełem było wykonanie w 1608 roku obrazów do Sali Czerwonej Ratusza Głównomiejskiego w Gdańsku. Były to prace z przedstawieniami figuralnymi, które miały na celu wychwalanie rzymskich cnót obywatelskich. Poprzez pierwszoplanowe ujęcie postaci obrazy nawiązywały do mistrzów haarlemskich – Karella van Mandera (1548–1606) i Hendrika Goltziusa (1558–1617), a zastosowana perspektywa zbliżała jego dzieła do obrazów Hansa Vredemana de Vries (1527–1604)⁴.

UMK w Toruniu, Toruń 2013, oraz licznych artykułach naukowych: J. Olszewska-Świetlik, B. Szmelter-Fausek, E. Pięta, E. Proniewicz, *Spectroscopic and Gas Chromatographic Studies of Pigments and Binders in Gdańsk Paintings of the 17th Century*, "Journal of Spectroscopy", Vol. 5, 2013, DOI: 10.1155/2013/187407; B. Szmelter-Fausek, *Badania obrazów Antona Möllera i Hermanna Hana jako przyczynek do rozpoznania gdańskiego warsztatu malarskiego ostatniej ćwierci XVI i pierwszej połowy XVII w.*, [w:] *Historia Sztuki w dobie globalizacji. Materiały IV Środkowoeuropejskiego Forum Doktorantów Historii Sztuki, Instytut Historii Sztuki, Wrocław, 5–8 listopada 2009*, red. A. Jezierska, A. Szewczyk, A. Śliwowska, Wrocław 2013, s. 21–29; B. Szmelter-Fausek, *Wybrane obrazy ołtarzowe Hermanna Hana (1580–ok. 1628) – zagadnienia technologiczne i konserwatorskie*, [w:] *Historia religii na Ukrainie [Історія релігії в Україні]*, Lwów 2012, t. 2, s. 609–616

² W. Gyßling, *Anton Möller und seine Schule. Ein Beitrag zur Geschichte der niederdeutschen Renaissance-malerei*. Straßburg 1917 („Studien zur deutschen Kunstgeschichte”, Bd. 197), s. 113, 117–120; T. Grzybkowska, *Złoty...*, s. 67; J. Tylicki, *Rysunek...*, s. 177.

³ J. Tylicki, *Rysunek...*, s. 137.

⁴ T. Grzybkowska, *Złoty...*, s. 67.

Początek stosowania smalty w malarstwie europejskim datuje się na koniec XV wieku, choć jej występowanie zidentyfikowano już w obrazach datowanych na rok około 1400⁵. Odkryto ją także między innymi w dziełach szkoły krakowskiej z lat 1460–1480⁶.

W obrazach szkoły gdańskiej, takich artystów, jak Anton Möller, Hermann Han, Isaac van den Blocke, stwierdzono obok innych pigmentów niebieskich użycie do wykonania wybranych partii obrazów także smalty.

Błękitne warstwy malarskie zawierające smaltę wykazują tendencję do powstawania zmian barwnych i charakterystycznych spękań. W obrazach Möllera nie zaobserwowano wyraźnych zniszczeń poza niewielkimi spękaniami o szarym odcieniu. Największe zniszczenia w postaci zmian barwnych na szary i brązowzielony oraz występujących na powierzchni warstwy charakterystycznych spękań zaobserwowano w obrazie Hermanna Hana *Pokłon pasterzy* (il. 1) i Isaaca van den Blocke *Servilius Appius*. Aby lepiej zrozumieć proces degradacji smalty, w ramach badań starano się przybliżyć, na skutek jakich czynników nastąpiły te zmiany.

Il. 1. Pokłon pasterzy, Hermann Han, 1618, fragment prezentujący błękitną szatę namalowaną przy użyciu smalty, widoczne zniszczenia – tzw. korozja smalty (fot. A. Skowroński)

Smalta ($\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$) jest błękitnym pigmentem sztucznym, uzyskanym z rozdrobnionego szkła potasowego zabarwionego tlenkiem kobaltu, od zawartości którego zależy intensywność zabarwienia⁷. Pigment otrzymywano przez

⁵ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, *Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt*, „National Gallery Technical Bulletin”, Vol. 26, 2005, s. 56–70; J. Olszewska-Świetlik, *Technologia i technika malarska wybranych nowożytnych epitafiów z Bazyliki Mariackiej w Gdańsku*, Toruń 2009, s. 111–112; H. Stege, *Out of the blue? Considerations on the early use of smalt as blue pigment in European easel painting*, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 18 Jahrgang, 2004, Heft 1, s. 121–142.

⁶ J. Nykiel, *Budowa technologiczna obrazów szkoły tzw. szkoły krakowskiej z lat 1420–1460 malowanych na podłożu drewnianym*, „Ochrona Zabytków”, R. 22, 1969, s. 280, 282–283.

⁷ *Pigment Compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments*, N. Eastaugh [et al.], Amsterdam [etc.] 2008, s. 351–352; P. Rudniewski, *Pigmenty i ich identyfikacja*, ASP, skrypt nr 13, Warszawa 1994, s. 58–61.

stapianie kwarcu z węglanem potasu i tlenkiem kobaltu. Tlenek kobaltu pozyskiwano z minerałów, między innymi ze smaltynu (arsenek kobaltu) i erytrytu (arsenian kobaltu)⁸. Smalta otrzymana z minerału smaltynu, znana pod nazwą *zaffre*, zaliczana jest do najbardziej popularnych. Drugą często spotykaną jest smalta produkowana z kompozycji szkła, piasku, saletry i opilków miedzi⁹.

Właściwości smalty opisywane były w licznych źródłach pisanych. W 1587 roku Armenini (1530–1609) napisał o niebezpieczeństwie zmian barwnych w warstwie malarskiej opracowanej smaltą zmieszaną ze spoiwem olejnym¹⁰. O trudnościach związanych z malowaniem smaltą w technice olejnej wspominał w swoim traktacie z 1604 roku Karel van Mander (1548–1606), gdzie zawarł instrukcje dotyczące usuwania oleju z warstwy malarskiej zaraz po jej nałożeniu na obraz¹¹. Podobnie Antonio Palomino (1663–1726) proponował odciąganie oleju z farby przy użyciu bibuły¹². Z uwagi na właściwości sykatywujące kobaltu zawartego w smalcie zalecał stosowanie jej jako dodatku do pigmentów o znacznie wolniejszym czasie wysychania niż ultramaryna i indygo¹³.

Warstwa malarska opracowana przy użyciu smalty bardzo często ulega zniszczeniom określanym mianem choroby lub korozji smalty. Są to przede wszystkim zmiany barwne na kolor brązowy i szarozielony, oraz charakterystyczne spękania o szarobiałym odcieniu i formie bruzd¹⁴. Zniszczenia te dotyczą przede wszystkim smalty w spoiwie olejnym bądź olejno-żywicznym i wynikają z pociemnienia spoiwa i odbarwienia cząstek smalty. Początkowo było wiadomo, że są one efektem migracji kobaltu do spoiwa i reakcji chemicznej, która zaszła między nimi¹⁵. W rezultacie wykazano,

⁸ P. Rudniewski, op. cit., s. 58–61.

⁹ M. P. Merrifield, *Original treatises on the Art. of Painting*, Vol. 1, New York 1967, s. CCV (206) do CCX (210); H. Stege, op. cit., s. 121–142.

¹⁰ J. P. Filedt Kok, W. Halsema-Kubes, W. Th. Kloek, *Kunst voor de beeldenstorm: Noordnederlandse kunst 1525–1580: Catalogus*, Rijksmuseum, Amsterdam 1986, s. 109; P. Rudniewski, op. cit., s. 59.

¹¹ J. P. Filedt Kok, W. Halsema-Kubes, W. Th. Kloek, op. cit., s. 109.

¹² P. Rudniewski, op. cit., s. 59, *Pigment Compendium*, s. 351.

¹³ P. Rudniewski, s. 59; *Pigment Compendium*, s. 351.

¹⁴ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 56.

¹⁵ J. Plesters, *A preliminary note on the incidence of discolouration of smalt in oil media*, "Studies in Conservation", 14 (1969), s. 62–74.

że jest wiele innych czynników, które przyczyniają się do degradacji smalty. Główną przyczyną zniszczeń są reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy pigmentem a spoiwem olejnym lub olejno-żywicznym. Brytyjscy naukowcy, przeprowadzając badania smalty na przykładzie obrazów znajdujących się w National Gallery w Londynie, wykazali, że do spoiwa olejnego migruje nie tylko kobalt, ale przede wszystkim potas. Mogą też migrować inne pierwiastki przejściowe zawarte w smalcie¹⁶. Dodatkowo uwarunkowania, takie jak wysoka wilgotność, mogą wpływać na lugowanie soli metali z sieci krzemionkowej, a w szczególności alkalicznych soli potasowych i sodowych. Proces lugowania przyczynia się nie tylko do zniszczenia szkła, ale również w obecności spoiwa olejnego wywołuje reakcję zmydlania czy też kondensacji, wpływając na nadmierne żółknięcie warstwy malarskiej, co jest szczególnie charakterystyczne dla warstwy malarskiej zawierającej zdegradowaną smaltę¹⁷. Skład smalty jest zróżnicowany. Podstawowe składniki to: K, As, Co, Si. W zależności od sposobu otrzymania i zastosowanego minerału, z którego otrzymano tlenek kobaltu, uzyskiwano smaltę, która mogła zawierać różne domieszki takich pierwiastków, jak: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Bi, Pb, Na, Ca, Al¹⁸. Zazwyczaj zawarte są w niej zanieczyszczenia tlenkami innych pierwiastków, które wskazują na źródło wykorzystanych rud kobaltu. Domieszki zanieczyszczeń wpływają na odcień pigmentu i mogą również wpływać na trwałość szkła¹⁹.

Głównym założeniem analiz było przebadanie sześciu próbek zawierających smaltę z błękitnej i fioletowej warstwy malarskiej w celu określenia wpływu składu pierwiastkowego na stan zachowania warstwy malarskiej. Uwagę zwrócono na skład jakościowy oraz procentowy masowy udział zidentyfikowanych pierwiastków w smalcie metodą SEM-EDS względem

¹⁶ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 60, 66; M. Spring, N. Penny, R. White, M. Wyld, *Colour Change in The Conversation of the Magdalen attributed to Pedro Campaña*, "National Gallery Technical Bulletin", Vol. 22, 2001, s. 57–58.

¹⁷ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 56–70; M. Spring, N. Penny, R. White, M. Wyld, op. cit., s. 57–58.

¹⁸ P. Rudniewski, op. cit., s. 58–59; *Pigment Compendium*, s. 351; J. Olszewska-Świetlik, op. cit., s. 111–112.

¹⁹ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 56–70; M. Spring, N. Penny, R. White, M. Wyld, op. cit., s. 57–58.

6 badanych próbek. Wyniki analiz porównano między sobą i stanem zachowania warstwy malarskiej zawierającej smaltę w analizowanych dziełach. Analizy wykonane przez badaczy brytyjskich i porównanie ich pomiędzy dobrze zachowaną próbką smalty a zdegradowaną z tego samego dzieła wykazały, że próbki zniszczone charakteryzują się niską zawartością K_2O ²⁰. Do analiz opisanych w niniejszym artykule wytypowano próbki pobrane z sześciu obrazów powstałych w latach 1600–1618, pochodzących z czterech warsztatów gdańskich: **krag oddziaływania Hermanna Hana** (1580–1627/8): 1) obraz pt. *Alegoria Pychy*, ok. 1600, Muzeum Narodowe w Gdańsku; wybitnego artysty **Antona Möllera** (1563/5–1611): 2) *Graszczyński*, 1601, Muzeum Historyczne Miasta Gdańska, 3) *Uczynki miłosierdzia*, 1607, Bazylika Mariacka w Gdańsku; **Isaaca van den Blocke** (przed 1589 – po 1624): 4) *Servilius Appius*, 1608, Muzeum Historyczne Miasta Gdańska; oraz **Hermanna Hana** (1580–1627/8): 5) *Napad Prusów na Klasztor w Oliwie*, 1611, katedra w Oliwie), 6) *Pokłon pasterzy*, 1618, katedra w Pelplinie. Największe zniszczenia związane z tzw. korozją smalty zaobserwowano w obrazie nr 4 *Servilius Appius* Isaaca van den Blocke i nr 6 *Pokłon pasterzy* Hermanna Hana. Celem niniejszych badań było ustalenie, czy istnieje zależność związana z procentowym udziałem masowym pierwiastków w składzie smalty w warstwie malarskiej a jej stanem zachowania²¹.

Materiał i metody badawcze

Do badań wytypowano sześć próbek pobranych z błękitnej i fioletowej warstwy opracowanej przy użyciu smalty. W celu przeprowadzenia badań przygotowano przekroje poprzeczne: próbki zatopiono w żywicy „Dura-cryl Plus” prod. Spofa Dental – Czechy, wyszlifowano papierem ściernym o granulacji od 300 do 2000.

Badania stratygrafii próbek, układu warstw, chronologii i wstępne szacowanie składu pigmentów ze szczególnym uwzględnieniem cząstek smalty wykonano metodą analizy porównawczej przy użyciu standardowej mi-

²⁰ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 60, 66.

²¹ Ibidem, s. 56–70.

kroskopii VIS i mikroskopii fluorescencyjnej UV. Badania oraz fotografie przekrojów poprzecznych próbek wykonała dr Zuzanna Rozlucka (Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej IZK UMK w Toruniu) przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego Nikon Eclipse E 600, stosując powiększenia 100 i 200 razy. Wyjątek stanowi próbka nr 3, którą przebadala i sfotografowała autorka artykułu przy użyciu mikroskopu Nikon Optiphot-2 (NIKON INC., USA) (Zakład Technologii i Technik Malarskich IZK UMK w Toruniu)²².

Dokładne określenie procentowego masowego udziału pierwiastków zawartych w smalcie w warstwie błękitnej na przekroju poprzecznym próbki wykonano metodą energodispersyjnej analizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikrosondy elektronowej. Analizy SEM-EDS wykonał dr Grzegorz Trykowski i dr Elżbieta Szczepańska (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK w Toruniu). Analizy wykonano, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscope* – SEM) produkcji LEO Electron Microscopy Ltd, Anglia, model 1430 VP z 2001 roku, wyposażony w spektrometr rentgenowski (ang. *energy dispersive X-ray spectrometer* – EDX) Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 produkcji Bruker AXS, Niemcy z 2008 roku.

Interpretacja wyników

Przeprowadzone badania w czterech obrazach nr 1, 2, 5, 6 przekrojów poprzecznych próbek zawierających smaltę wykazały we wszystkich przypadkach następujący skład pierwiastkowy: Al, Ca, Si, K, Fe, Co, As. Dodatkowo w smalcie z obrazu nr 1 zidentyfikowano obecność Na (tab. 1). W obrazie nr 3 nie wykryto Na, Al i Ca. W obrazie nr 4 Isaaca van den Blocke w próbce z warstwy podmalowania nr 4 nie występuje Na, Al i Co, a w warstwie światła nr 5 zidentyfikowano takie pierwiastki, jak Na, Al, Si, K, Ca, Fe, Co, brakuje As. Smalta w badanych próbkach bez dodatków obecna jest w obrazie nr 3, 4 (w warstwie nr 4 – podmalowanie) i 5.

²² Badania wykonała dr B. Szmelter-Fausek.

W obrazach nr 1 i 6 zastosowano ją w mieszaninie z bielą ołowiową do opracowania błękitu nieba, z czerwonym barwnikiem organicznym ze wskazaniem na karmin i bielą ołowiową została użyta do namalowania fioletowych szat w obrazie nr 2 (il. 5). Użycie smalty w tym przypadku, biorąc pod uwagę właściwości sykatywujące pigmentu, o czym wspominał między innymi Palomino, przyspieszyło wysychanie warstwy, w której występuje czerwony barwnik organiczny, który charakteryzuje długi czas schnięcia. W opracowaniu jasnych półtonów i światel błękitnej szaty w obrazie nr 4 (warstwa nr 5 – światła) wykorzystano mieszaninę smalty, ultramaryny naturalnej i bieli ołowiowej.

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowany stan zachowania warstwy malarskiej zawierającej smaltę. Stwierdzono w analizach SEM-EDS różny procentowy masowy udział pierwiastków w składzie błękitnego pigmentu²³. W smalcie zawartej w próbce z obrazu 1. *Alegoria Pychy*, krag H. Hana, który wykazuje dobry stan zachowania błękitnej warstwy, wykazano najwięcej Si (15,70% mas.) oraz K (5,95% mas.) (il. 2–4).

W obrazach nr 2 *Grosz czynszony* (il. 5–8) i nr 3 *Uczynki miłosierdzia* (il. 9–11) Antona Möllera błękitne warstwy malarskie również nie wykazują znaczących zmian, tzw. korozji smalty. Widoczne są jedynie niewielkie spękania o minimalnie szarym odcieniu, występujące na powierzchni, głównie w miejscach opracowania cieni szaty, oraz charakterystyczna faktura wynikająca z użycia farby uzyskanej z pigmentów gruboziarnistych. Analiza VIS-UV próbki z obrazu nr 2 *Grosz czynszony* ukazała dobrze zachowane cząstki smalty o wielkości dochodzącej do ok. 40 µm. Wyniki badań smalty zawartej w próbce przy użyciu metody SEM-EDS wykazały wysoki procentowy masowy udział Si (12,64% mas.) oraz Ca (3,53% mas.). Najmniej jest Al (0,88% mas.), Fe (1,21% mas.) i Co (1,41% mas.). Natomiast smalta zawarta w próbce z obrazu 3. *Uczynki miłosierdzia*, o dużych rozmiarach cząstek dochodzących do ok. 20 µm, reprezentuje bardzo wysoki poziom

²³ Wykonano porównanie stanu zachowania błękitnych partii warstw malarskich z zawartościami procentów mas w badaniach SEM-EDS, mając na uwadze, że nie dysponujemy próbkami wzorcowymi. Zawartości składu pierwiastków i porównanie ich między sobą pozwoliły jednak na wysnucie wniosku, że stan zachowania smalty o najwyższej zawartości potasu jest najlepszy.

Si (18,27% mas.). Wysoką wartość wykazuje także K (9,26% mas.), natomiast Co nieco mniej (2,46% mas.).

Smalta w obrazie nr 4 *Servilius Appius* Isaaca van den Blocke jest w dość złym stanie zachowania (il. 12). Szczególnie widoczna jest zmiana barwy błękitu w partiach cieni szaty na błękitnoszary. Zostały one opracowane przy użyciu smalty w spoiwie olejnym, a w jasnych półtonach i światłach użyto mieszaniny smalty, ultramaryny i bieli ołowiowej. Widoczna na przekroju poprzecznym próbki warstwa nr 4, odpowiadająca podmalowaniu i ciemnym partiom szat, zmieniła kolor na brązowozielony (il. 13–14, warstwa malarska nr 4 i 5). Częstki smalty zawarte w próbce osiągają wielkość do ok. 30 μm . Analiza VIS-UV przekroju poprzecznego próbki pozwoliła na zaobserwowanie w warstwie 4. cząstek ciemnoniebieskich o wielkości ok. 30 μm , które są widoczne w świetle widzialnym, natomiast tych o mniejszych rozmiarach ok. 10 μm jedynie w świetle ultrafioletowym, ponieważ uległy odbarwieniu. Warstwa 4. zmieniła kolor na ciemny brązowo-zielony, w przeciwieństwie do warstwy 5., która nie wykazuje żadnych zmian. Częstki mają przeważnie ok. 10 μm , co sugeruje, że przygotowując farbę błękitną, cząstki smalty były przesiewane przez sita o odpowiedniej szerokości oczek. Miało to na celu uzyskanie odpowiedniego odcienia warstwy malarskiej. Być może po utarciu farby stwierdzono, że odcień błękitu jest zbyt szary i dodano odrobinę ultramaryny. W celu ustalenia przyczyny zniszczeń warstwy 4. sprawdzono procentową zawartość masową pierwiastków w składzie smalty w warstwie 4. i 5. Wykonano dwa pomiary metodą SEM-EDS (tab. 1). Pomiar pierwszy dotyczył warstwy nr 4, a drugi – warstwy nr 5. W warstwie nr 4 wykazano niższą zawartość K – 1% mas., w porównaniu do zawartości K w warstwie nr 5, która wyniosła 3% mas. Niska zawartość tego pierwiastka w warstwie podmalowania nr 4 może tłumaczyć zmiany barwne smalty w kierunku brązowozielonym. Biorąc pod uwagę wyniki brytyjskich naukowców, prawdopodobnie w warstwie nr 4 doszło do migracji K ze smalty do spoiwa, co wpłynęło na odbarwienie cząstek o mniejszych rozmiarach i następnie doszło do reakcji chemicznej, która przyczyniła się do pociemnienia spoiwa²⁴. Odsetek Si w warstwie nr 5

²⁴ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 66.

wyniósł aż 11,08% mas., co może być powiązane z występowaniem w warstwie ultramaryny naturalnej $3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$. Co stanowi w warstwie 5. zaledwie 1,16% mas. Brak Co w warstwie 4. i niska zawartość procentowa tego pierwiastka w warstwie 5. mogła mieć wpływ na szarobłękitny odcień smalty²⁵. Znaczenie ma także drobna cząstka występująca w warstwie 5., która mogła zmniejszyć intensywność błękitu. Domieszka bieli ołowiowej w warstwie nr 5 prawdopodobnie zapobiegła degradacji smalty występującej w tej warstwie²⁶.

W obrazie nr 5 *Pokłon pasterzy* Hermanna Hana w obrębie płaszczka Marii zaobserwowano charakterystyczne zniszczenia – tzw. korozję smalty. Pierwotny błękitny odcień warstwy malarskiej zmienił zabarwienie na szary. Na powierzchni występują charakterystyczne spękania (il. 15). Analiza VIS-UV przekroju poprzecznego próbki pozwoliła na zaobserwowanie cząstek smalty zawartych w błękitnej warstwie (il. 16). Cząstki mają przeważnie wielkość ok. 10 μm . Te większe – ok. 30 μm – są nieliczne, mają kolor ciemnoniebieski i można je łatwo zaobserwować w świetle widzialnym. Te mniejszych rozmiarów uległy odbarwieniu i są widoczne jedynie w świetle ultrafioletowym. Badania SEM-EDS wykazały niską procentową zawartość masową wszystkich pierwiastków w ilości poniżej 1% mas., poza Si (4,65% mas.). Najniższy poziom osiągnął K (0,34 % mas.), co biorąc pod uwagę przytaczane wcześniej badania naukowców brytyjskich, podobnie jak w przypadku obrazu nr 4 *Servilius Appius*, może świadczyć o migracji potasu do spoiwa²⁷.

W obrazie nr 6 *Napad Prusów na klasztor w Olinie* Hermanna Hana użyto smalty do namalowania nieba. Jasny błękit uzyskano poprzez zmieszanie pigmentu z bielą ołowiową. Obserwując przekrój poprzeczny próbki w świetle widzialnym w powiększeniu mikroskopowym, można zaobserwować błękitny kolor cząstek smalty o wielkości ok. 30 μm (il. 18–19). Analiza SEM-EDS wykazała, że najwięcej jest Si (14,68% mas.) oraz As (3,38% mas.). W cząstkach pigmentu zawarta jest również znaczna ilość Co (2,53% mas.). K wynosi jedynie 0,74% (il. 20).

²⁵ Ibidem, s. 62.

²⁶ Ibidem, s. 60.

²⁷ Ibidem, s. 60.

Wnioski

Zgodnie z literaturą szkło może zawierać różne proporcje K – potasu. W zależności od niskiej bądź wysokiej zawartości procentowej potasu (% masowy), smalta może być w lepszym bądź gorszym stanie zachowania²⁸. Zniszczenia są zwykle efektem migracji potasu ze smalty do spoiwa. Porównując wyniki badań sześciu obrazów gdańskich, stwierdzono zależność pomiędzy złym stanem zachowania warstwy malarskiej a niskim procentowym masowym udziałem potasu w składzie smalty²⁹. W przypadku obrazów gdańskich dwa z nich – nr 4 *Servilius Appius* Isaaca van den Blocke i nr 5 *Pokłon pasterzy* Hermanna Hana – wykazują zniszczenia w warstwie malarskiej opracowanej smaltą. Naukowcy z National Gallery porównywali zawartości procentowe pierwiastków smalty zniszczonej i dobrze zachowanej, znajdujących się w jednej bądź kilku warstwach tej samej próbki³⁰. W niniejszym artykule przeprowadzono jedynie badania jednego rodzaju cząstek smalty z każdego obrazu, poza obrazem 4. *Servilius Appius*, w którym próbka zawierała dwie różne warstwy – dobrze i źle zachowaną. By w pełni postawić wnioski, należałoby jeszcze przeprowadzić bardziej szczegółowe analizy wszystkich obrazów i porównać większą ilość cząstek smalty zniszczonej i dobrze zachowanej z każdego obrazu³¹. Zniszczenia powstałe w obrazie 4. i 5. mogą być także powiązane z typem smalty – jej sposobem uzyskania oraz warunkami przechowywania. Największe zniszczenia zaobserwowano w obrazie *Pokłon pasterzy* Hermanna Hana. Badania cząstek smalty wykazały, że K występuje w ilości jedynie 0,39% mas. Na zły stan zachowania błękitnej warstwy malarskiej ze smaltą w przypadku dwóch obrazów mogły mieć wpływ także zmienne warunki wilgotnościowe panujące w miejscu przechowywania, jak kościół czy muzeum.

²⁸ Ibidem, s. 56–70.

²⁹ M. Spring, N. Penny, R. White, M. Wyld, op. cit., s. 57–58; M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 56–70.

³⁰ M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 70.

³¹ Podczas wykonywania badań i wyciągania wniosków wzięto pod uwagę, że nie dysponujemy materiałem wzorcowym i nie znamy składu próbek smalty przed degradacją. Dlatego uzyskane wyniki należy traktować jako przybliżenie jednej z możliwych przyczyn powstania zniszczeń w obrazach.

W kościele przechowywany jest także obraz nr 3 *Uczynki miłosierdzia* Antona Möllera, w którym warstwa malarska opracowana przy użyciu smalty wykazuje niewielkie zniszczenia pomimo wysokiego procentowego udziału K – 9,26% mas. Dobry stan zachowania stwierdzono także w drugim badanym obrazie Antona Möllera – *Grosz czynszowy*.



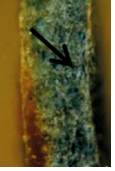
W próbkach, w których smalta została wymieszana z bielą ołowiową, nie stwierdzono obecności zniszczeń, tzw. korozji smalty. Wykazano, że zawierają one dość wysoki odsetek Si – 11,08–15,7% mas. oraz K – 0,74–5,95% mas. Stwierdzono tutaj podobną zależność, o której wspomniano wyżej i którą opisano w artykule z National Gallery w Londynie³². Inne badania obrazów XVI-wiecznych prowadzone w Rijksmuseum w Amsterdamie także wykazały, że smalta użyta w mieszaninie z bielą ołowiową wykazuje mniejszą tendencję do zniszczeń, między innymi warstwa malarska w obrazach Pietera Aertseny (1507/8–1575) opracowana przy użyciu smalty z dodatkiem bieli ołowiowej jest w dobrym stanie zachowania, w przeciwieństwie do dzieł Maartena van Heemskercka (1498–1574) i Dircka Barendsz (1534–1592), w których błękitne warstwy opracowane smaltą w spoiwie olejnym uległy znacznej degradacji³³.


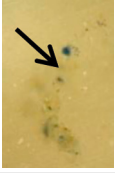
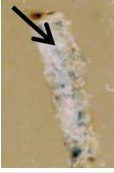
Przeprowadzone badania potwierdzają, że skład smalty, typ i sposób uzyskania oraz zmieszane z nią inne pigmenty, jak również spoiwo i warunki klimatyczne pomieszczeń, w których eksponowane są obiekty, nie pozostają również bez wpływu na stan zachowania warstwy malarskiej w tym tej zawierającej smaltę. Ponadto wykonane analizy potwierdziły, że porównując pomiędzy sobą udział procentowy (% masowy) K – potasu w analizowanych próbkach smalty, tam, gdzie była jego najmniejsza zawartość, występowała znacząca degradacja warstwy malarskiej.

³² M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, op. cit., s. 56–70.

³³ Ibidem, s. 56–70; J. P. Filedt Kok, W. Halsema-Kubes, W. Th. Klock, op. cit., s. 109.

Tabela 1. Wyniki badań smalty. Wartości poszczególnych pierwiastków podano w stosunku masowym

Nr próbki	Autor, tytuł obrazu, data powstania	Miejsce przechowywania	Przekrój poprzeczny próbki z zaznaczeniem warstwy ze smaltą	Skład badanej warstwy	Stan zachowania smalty i warstwy malarskiej	Zawartość procentowa (% masowy) pierwiastków							
						Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	As
1	<i>Alegoria Pychy</i> , krąg oddziaływania Hermina Harna, ok. 1600	Muzeum Narodowe w Poznaniu		smalta, biel ołowiowa	dobry	0.36	1.15	15.70	5.95	1.56	1.44	2.32	3.24
2	Anton Möller, <i>Grosz czynszowy</i> , 1601	Muzeum Historyczne Miasta Gdańska		smalta, czerwony barwnik organiczny ze wskazaniami na karmin, biel ołowiowa	dobry	0.88	12.64	2.74	3.53	1.21	1.41	1.96	
3	Anton Möller, <i>Uczynki Mitosterdzia</i> , 1607	Bazylika Mariacka w Gdańsku		smalta	dobry, cząstki smalty są ciernobłękitne, warstwa malarska minimalnie spękana			18.27	9.26		1.75	2.46	2.97

Nr próbki	Autor, tytuł obrazu, data powstania	Miejsce przechowywania	Przekrój poprzeczny próbki warstwy ze smaltą	Skład badanej warstwy	Stan zachowania smalty i warstwy malarskiej	Zawartość procentowa (% masowy) pierwiastków							
						Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	As
4	Isaac van den Blokke, <i>Servilius Appius</i> , 1608	Muzeum Historyczne Miasta Gdańska		wyniki badań warstwy nr 4 z próbki nr 4	zły, cząstki mniejszych rozmiarów odbarwione, większe błękitne, brązowozielony odcień warstwy			4.26	1.00	2.07	1.09		1.16
				smalta									
5	Hermann Han, <i>Pokłon pasterzy</i> , 1618	Katedra w Pełplinie		wyniki badań warstwy nr 5 z próbki nr 4	dobry		1.14	11.08	3.32	0.88	0.68	1.16	
				smalta, ultra-maryna naturalna, biel ołowiowa									
6	Hermann Han, <i>Mapa Prusów na kiasztor w Oliwie</i> , ok. 1613	Katedra w Oliwie		smalta	zły, warstwa malarska bardzo poszarzała, spekna, cząstki mniejszych rozmiarów odbarwione, większe błękitne		0.68	4.65	0.34	0.61	0.40	0.52	0.88
				smalta, biel ołowiowa			0.53	14.68	1.49	0.74	1.68	2.53	3.38

Summary

The state of preservation of smalt in the selected Gdańsk paintings by Anton Möller (1563/5–1611), Hermann Han (1580–1627/8) and Isaac van den Blocke (before 1589 – after 1624)

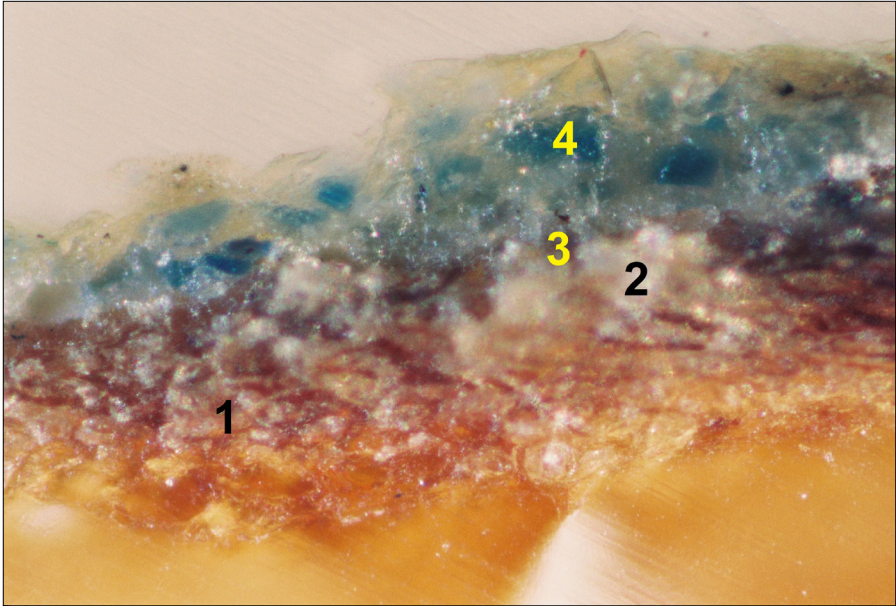
This work presents energy-dispersive X-ray microanalysis in a scanning electron microscope (SEM-EDS) and optical microscopy under ultraviolet light (VIS-UV) analysis of painting layer containing the blue pigment smalt of selected panel paintings by the Gdańsk artists of the 17th century Golden Age: Anton Möller, Isaac van den Blocke and Hermann Han. Application of SEM-EDS and VIS-UV methods allowed to analyze individual layers containing smalt and to determine the state of preservation of this pigment. The results helped to understand the process of deterioration of blue layer painted with smalt.



Il. 1. *Pokłon pasterzy*, Hermann Han, 1618, fragment prezentujący błękitną szatę namalowaną przy użyciu smalty, widoczne zniszczenia – tzw. korozja smalty (fot. A. Skowroński)

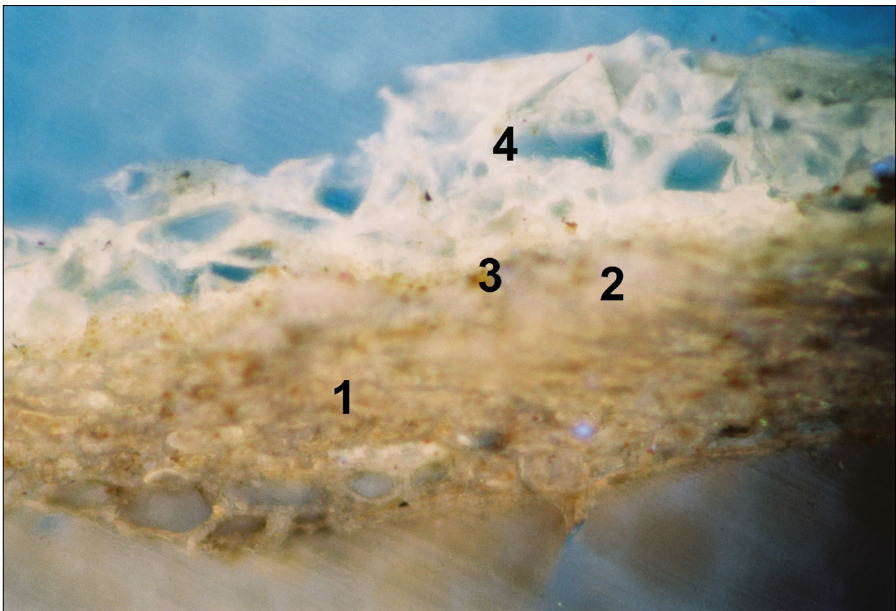


Il. 2. *Alegoria Pychy*, krąg oddziaływania Hermanna Hana, ok. 1600, fragment prezentujący błękitne niebo namalowane przy użyciu smalty (fot. M. Sawczak)



Il. 3. Przekrój poprzeczny próbki nr 1 pobranej z błękitu nieba z obrazu *Alegoria Pychy*, fotografia w świetle VIS (fot. Z. Rozłucka)

1 – drewno dębowe; 2 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 3 – imprimatura: czerń organiczna, brązowe pigmenty żelazowe; 4 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times \text{nK}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$

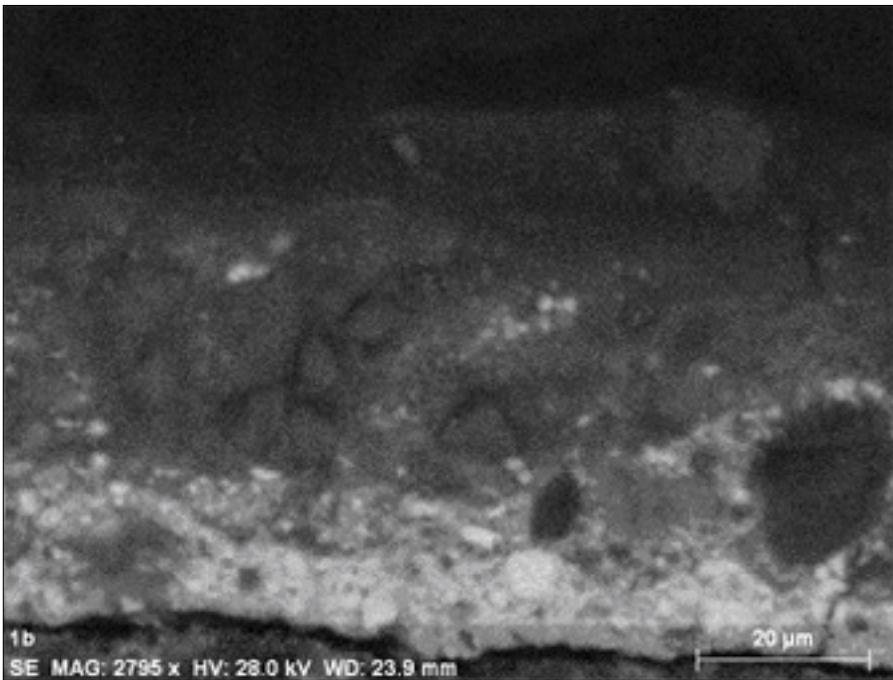


Il. 4. Przekrój poprzeczny próbki nr 1 pobranej z błękitu nieba z obrazu *Alegoria Pychy*, fotografia w świetle UV (fot. Z. Rozłucka)

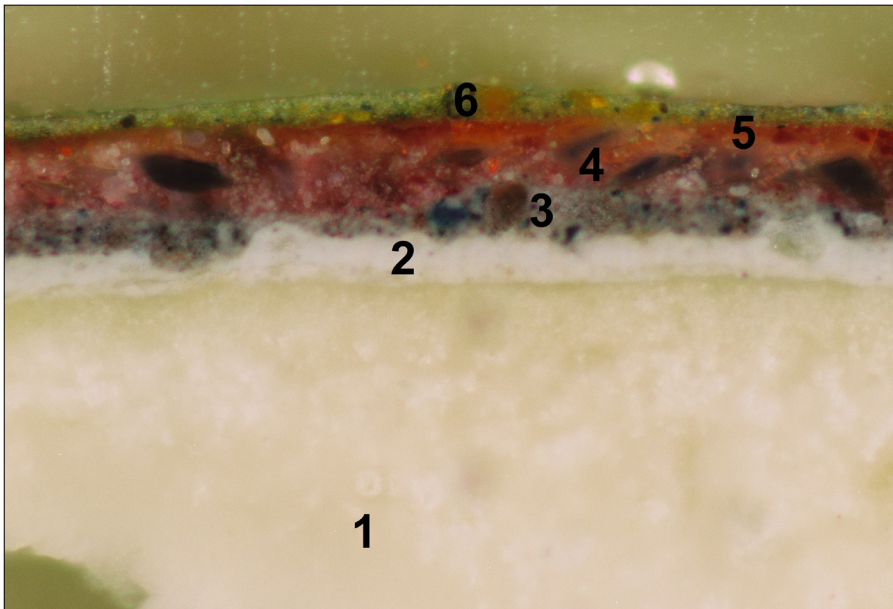
1 – drewno dębowe; 2 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 3 – imprimatura: czerń organiczna, brązowe pigmenty żelazowe; 4 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times \text{nK}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$



Il. 5. *Grosz czyszony*, Anton Möller, 1601, fragment prezentujący fioletową szatę namalowaną przy użyciu mieszanki smalty, czerwonego barwnika organicznego i bieli ołowiowej (fot. A. Skowroński)



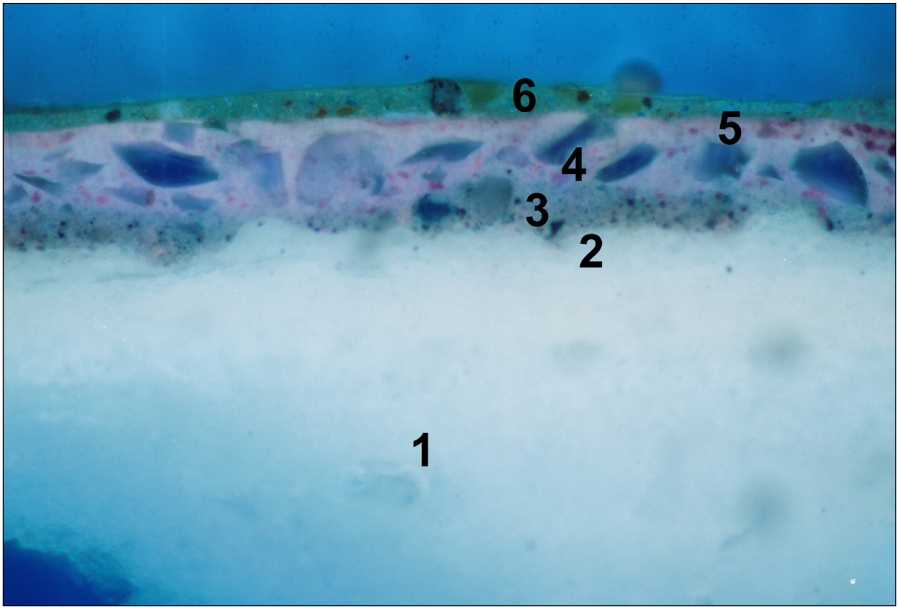
Il. 6. Zdjęcie skaningowe fragmentu próbki nr 2. Na zdjęciu widoczne cząstki smalty (fot. G. Trykowski)



Il. 7. Przekrój poprzeczny próbki nr 2 pobranej z fioletowej szaty z obrazu *Grasz czyszczony* w świetle VIS (fot. Z. Rozlucka)

1 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 2 – biała imprimatura: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$; 3 – brązowe podmalowanie: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$, czerń roślinna, brąz żelazowy; 4 – fioletowoczerwona warstwa malarska: czerwień organiczna ze wskazaniem na karmin, smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$; 5 – czerwona warstwa laserunku: czerwień organiczna ze wskazaniem na karmin; 6 – żółta warstwa wtórna

[512]

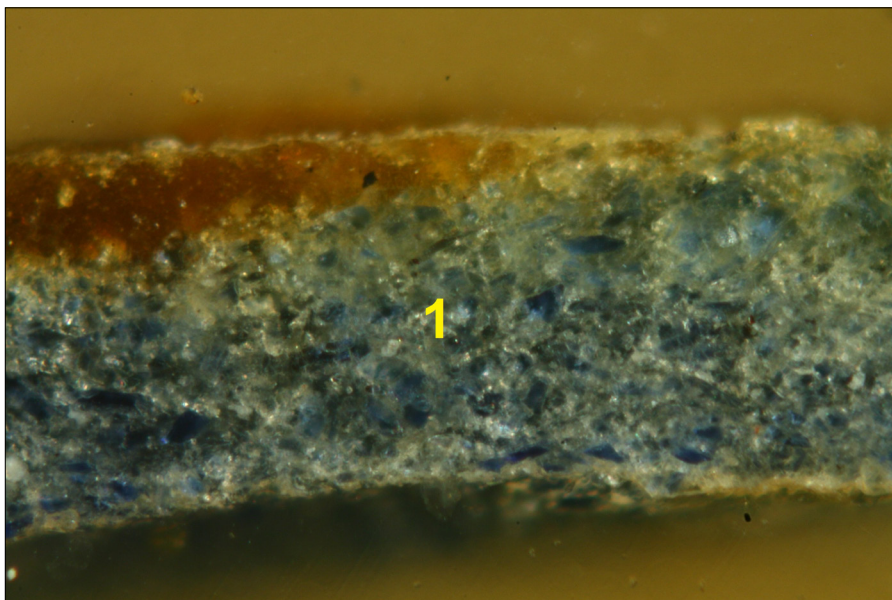


Il. 8. Przekrój poprzeczny próbki nr 2 pobranej z fioletowej szaty z obrazu *Grasz czynszowa* w świetle UV (fot. Z. Rozlucka)

1 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 2 – biała imprimatura: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$; 3 – brązowe podmalowanie: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$, czerní roślinna, brąz żelazowy; 4 – fioletowoczerwona warstwa malarska: czerwień organiczna ze wskazaniem na karmin, smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$; 5 – czerwona warstwa laserunku: czerwień organiczna ze wskazaniem na karmin; 6 – żółta warstwa wtórna

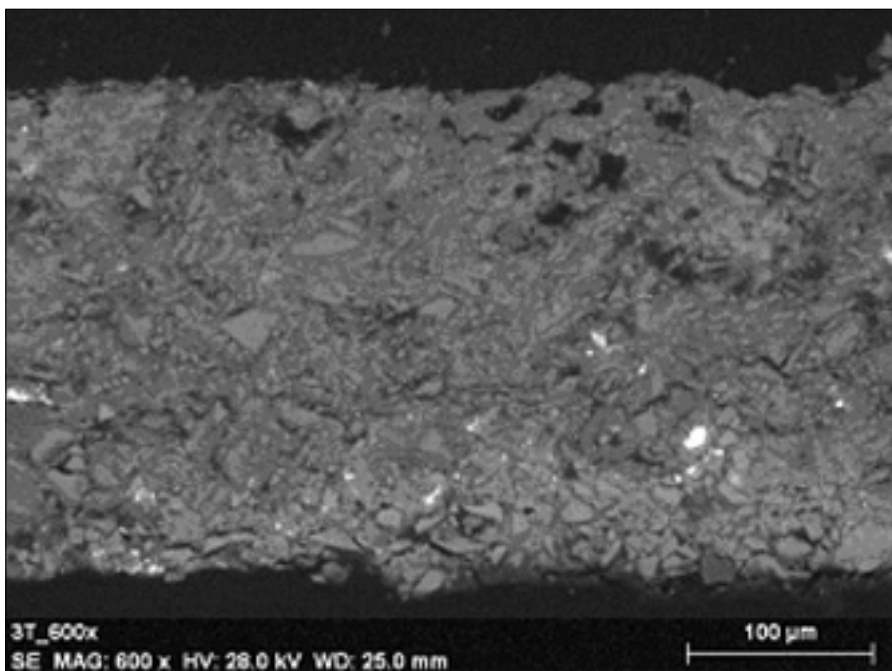


Il. 9. *Uczynki miłosierdzia*, Anton Möller, 1607, fragment prezentujący błękitną szatę namalowaną przy użyciu smalty (fot. A. Skowroński)



Il. 10. Przekrój poprzeczny próbki nr 3 pobranej z błękitnej szaty z obrazu *Uczynki miłosierdzia* (fot. B. Szmelter-Fausek)

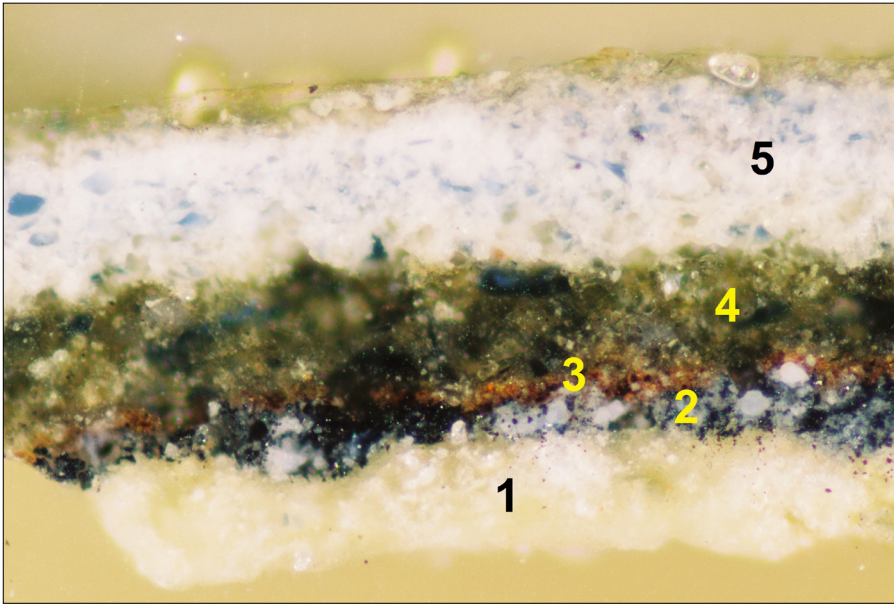
1 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$



Il. 11. Zdjęcie skaningowe fragmentu próbki 3. Na zdjęciu widoczne cząstki smalty (fot. G. Trykowski)

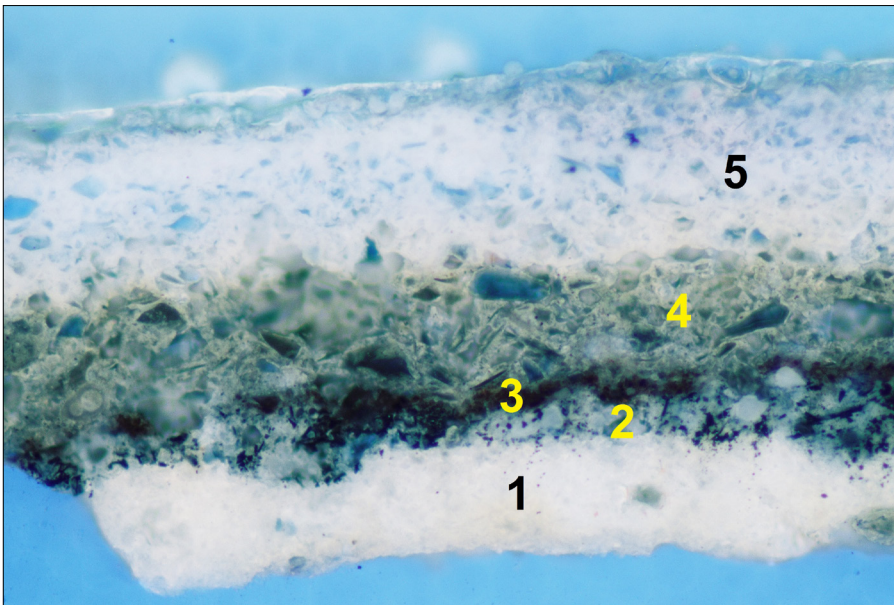


Il. 12. *Servilius Appius*, Isaac van den Blocke, 1608, fragment prezentujący błękitną szatę namalowaną przy użyciu smalty, ultramaryny naturalnej i bieli ołowiowej, widoczny szary odcień błękitnego podmalowania (fot. A. Skowroński)



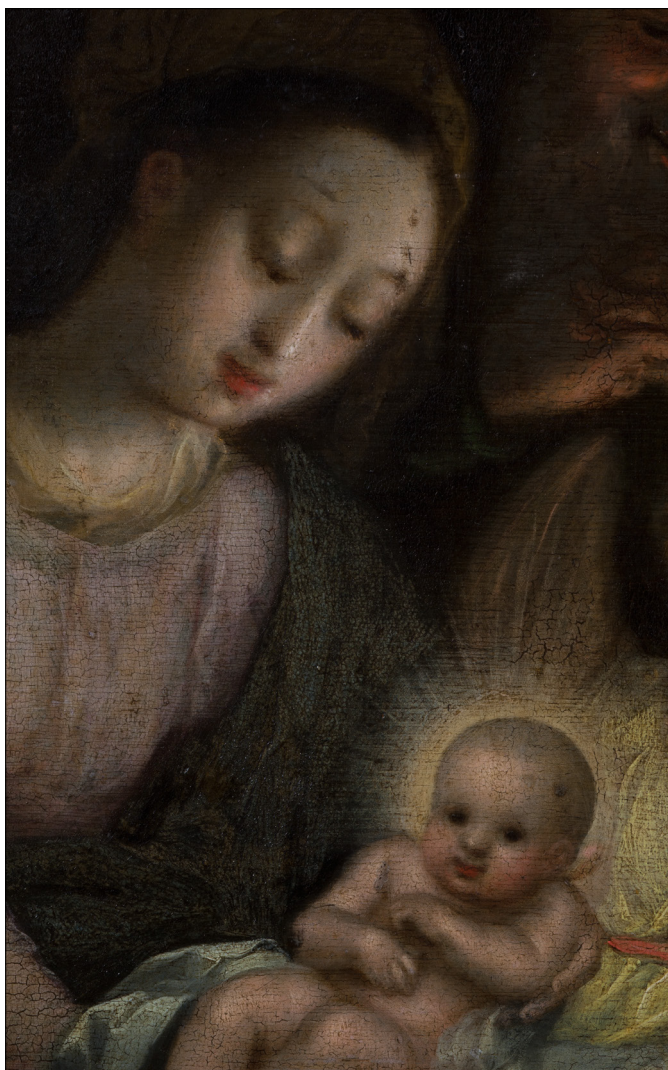
Il. 13. Przekrój poprzeczny próbki nr 4 pobranej z błękitnej szaty z obrazu *Servilius Ap-pius*, fotografia w świetle VIS (fot. Z. Rozlucka)

1 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 2 – szara imprimatura: czerń roślinna, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$; 3 – czerwone podmalowanie: cynober HgS ; 4 – brązowozielona warstwa malar-ska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$; 5 – błękitna warstwa malar-ska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, ultramaryna naturalna $3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$

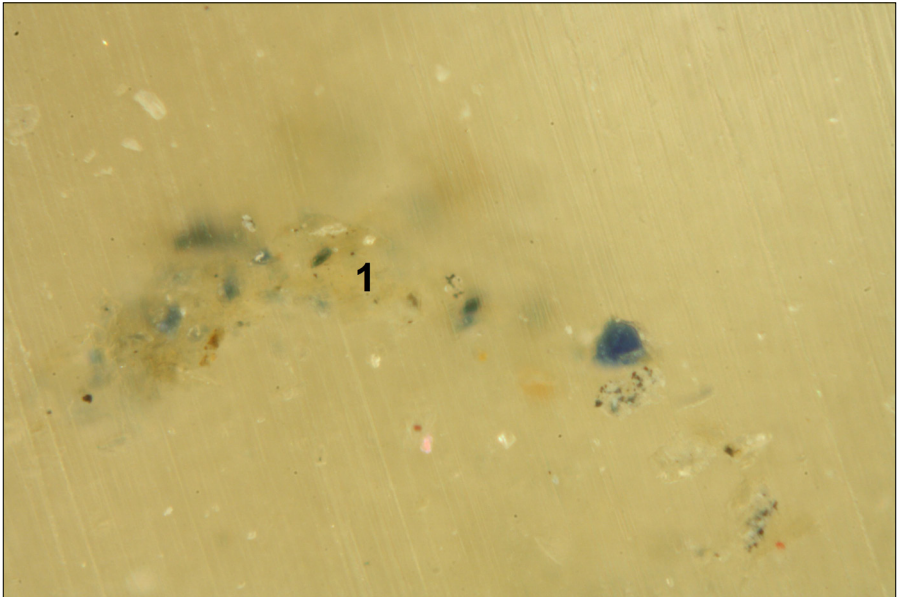


Il. 14. Przekrój poprzeczny próbki nr 4 pobranej z błękitnej szaty z obrazu *Servilius Ap-pius*, fotografia w świetle UV (fot. Z. Rozlucka)

1 – biała zaprawa: kreda CaCO_3 ; 2 – szara imprimatura: czerń roślinna, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$; 3 – czerwone podmalowanie: cynober HgS ; 4 – brązowozielona warstwa malar-ska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$; 5 – błękitna warstwa malar-ska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, ultramaryna naturalna $3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$

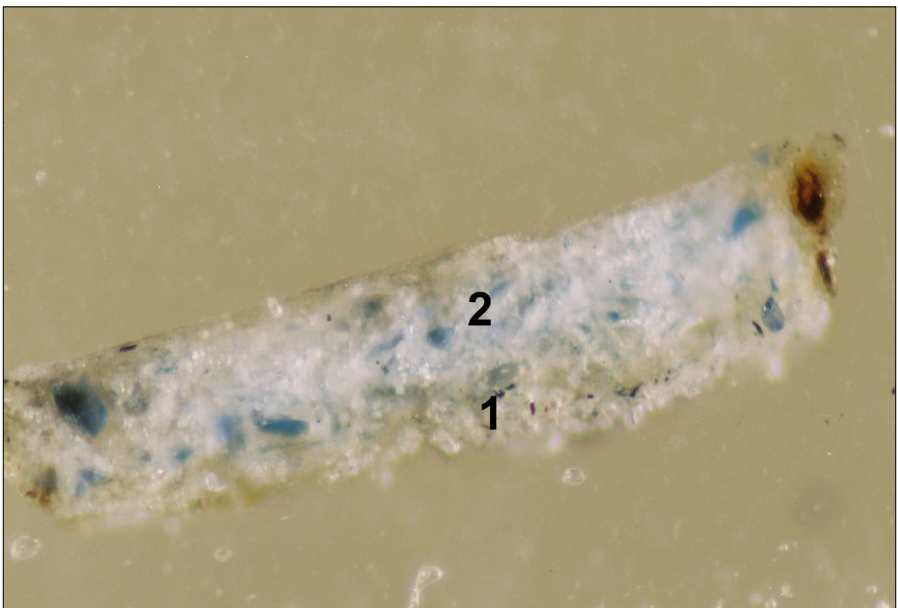


Il. 15. *Pokłon pasterzy*, Hermann Han, 1618, fragment prezentujący błękitną szatę namalowaną przy użyciu smalty, widoczne zniszczenia – tzw. korozja smalty (fot. A. Skowroński)



Il. 16. Przekrój poprzeczny próbki nr 5 pobranej z błękitnej szaty z obrazu *Pokłon pastery* (fot. B. Szmelter-Fausek)

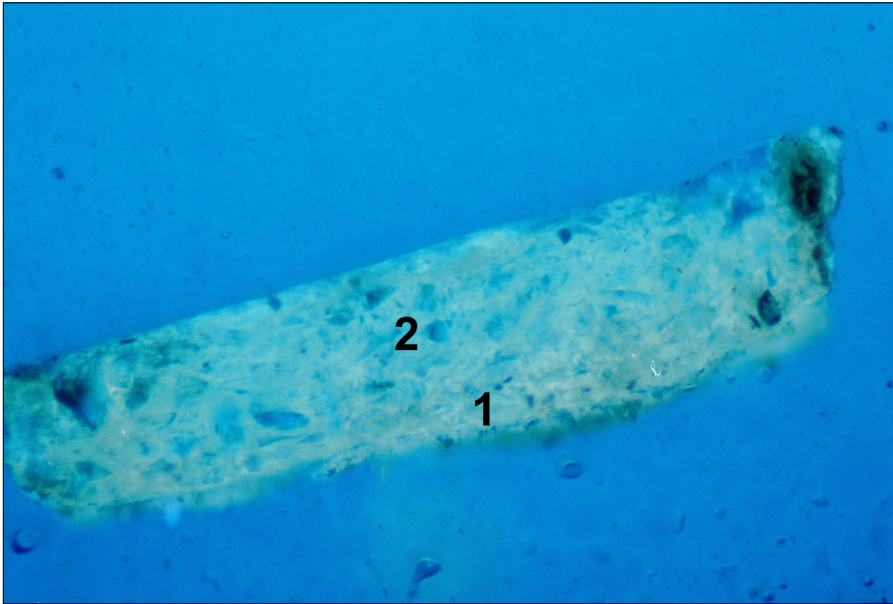
1 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$



Il. 17. Przekrój poprzeczny próbki nr 6 pobranej z błękitu nieba z obrazu *Napad Prusów na klasztor w Olivie*, fotografia w świetle VIS (fot. Z. Rozlucka)

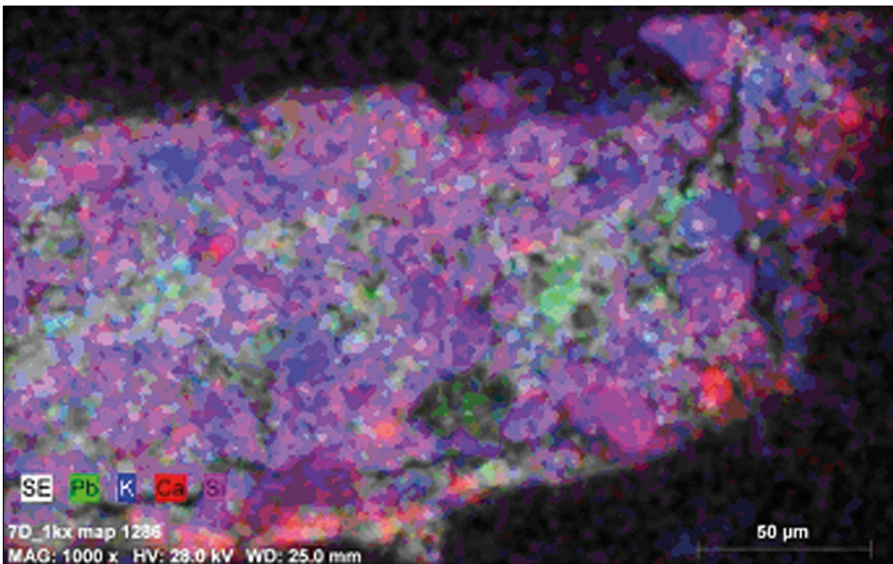
1 – szara zaprawa: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$, kreda CaCO_3 , czerń roślinna; 2 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$

[518]



Il. 18. Przekrój poprzeczny próbki nr 6 pobranej z błękitu nieba z obrazu *Napad Prusów na klasztor w Olinie*, fotografia w świetle UV (fot. Z. Rozlucka)

1 – szara zaprawa: biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$, kreda CaCO_3 , czerń roślinna; 2 – błękitna warstwa malarska: smalta $\text{CoO} \times n\text{K}_2\text{SiO}_3$, biel ołowiowa $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$



Il. 19. Mapping rozkładu pierwiastków, fragment próbki nr 6, fotografia SEM (fot. G. Trykowski)