

Andrzej Podgórski, Alina Tomaszewska-Szewczyk
Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK

Emalie limuzyjskie z kolekcji Pałacu Muzeum w Wilanowie – zastosowanie metod analitycznych w badaniu techniki wykonania*

Emalia malarska zaczęła rozwijać się w Limoges w połowie XV wieku. Choć równolegle wprowadzano ją we Włoszech oraz na terenie Niderlandów, to charakter tej limuzyjskiej jest odmienny zarówno w warstwie stylowej, jak i technicznej. Emalierstwo w Limoges przeżywało swoją świetność już w XII wieku, kiedy nastąpił rozwój techniki *champlevé*. W tej XII-wiecznej metodzie nie można, poza tradycją, doszukiwać się powstania koncepcji renesansowej. Metal w niej współgra z warstwą barwną, tworząc rysunek opracowania. W renesansie jego rola została zredukowana praktycznie do podłoża, do stanowienia jej szkieletu. Nowa technika dawała możliwość naturalistycznego oddawania świata, plastyki przedstawienia, malarskiego oddawania głębi, a efekt ten mógł być wzmocniony jeszcze przez delikatne fakturowanie oraz właśnie refleksy powstałe w transparentnej warstwie emalii przez wykorzystanie właściwości optycznych metalu. Wykonywano obrazy, którymi pokrywano naczynia o czysto użytkowych cechach, jak patery, talerze, solniczki, czarki, dzbanki, świeczniki, czyniąc je bardziej dekoracyjnymi niż funkcjonalnymi. Niekiedy tylko tworzenie ob-

* Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki nr rej.: N N105 431740.

razu było celem, dlatego powstawały plakiety i tonda. Malowano symboliczne sceny mitologiczne, rodzajowe, biblijne, a nawet bitewne. Naczynia pokrywały arabeski, groteski, ornamenty okuciowe i budowane na motywie liścia akantu oraz maski. Oddzielną grupę stanowiły portrety. Specjalizował się w nich Leonard I Limosin, a portretował między innymi władców Francji: Franciszka I oraz Henryka II. Emalie powstawały w rodzinnych warsztatach Penicaud, Nouaillier, Reymond, Limousin, Court, Laudin i Courtry, a tajniki ich sporządzania przekazywane były z pokolenia na pokolenie i trzymane w ścisłej tajemnicy, którą przerwał dopiero w 1721 roku emalier miniatur Jacques-Philipp Ferrand, publikując traktat *Manière de peindre en émail*¹.

1. Kolekcja wilanowska

Emalia limuzyjska w XVI wieku osiągnęła najwyższy kunszt, a Limoges ponownie stało się jednym z najważniejszych ośrodków emalierstwa w Europie. Rozwijała się pod patronatem dworu francuskiego oraz bogatej klienteli europejskiej. Tworzono serie naczyń, które zdobiły rezydencje i wypełniały kunstkamery – gabinety osobliwości. W XIX wieku moda na renesansowe emalie z Limoges powróciła. Opublikowano pierwsze fachowe opracowania dotyczące tych zabytków, ich cech warsztatowych. Kilka poświęconych zostało technice wykonywania. Kopiowano, tworzono w konwencji stylu renesansowego, powstawały falsyfikaty. Działalność ta nie ograniczała się do reaktywowanych warsztatów w Limoges, ale również miała miejsce w Paryżu, Wiedniu, Genewie i Kolonii². Emalie z Limoges kolekcjonował m.in. August Potocki. Swoją kolekcję prezentował na *Wystawie starożytności i przedmiotów sztuki* w 1856 roku. W zbiorach wilanowskich przedmioty te wymienione są po raz pierwszy w 1877 roku³.

¹ E. Speel, *Limoges School Enamels: the Process and Their Technical Aspects*, [w:] *Malereien des 16. und 17. Jahrhunderts aus Limoges*, Irmgard Müsch, Herzog Anton Ulrich- Museum Braunschweig Kunstmuseum des Landes Niedersachsen, Braunschweig 2002, s. 31.

² Ibidem, s. 28.

³ *Kolekcja wilanowska*, red. J. Mielezko, Warszawa 2005, s. 72, 73.

Obecnie kolekcja wilanowska liczy dziewiętnaście zabytków⁴. Należy do niej komplet sześciu owalnych talerzy, których autorstwo zostało przypisane rodzinie Nouailher (Noylier). Ich awersy zdobią alegoryczne sceny wywodzące się z „Emblematów” Andrei Alciato⁵ wzorowane na drzeworytach Pierra Eskricha⁶. Natomiast na rewersach namalowane są profile postaci mitologicznych, które połączyć można w pary, powiązane tragiczną historią miłosną, m.in. Narcyza i Echo. Temu samemu warsztatowi przypisywane są także dwa tonda z cyklu „Dziewięciu Bohaterów” z wizerunkami Hektora i Jozuego, przedstawionych na koniach, w wodzowskich pozach, w pełnym blasku chwały. Z pracowni rodziny Penicaud pochodzą: patera oraz dwie plakiety. W czarze naczynia symultanicznie pokazany jest epilog historii miłosnej Erosa i Psyche, czyli sprowadzenia księżniczki na Olimp (z prawej strony) oraz zaślubiny (centralnie). Na pierwszej z plakiety, prostokątnej, namalowana jest scena wytwarzania wina, na drugiej, w kształcie łożki, przedstawiono jedną z cnót chrześcijańskich – miłość (łac. Caritas). Autorstwa rodziny Limosin w kolekcji wilanowskiej jest patera „Sąd Parysa”. Dwie czarki o tematyce religijnej z 1. poł. XVII wieku są prawdopodobnie autorstwa Jeana I Laudina. W centrum awersu pierwszej jest przedstawiona św. Anna z Maryją, a drugiej – Cartias. Ich rewersy zdobią pejzaże. Natomiast Monogramista I. C. namalował scenę bitewną na patrze oraz wykonał dekorację solniczki.

2. Technika wykonania

Zaprezentowane obiekty z kolekcji wilanowskiej poddano badaniom służącym przybliżeniu techniki wykonania. Niezmiernie pomocne w osiągnięciu celu było zastosowanie współczesnych technik analitycznych. Wykorzystano metody bezinwazyjne, jak również takie, które wymagają pobrania próbek. Rozwój techniczny urządzeń pozwala na to, by ilość pobranego materiału

⁴ W publikacji ujęte są tylko te zabytki z kolekcji wilanowskiej, które do 2013 roku zostały przekazane do konserwacji.

⁵ *Kolekcja wilanowska*, s. 71.

⁶ Loc. cit.

była jak najmniejsza. Nie naruszano substancji zabytkowej. W badaniach wykorzystano luźne fragmenty emalii, które po wykonaniu analizy wklejono we właściwe miejsca.

Literatura dotycząca techniki wykonania emalii z Limoges jest bardzo bogata. Są to prace traktujące zagadnienie w sposób całościowy lub rozwijające pewne jej aspekty. Władysław Ślesieński⁷ przedstawił jej historię powstania oraz stosowane metody i materiały, których opisy są już bardzo uwspółcześnione i podane łącznie dla wszystkich technik emalierskich. Wnikliwe opracowania opublikowała Erika Speel⁸. Opierają się one na materiałach źródłowych. Autorka nie prezentuje wyników analiz wykorzystujących współczesny aparat badawczy. Interesującą pracą z zakresu budowy korpusów naczyń, zawierającą ich rentgenogramy oraz rysunki techniczne, jest publikacja autorstwa Susan La Niece i in.⁹ Szczegółowe analizy składów tworzyw emalierskich stosowanych przez limuzyjskich twórców przeprowadzili Heike Bronk i Stefan Röhrs¹⁰.

2.1. Miedziane podłoża i korpusy

Podłoża emalii z kolekcji wilanowskiej sporządzono z blach miedzianych z niewielką ilością ołowiu¹¹. Ich grubość mieści się w przedziale od 0,19 do 0,65 mm i jest zróżnicowana w obrębie jednego przedmiotu. Wynika to z zastosowanej metody obróbki plastycznej blach, które formowano re-

⁷ W. Ślesieński, *Techniki malarskie: spoiwa mineralne*, Warszawa 1983.

⁸ E. Speel 2002, s. 27–37; eadem, *Dictionary of Enameling. History and Techniques*, 1998; eadem, *Painted Enamels. An Illustrated Survey 1500–1920*, 2008.

⁹ S. La Niece, S. Röhrs, D. Thornton and A. Simpson, *Limoges Painted Enamels: Evidence for Specialist Copper-smithing Workshops*, “British Museum Technical Research Bulletin” 2009, 3, s. 13–22; digital. PDF format 2009; dostęp w Internecie: <http://www.britishmuseum.org/pdf/BMTRB%203%20La%20Niece%20et%20al.pdf> (24.03.2013).

¹⁰ H. Bronk, S. Röhrs, *Die Materialzusammensetzung der Glasflüsse im Limousiner Maleremal, [w:] Maleremails des 16. und 17. Jahrhunderts aus Limoges*, Irmgard Müsch, Herzog Anton Ulrich-Museum Braunschweig Kunstmuseum des Landes Niedersachsen, Braunschweig 2002, s. 38–48.

¹¹ Duże ubytki emalii na paterze ze sceną bitewną oraz czarce „Św. Anna” pozwoliły na wykonanie analizy metodą spektroskopii rentgenowskiej analizatorem XRF serii Delta DS-2000 Innov-X System. Pomiaru dokonano po usunięciu nawarstwień.

pusowaniem kształtującym. Kucie powodowało ich ścienienie na wypukłościach. Odpowiednie dobranie grubości podłoża było niezwykle istotne dla procesu wypalania i zastygania emalii ze względu na różne właściwości tych materiałów, jak współczynnik rozszerzalności cieplnej, które wpływały na powstawanie naprężeń między metalem a emalią. Starano się, aby podłoża były możliwie jak najcieńsze.

Korpusy o rozbudowanym kształcie – patery, solniczki – wykonywano w częściach, które łączono na zakładki oraz klamry z miedzianego drutu (fot. 1). Stosowano także łączniki z miedzi. W większości obiektów brzegi blach wywinęto w stronę rewersu (fot. 2). Są przycinane z delikatnym ząbkowaniem (fot. 3). W ten sposób zwiększano przyczepność emalii, a krawędzie były gładkie i ładnie wykończone. Proste brzegi nie zapewniały takiego efektu, ale stosowane były, gdy plakiety czy tonda przeznaczone były do oprawy.

Blachy miedziane były dostępne i łatwe w obróbce plastycznej. Wiele emalii transparentnych i opakowych jest kompatybilnych z nimi. Wysoka temperatura topnienia, odpowiedni moduł elastyczności i współczynnik rozszerzalności cieplnej, a także wytrzymałość w temperaturze szklwienia, rozpuszczanie się tlenków tworzących się w trakcie wypalania w emalii są to właściwości, które wpłynęły na wybór miedzi na podłoża i korpusy.

2.2. Emalie – skład chemiczny i stratygrafia warstw emalierskich

Podstawowym składnikiem służącym twórcom limuzyjskim do wytapiania emalii był kwarc pochodzący ze zmielonego krzemienia czy piasku szklarskiego. Dla obniżenia temperatury topnienia szkliwa dodawano topniki: sole sodu i potasu (przypuszczalnie soda, kamień winny, saletra, popiół roślinny – drzewny lub z paproci)¹², a przede wszystkim tlenki ołowiu, których źródłem była minia lub glejta. Dodatki wapienia stabilizowały szkliwo. Pod względem kolorystycznym paleta była znacznie ograniczona (tab. 1). Stosowano ciemne tła w barwie bursztynowej, głębokim fiolecie, brązie i grana-

¹² H. Bronk, S. Röhrs, op. cit. , s. 41.

cie. Prawdziwa czerń była używana dopiero od XIX wieku!¹³ Na nich malowano bielą. Pewne elementy wyróżniano kolorem: różem, żółcienią, błękitem, turkusem, zielenią. Do barwienia emalii stosowano związki metali, jak glejte, smaltę.

Składniki w postaci proszku stapiano w temperaturze od 750 do około 850°C, którą uzależniano od rodzaju emalii. Dla niskotopliwych był to zakres temperatur 750–790°C, średniotopliwych 790–820°C, a dla wysokotopliwych około 850°C. Stopioną emalię wlewano w postaci plastrów. Po zastygnięciu ucierano na porfirowych lub agatowych płytach lub w moździerzach¹⁴. Otrzymywano proszek o kilku granulacjach.

Tabela 1. Paleta emalii limuzyjskich stosowanych w XVI i w 1. poł. XVII wieku

Emalia	Metale barwiące	Podkład
Biel opakowa	Sn Pb	–
Żółcień opakowa	Pb, Sn	–
Błękit transparentny	Co Cu	–, biel opakowa, srebro
Zieleń transparentny	Fe, Cu	biel opakowa, srebro
Turkus transparentny	Cu, Fe	biel opakowa, srebro
Róż transparentny	Au	biel opakowa
Brąz transparentny	Mn, Fe	–, biel opakowa, srebro
Bursztyn transparentny	Fe (Mn)	–, biel opakowa, srebro
Fiolet transparentny	Mn	–, biel opakowa, srebro
Szarość transparentna	Mn, Fe, Co Cu	biel opakowa, srebro

Na podstawie: H. Bronk, S. Röhrs, *Die Materialzusammensetzung der Glasflüsse im Limousiner Maleremail*, [w:] *Maleremails des 16. und 17. Jahrhunderts aus Limoges*, Irmgard Müsch, Herzog Anton Ulrich- Museum Braunschweig Kunstmuseum des Landes Niedersachsen, Braunschweig 2002, s. 44 oraz wykonanych analiz techniką SEM/EDS.

Oznaczenie składu poszczególnych warstw emalierskich przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego 1430 VP LEO

¹³ Speel 2002, s. 33.

¹⁴ Ibidem, s. 32.

Electron Microscopy Ltd, wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDS Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 Bruker AXS. Podstawowym jego zadaniem było przedstawienie różnic w składzie chemicznym analizowanej próbki. Użycie sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym detektora EDS (Energy Dispersive Spectroscopy; detektor z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego) pozwoliło na pokazanie map rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków¹⁵. Ze względu na ograniczenia detektora EDS, tzn. niewykrywalność lekkich pierwiastków oraz rozdzielczość samego urządzenia, wykonana analiza jest bardziej przydatna do oznaczeń jakościowych niż do ilościowych. Analiza jakościowa SEM/EDS dąży do ustalenia, czy badany obszar próbki zawiera dane pierwiastki, w oparciu o występowanie lub brak ich charakterystycznych sygnałów w widmie. Natomiast analiza ilościowa SEM/EDS, na podstawie porównania intensywności odpowiednich sygnałów pierwiastków pomiędzy sobą w uzyskanym spektrum, ma na celu uzyskanie informacji o ilościowym składzie próbki¹⁶.

Kolejność rozmieszczenia poszczególnych warstw emalierskich badano przy niewielkim powiększeniu z zastosowaniem detektora SE (elektronów wtórnych). Obserwowane na fotografiach (fot. 4–6) fazy są zróżnicowane na podstawie średniej liczby atomowej pierwiastka bądź pierwiastków wchodzących w ich skład. Obszary ciemniejsze zawierają pierwiastki lżejsze, obszary jaśniejsze pierwiastki o większej liczbie atomowej. Każda widoczna na zdjęciach faza (warstwa emalierska) ma charakterystyczny dla siebie skład chemiczny, a ich grubości mieszczą się w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. Metodyka przyjęta podczas przygotowania emalii powoduje (fot. 4, 6), że niektóre granice międzyfazowe stają się mniej ostre, częściowo „rozmyte”, co może wskazywać na oddziaływanie między składnikami poszczególnych warstw emalierskich. Możliwe jest to w wyniku wymieszania się składników z kolejno zakładanych po so-

¹⁵ S. Swapp, *What is Scanning Electron Microscopy (SEM)*; dostęp w Internecie: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (24.03.2013).

¹⁶ B. Voutou, E.-Ch. Stefanaki, *Electron Microscopy: The Basics, Physics of Advanced Materials Winter School 2008*, s. 1–11; dostęp w Internecie: <http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Giannakopoulos1.pdf> (24.03.2013).

bie warstw emalierskich podczas wypalania emalii. Analiza SEM/EDS wymaga pobrania próbki, zatem trudno tę metodę zaliczyć do grupy metod bezinwazyjnych. W myśl definicji za badania nieniszczące przyjmuje się taką grupę technik, która służy do oceny właściwości obiektu bez powodowania jego trwałych uszkodzeń. Pozwalają one uzyskać odpowiedź co do składu, struktury i rozkładu przestrzennego materiałów, z których obiekt został wykonany. Badanie takie wykonywane jest *in situ*, bez konieczności pobierania próbek. Zapewniając dobór odpowiednich parametrów podczas analizy, osoba wykonująca analizę jest w stanie ograniczyć do minimum oddziaływanie aparatura – materia zabytkowa. W ten sposób obiekt poddany badaniu nie ulega zniszczeniu, tzn. po wykonaniu analizy nie zmienia się jego struktura ani skład chemiczny. Choć warto tutaj wspomnieć, że promieniowanie elektromagnetyczne może doprowadzić do uszkodzenia próbki¹⁷. Najczęściej do badań bezinwazyjnych wykorzystywane są techniki analityczne, bazujące m.in. na promieniowaniu rentgenowskim, w zakresie podczerwieni, fal radiowych i ultradźwiękowych¹⁸.

W analizowanych próbkach techniką SEM/EDS (tab. 2–4) stwierdzono obecność takich pierwiastków, jak: sód, magnez, glin, potas, wapń, ołów, cyna, mangan, żelazo, miedź, złoto czy srebro w różnych konfiguracjach.

Wyznaczając zawartość poszczególnych tlenków i/lub ich wzajemny stosunek, jesteśmy w stanie określić przybliżony czas powstania obiektów. W literaturze można znaleźć szereg korelacji pomiędzy składem warstw emalierskich a okresem ich powstania¹⁹. I tak emalie z XVI wieku charakteryzują się największą wartością stosunku PbO do SnO₂ (maksymalnie nieco ponad 2). Wraz z upływem czasu wartości te ulegają ciągłemu zmniejszaniu (emalie XVIII-wieczne maksymalnie poniżej 1). Uzyskane w ana-

¹⁷ F. Liu, J. Wu, K. Chen and D. Xu, *Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy*, [w:] *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, red. A. Méndez-Vilas i J. Díaz, 2010, s. 1781–1792; digital. PDF format 2010; dostęp w Internecie: <http://www.formatex.info/microscopy4/1781-1792.pdf> (24.03.2013).

¹⁸ J. Gembal, *Metody nieniszczące w badaniach obiektów zabytkowych*, „P.P. Pracownie Konserwacji Zabytków Ośrodek Informacji”, 5/81, s. 1–36; M. Marabelii, J. Mazurek, *Non-destructive testing of historical monuments: actual possibilities and developments*, 3rd European Conference on Nondestructive Testing, Florence 15–18 October 1984.

¹⁹ H. Bronk, S. Röhrs, *op. cit.*, s. 41–48.

lizie ilościowej SEM/EDS wyniki oraz zastosowane powyżej przeliczenia w większości przypadków nie pozwoliły jednak na jednoznaczną i precyzyjną odpowiedź odnośnie do datowania badanych obiektów. Badania ujęte w pracy Bronka i Röhrsa przeprowadzono na powierzchni opracowań emalierskich. Opisywane w tej pracy dotyczą przede wszystkim przełamów, a w przypadku plakietki ze sceną wyrabiania wina warstwa bieli jest powłoką podkładową dla transparentnego błękitu, a więc ze względu na kolejność wypalania musi zawierać mniej topnika i dlatego uzyskana wartość wynosi zaledwie 0,40.

Tabela 2. Skład pierwiastkowy emalii tonda „Hector Troianus” w procentach masowych – analiza techniką SEM/EDS

Nr pomiaru	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Cu	Sn	Pb	Transparentność*, barwa, zawartość dodatku barwiącego**
8386	10,81	45,95	3,77	0,81	1,19	14,27	2,10	2,26	0,85	0,60	–	1,39	bezbarwna
8387	5,26	43,50	5,31	2,03	1,35	20,50	7,36	6,59	4,11	0,29	–	3,71	fiolet, MnO (6,51%)
8388	5,92	48,78	3,17	0,69	1,16	14,30	2,33	1,71	0,68	0,20	7,70	13,36	biel, SnO ₂ (9,78%)
8389	18,37	57,99	1,64	0,38	1,27	4,08	2,11	4,51	0,72	0,73	–	8,19	błękit, CuO (0,91%)

* T – emalia transparentna lub półtransparentna, O – emalia opakowa, ** zawartość poszczególnych tlenków (% masowe) uzyskano, stosując następujące przeliczenie:

$$\% \text{ masowy} = \frac{xM \text{ tlenku}}{yM \text{ oznaczanego pierwiastka}} \cdot \% \text{ masowy oznaczanego pierwiastka}$$

gdzie x oraz y są współczynnikami stechiometrycznymi z reakcji syntezy tlenków.

Tabela 3. Skład pierwiastkowy emalii patery „Zaślubiny Amora i Psyche” w procentach masowych – analiza techniką SEM/EDS

Nr pomiaru	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Sn	Ag	Au	Pb	Transparentność*, barwa, zawartość dodatku barwiącego**
8372	0,35	47,61	4,62	0,87	1,95	16,31	1,68	0,90	0,48	–	11,66	–	–	13,56	o ₀ biel, SnO ₂ (14,80%)
8373	6,87	37,81	0,58	–	0,97	2,55	0,62	1,08	–	–	2,76	0,29	46,48	–	złocenie
8374	1,43	38,66	4,46	1,98	5,31	21,95	8,48	6,10	4,05	0,89	–	–	3,31	3,39	o _T brąz, MnO/Fe ₂ O ₃ (6,41%/1,02%)
8375	1,44	40,57	3,99	1,48	4,23	19,93	5,81	3,99	2,10	0,61	–	–	4,20	11,65	o _T brąz, MnO/Fe ₂ O ₃ (3,32%/0,70%)
8376	7,14	45,85	2,68	–	3,45	8,54	1,48	0,98	0,47	–	4,37	0,17	17,05	7,82	złocenie

* _T – emalia transparentna lub półtransparentna, _o – emalia opakowa, ** zawartość poszczególnych tlenków (% masowe) uzyskano, stosując następujące przeliczenie:

$$\% \text{ masowy} = \frac{xM \text{ tlenku}}{yM \text{ oznaczanego pierwiastka}} \cdot \% \text{ masowy oznaczanego pierwiastka}$$

gdzie x oraz y są współczynnikami stechiometrycznymi z reakcji syntezy tlenków.

Tabela 4. Skład pierwiastkowy emalii plakiety ze sceną wyrabiania wina w procentach masowych – analiza techniką SEM/EDS

Nr pomiaru	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Sn	Pb	Transparentność*, barwa, zawartość dodatku barwiącego**
8382	9,92	52,19	1,28	0,93	2,33	20,94	2,85	4,75	0,41	0,43	1,93	–	2,04	o _T biłękit, CuO (2,42%)
8383	6,15	52,29	1,33	0,46	1,98	12,80	1,96	1,00	0,25	0,23	0,52	10,78	10,25	o ₀ biel, SnO ₂ (13,69%)
8384	13,08	48,89	2,65	1,16	3,81	14,78	5,02	4,03	3,30	0,93	0,44	–	1,91	o _T brąz, MnO/Fe ₂ O ₃ (5,22%/1,06%)

Nr pomiaru	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Sn	Pb	Transparentność*, barwa, zawartość dodatku barwiącego**
8385	15,50	45,29	1,99	1,00	3,20	11,56	3,08	3,70	1,04	0,40	1,27	–	11,96	brąz, CuO/MnO (1,59%/1,65%)

* _T – emalia transparentna lub półtransparentna, _O – emalia opakowa, ** zawartość poszczególnych tlenków (% masowe) uzyskano, stosując następujące przeliczenie:

$$\% \text{ masowy} = \frac{xM \text{ tlenku}}{yM \text{ oznaczanego pierwiastka}} \cdot \% \text{ masowy oznaczanego pierwiastka}$$

gdzie x oraz y są współczynnikami stechiometrycznymi z reakcji syntezy tlenków.

Tabela 5. Stosunek PbO/SnO₂ w białych, opakowych warstwach emalierskich

Obiekt	PbO % masowe	SnO ₂ % masowe	PbO/SnO ₂
Plakietka „Hector Troianus” (Spectrum 8388)	7,20	9,78	0,74
Patery „Zaślubiny Amora i Psyche” (Spectrum 8327)	7,30	14,80	0,50
Patery „Zaślubiny Amora i Psyche” (Spectrum 8327)	4,21	5,55	0,76
Plakietka ze sceną wyrabiania wina (Spectrum 8383)	5,52	13,69	0,40

Na podstawie składu brązowej warstwy emalierskiej patery „Zaślubiny Amora i Psyche” można w przybliżeniu określić czas jej powstania. Typowa powłoka pochodząca z okresu 1550–1600 w swoim składzie zawiera maksymalnie do 10% MnO₂ i 2% Fe₂O₃²⁰. Wartości z tabeli 1 wyżej wymienionych tlenków mieszczą się w tym przedziale, co może potwierdzać XVI-wieczne pochodzenie patery. W tym przypadku analiza przeprowadzona została, jak w badaniach Bronka i Röhrsa, na warstwie powierzchniowej, a uzyskane wyniki są powtarzalne.

Warstwy emalii w próbkach poddanych analizie SEM/EDS charakteryzowały się zmienną zawartością węgla, który może stanowić pozostałość

²⁰ H. Bronk, S. Röhrs, op. cit., s. 46.

– produkt spalania – węglanów wapnia, sodu czy potasu lub organicznych składników szkliwa emalierskiego i spoiwa złota proszkowego. Prawdopodobnie w postaci CO₂ uwięziony jest w szkliwie.

Emalia jest stopem szkła zmodyfikowanego w wyniku dodatku topników i barwiących związków metali. Dobór stosunku ilościowego tych składników nadaje jej właściwości pozwalające na pokrywanie podłoża metalowego. Oznaczone pierwiastki w analizowanych próbkach stanowią nie tylko bazę spoiwa mineralnego stosowanego do wyrobu emalii bądź składnik topnika, ale również są dodatkami powodującymi uzyskanie w gotowym wyrobie emalierskim konkretnych właściwości mechanicznych i/lub fizykochemicznych.

2.3. Technika emalierska

Emalie z kolekcji wilanowskiej prezentują różne warianty techniki wykonania emalii limuzyjskiej, dlatego zostanie ona omówiona z podziałem na grupy obiektów prezentujących te same cechy.

2.3.1. Para talerzy „Narcyz” i „Echo”

Korpus ukształtowano z blachy miedzianej o grubości 0,19–0,46 mm. Brzeg wywinięto w stronę rewersu, tworząc w ten sposób przegródkę dla zakładanej emalii. Dekoracja malarska powstawała wieloetapowo i jednocześnie obustronnie. Najpierw na całość zakładano warstwę podkładową wysokotopliwą, transparentną i prawie bezbarwną. Proszki emalii o różnej granulacji mieszano i zarabiano wodą do uzyskania pasty, którą zakładano szpatułką, a następnie wypalano. Na rewers dodawano do niej kilka kropel gumy roślinnej dla zwiększenia przyczepności. Potem wykonywano rysunek barwy prawie czarnej wykorzystany do budowania cienia. Kolejną warstwą była powłoka emalii transparentnej w kolorze bursztynowym. Stanowiła ona tło opracowania malarskiego w technice *en grisaille*, wykonane białą emalią o charakterystycznym, widocznym gołym okiem uziarnieniu. Ten typ emalii, dawniej określany terminem *blanc de Limoges*, pozwalał na uzyskanie miękkiego modelunku światłocieniowego. Przez zwiększenie

grubości warstwy bieli dochodzono do najwyższych światel. Tę część opracowania wykonywano pędzlem. Natomiast ostrość rysunku wydobywano przez wybranie białej emalii igłą (technika *enlevage à l'aiguille*). Dodatkowym walorem opracowania było złocenie, które wykonano złotem proszkowym z dodatkiem emalii. Warstwę wypalano. Pozłożono dekoracyjne detale, np. ubioru, inskrypcje na awersie oraz ornamenty na kołnierzu.

2.3.2. Patery: „Zaślubiny Amora i Psyche” i „Sąd Parysa”

Tylko kilka elementów techniki wykonania odróżnia te patery od opisywanych talerzy. Przelamy emalii w miejscach uszkodzeń mechanicznych wskazują, że prawdopodobnie tylko jedną warstwę założono, aby wykonać dominującą barwę tła. Jest ona transparentna o barwie głębokiego brązu (MnO/Fe_2O_3). Tylko w głównej scenie patery „Zaślubiny Amora i Psyche” zastosowano złoto w tle. We wnętrzu pokrywy wykonano ornamenty z folii srebrnej. *Blanc de Limoges* zakładany jest w niektórych partiach tak impastowo, że powstaje swoisty rodzaj reliefu (np. portrety we wnętrzu pokrywy).

2.3.3. Patera ze sceną bitewną i plakieta „Caritas”

Technika wykonania tych dwóch obiektów pokrywa się z opisywanymi wcześniej paterami. Dodany jest tylko jeden element. W karnacjach pojawia się tonowanie czerwienią żelazową. Zakładano ją po zarobieniu wodą. Taki zabieg stosowano dla wyróżnienia karnacji kobiet, dzieci, w scenach bitewnych oraz na maskach i postaciach alegorycznych. Nie był łatwy do wykonania jako ostatni etap opracowania malarskiego ze względu na bardzo wysoką temperaturę topnienia tego pigmentu. Temperaturę tak dobierano, aby pozwolić, by ziarna pigmentu połączyły się z powierzchnią szkliwa²¹. Podobnie jak tworzą światłocieniowy modelunek, posługując się opakową bielą, wykonywano go proszkiem złota z dodatkiem szkliwa.

²¹ Speel 2002, s. 33.

2.3.4. Plakiety z cyklu „Dziewięciu bohaterów”, ze sceną wyrabiania wina, solniczka

Cechą wyróżniającą te wytwory jest wzbogacenie dekoracji malarskiej o barwy. Na wymodelowane światłocieniowo białą opakową opracowanie nanoszono transparentne, barwne emalie. Na uwagę zasługuje zastosowany w przypadku solniczki inny sposób wykonywania karnacji, który pojawił się już w XVI wieku jako alternatywa stosowania czerwieni żelazowej. Tu tonowano ją barwną emalią.

2.3.5. Czarki „św. Anna” oraz „Caritas”

Te dwa zabytki z warsztatu rodziny Laudin z poł. XVII w. bazują na doświadczeniach XVI-wiecznych i wykazują całą gamę różnych zabiegów technicznych. Oprócz partii wykonanych w technice *en grisaille* na granatowym tle, zakładania transparentnych barwnych emalii na biel opakową i złocień, mamy barwne opracowania na białym tle oraz *paillons* (termin francuski, nie ma odpowiednika w języku angielskim i polskim, w tłumaczeniu *pallion* to blaszka). Ta technika polega na zakładaniu na emalię podkładową folii srebrnej lub złotej i pokrywaniu jej transparentną barwną warstwą malarską tak, jakby chciano uzyskać efekt kameryzacji. W wykonywaniu *paillons* na czarce z przedstawieniem św. Anny posłużono się płatkami srebra i emaliami w kolorze zieleni, różu oraz błękitu. Rodzaje szkliv używanych do wykonywania tego typu dekoracji podano w tabeli 1.

Opracowanie malarskie wykonane *blanc de Limoges* mogło wymagać szczególnych zabiegów, dlatego twórcy mogli dodawać do emalii olejek spikowy (łac. *Oleum Spicae*, fr. *Essence d'Aspic*) otrzymywany z lawendy spiki (*Lavandula latifolia*). Ta modyfikacja stabilizowała warstwę w trakcie wypalania²².

²² Speel 2008, s. 33.

Niezależnie od tego, czy obie strony plakiety miały mieć charakter dekoracyjny, to miedziane podłoże dwustronnie pokrywano emalią. Natomiast korpusy naczyń emaliowano w całości. Takie postępowanie ma uzasadnienie techniczne i było jednym z osiągnięć emalierstwa limuzyjskiego XVI wieku. W ten sposób eliminowano powstawanie deformacji miedzianego podłoża i spękań polewy emalierskiej podczas wypalania oraz stygnięcia. Kontremalię, czyli powłokę o znaczeniu technicznym, zakładano w pierwszym etapie, równocześnie z warstwą podkładową awersu. Mogła być transparentna i bezbarwna, jak w przypadku plakiety z cyklu „Dziewięciu bohaterów”, lub mieć barwę tła dekoracyjnego opracowania – plakieta ze sceną wyrabiania wina, wnętrza stóp patery i solniczki.

2.4. Metalowe aplikacje

Niekiedy funkcja naczynia wymagała wykonania uchwytów ułatwiających użytkowanie naczynia, jak w przypadku pokrywy patery „Zaślubiny Amora i Psyche”.

Analizę składu pierwiastkowego materiałów wychodzących w skład uchwytu pokrywy patery wykonano metodą spektroskopii rentgenowskiej analizatorem XRF serii Delta DS-2000 Innov-X System. Jest to metoda z grupy technik bezinwazyjnych. Wykonanie analizy ilościowej powyższą metodą oraz interpretacja uzyskanych wyników nie stanowi dużej wartości merytorycznej ze względu na procesy korozyjne (np. w tym przypadku odcynkowanie powierzchni) lub/i zastosowaną obróbkę metali. Natomiast ustalenie składu pierwiastkowego – analiza jakościowa – pozwoliło na prawidłową klasyfikację stopu. Do wykonania uchwytu użyto stopu mosiężnego wysokomiedziowego (układ jednofazowy α), na co wskazują dominujące zawartości miedzi i cynku. Pozostałe wykryte pierwiastki w postaci ołowiu i cyny są dodatkami stopowymi, które mają za zadanie nadanie odpowiednich właściwości. Pallad, srebro, nikiel, żelazo oraz antymon w śladowych ilościach pochodzą najprawdopodobniej z rud metali użytych w procesach wytopiania, a które nie zostały usunięte w trakcie rafinacji. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.

Tabela 5. Analiza stopowa uchwytu pokrywy patery

MIEJSCE WYKONANIA ANALIZY	ZŁOCENIA		SKŁADOWE STOPU METALU					NAWARSTWIENIA
	Au	Hg	Cu	Zn	Pb	Sn	Pozostałe	
Ozdobna podkładka wewnętrzna								
Awers	33,40	3,30	25,48	5,91	0,60	0,67	Fe, Pd	Al, P, S, Si
Rewers	–	–	76,43	17,55	2,23	1,10	Fe, Ni	P, Si
Ozdobna podkładka zewnętrzna								
Awers	15,28	1,65	43,55	9,50	0,70	0,66	Fe	Al, P, Si
Rewers	–	–	80,38	3,22	1,96	0,39	Sb, Ag, Ni, Fe	P, Si

Analiza udowodniła, że stop mosiężny pokryty na awersach złoceniami amalgamatowymi, na co wskazuje obecność rtęci (tab. 5). Różnice w procentowej ilości złota i adekwatnie rtęci wskazują, że warstwa złocień jest w różnym stopniu zachowana (przetarta).

Uzyskane wyniki z analiz bezinwazyjnych i niszczących dostarczyły przydatnych informacji o technice wykonania emalii limuzyjskich. Ustalono stratygrafię i skład pierwiastkowy poszczególnych barwnych warstw emalierskich, stosując technikę SEM/EDS oraz skład stopu metalowych aplikacji patery i warstwy złocień – XRF. Ich przeprowadzenie było ułatwione ze względu na prowadzone równocześnie prace konserwatorskie. Wysoka wartość artystyczna emalierstwa limuzyjskiego została osiągnięta przy wysokim zaawansowaniu technicznym. Dobór podłoża, składu emalii, różnych technik i wreszcie temperatury wypalania dla kolejnych warstw obrazuje, jak proces tworzenia był złożony, przemyślany i budowany na doświadczeniu.

Summary

Limoge enamels in the collection of Place Wilanów Museum – use of analytical methods in the examination of the technique

Enamel is a glass alloy modified by the addition of flux and coloring metal compounds. The ratio of these components is suitable for its properties to coating the metal base. Labeled elements in the analyzed samples are not only the basis of mineral filler used in the manufacture of enamel or flux component, but they also helps to obtain specific mechanical and/or physicochemical properties. There are several methods decorating items in this technique. Among them special attention

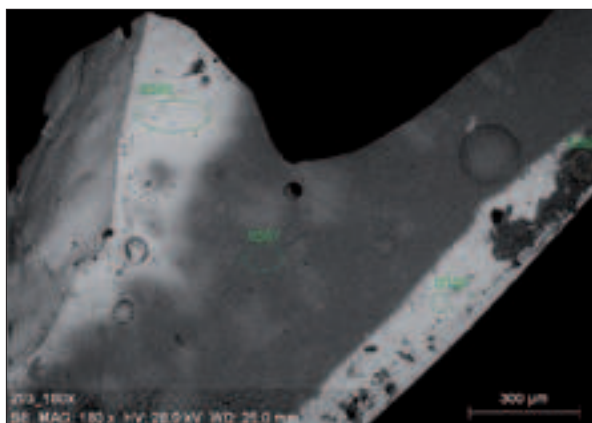
due to artistic and technical aspect are enamels from Limoges, which were initiated by enamellers from Limoges. The new technique was an opportunity to naturalistic rendering of the world. Dishes were being coated with images about functional features. Copper base in this technique is covered with the monochromatic, dark enamel. It constituted the background of the picturesque in the technique *en grisaille*, made with characteristic white gloss paint (*blanc de Limoges*) applied with a brush and the removed by a needle. In the XIX-th century, the fashion for renaissance enamels from Limoges returned. Many collections was created in this time for example August's Poniatowski, later it was called as Wilanów collections.

XVI and XVII eternal enamels from Limoges have been subjected to instrumental analysis with the application of scanning electron microscopy and the X-ray fluorescence. This set belongs to the collection of the Museum-Palace in Wilanów. The results of stratigraphy and composition of individual colourful enamel layers provided valuable information about the technique of implementation of historical objects, essential while performing conservation works.

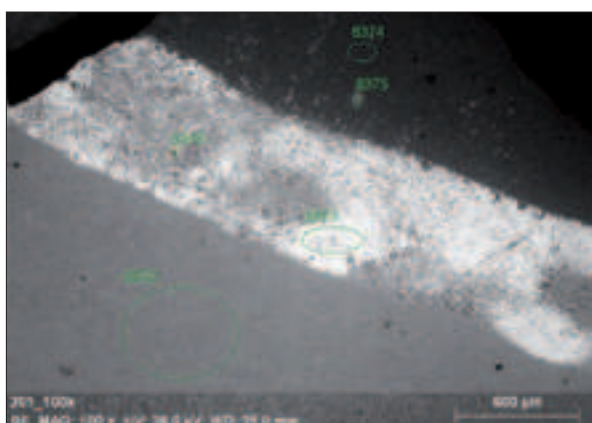
[300]



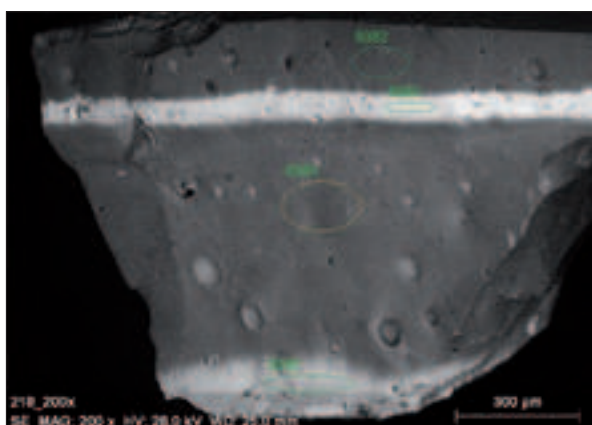
Fot. 1–3. Sposoby przygotowywania korpusów – połączenie czary z trzonem zakładkami i klamrami (patera „Zaślubiny Amora i Psyche”), wywiniecie (talerz „Echo”) i ząbkowanie brzegów (patera ze sceną bitewną) (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



Il. 4. Stratygrafia emalii (tondo „Hector Trojanus”), obrazowanie SE (fot. Grzegorz Trykowski)

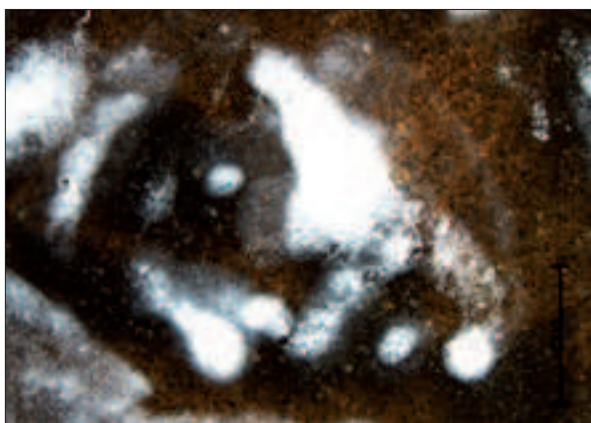


Il. 5. Powierzchnia emalii (patera „Zaślubiny Amora i Psyche”), obrazowanie SE (fot. Grzegorz Trykowski)

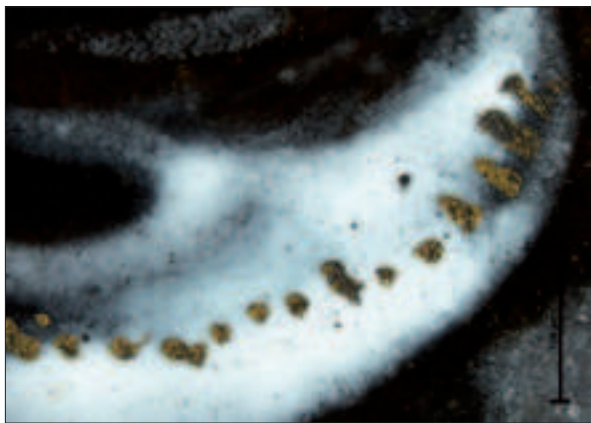


Il. 6. Stratygrafia emalii (plakietka ze sceną wyrabiania wina), obrazowanie SE (fot. Grzegorz Trykowski)

[302]



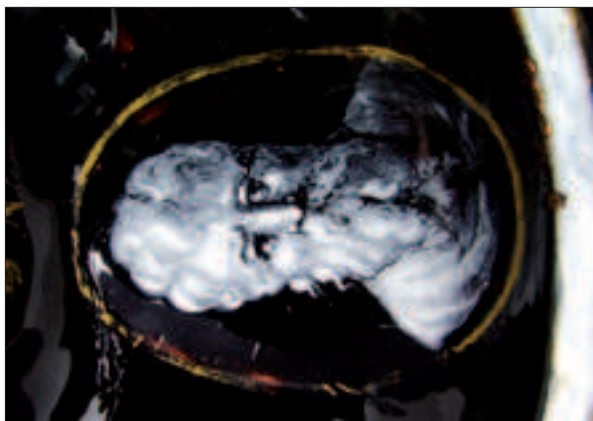
Il. 7–8. Talerz „Echo”, charakterystyczne cechy techniki wykonania: wielowarstwowe opracowanie monochromatyczne (en grisaille), blanc de Limoges, złocenia wykonane złotem proszkowym (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



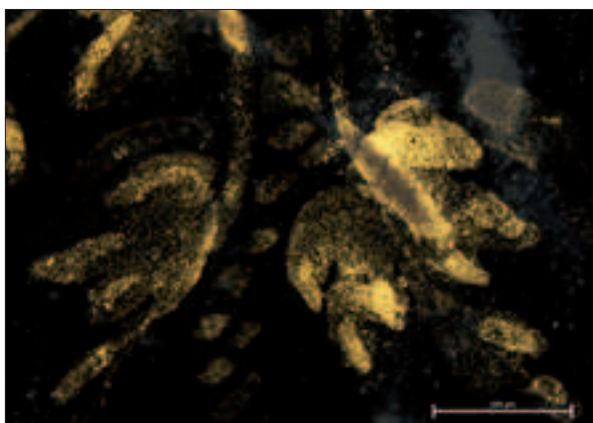
Il. 9–10. Talerz „Echo”, charakterystyczne cechy techniki wykonania: wielowarstwowe opracowanie monochromatyczne (en grisaille), blanc de Limoges, złocenia wykonane złotem proszkowym (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



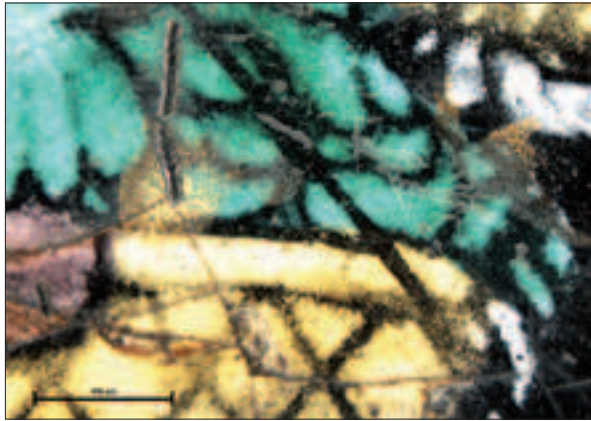
Il. 11. Patera „Zaślubiny Amora i Psyche”, charakterystyczne elementy techniki wykonania – srebrzenia, biel opakowa zakładana impastowo pędzlem i wybierana igłą (enlevage à l'aiguille) (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



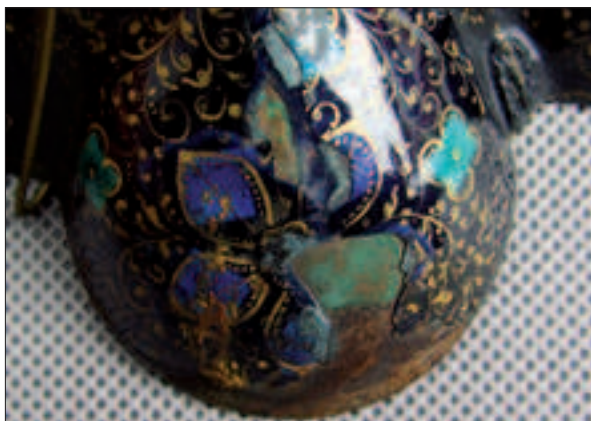
Il. 12. Patera „Zaślubiny Amora i Psyche”, charakterystyczne elementy techniki wykonania – srebrzenia, biel opakowa zakładana impastowo pędzlem i wybierana igłą (enlevage à l'aiguille) (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



Il. 13–14 Plakieta „Caritas”, charakterystyczne elementy techniki wykonania – tonowanie czerwinią żelazową, światłocieniowe złocenia (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)

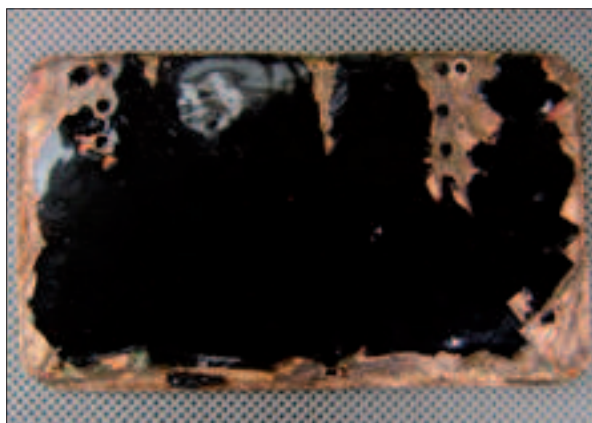
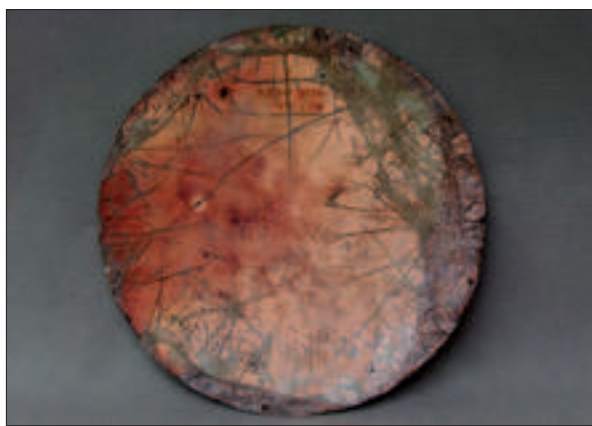


Il. 15–16 Charakterystyczne elementy techniki wykonania: plakieta ze sceną wyrobienia wina – zakładanie barwnych emalii transparentnych na biel opakową, solniczka – wyróżnienie karnacji barwną emalią (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)



Il. 17. Czarka „św. Anna”, paillons (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)

[306]



Il. 18–19. Kontremalie tonda „Hector Troianus” i plakiety ze sceną wyrobienia wina (fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk)