

Adam i Ewa Lucasa Cranacha starszego z Muzeum Narodowego w Warszawie Nowe badania technologiczne

MUZEUM NARODOWE W WARSZAWIE

Aleksandra Janiszewska-Cardone

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0009-5191-5618](https://orcid.org/0009-0009-5191-5618)

Justyna Kwiatkowska

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0000-8318-4164](https://orcid.org/0009-0000-8318-4164)

Elżbieta Pilecka-Pietrusińska

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-5994-9179](https://orcid.org/0000-0002-5994-9179)

Magdalena Wróbel-Szypuła

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0004-1945-3496](https://orcid.org/0009-0004-1945-3496)

UNIwersytet Warszawski

Tomasz Gierczak

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0001-5489-3746](https://orcid.org/0000-0001-5489-3746)

Olga Syta

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0006-0297-2593](https://orcid.org/0009-0006-0297-2593)

Barbara Wagner

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-5398-6438](https://orcid.org/0000-0002-5398-6438)

Bartłomiej Witkowski

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-9483-4692](https://orcid.org/0000-0002-9483-4692)

ABSTRAKT

W artykule przedstawione zostały wyniki najnowszych badań technologicznych obrazu *Adam i Ewa* autorstwa Lucasa Cranacha starszego z kolekcji Muzeum Narodowego w Warszawie. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem nieniszczących lub mikroinwazyjnych metod fizykochemicznych. Obraz był analizowany w promieniowaniu analitycznym w zakresach fal ultrafioletowych (UV), widzialnych (VIS), podczerwonych (IR) oraz rentgenowskich (RTG, CT). Do badań składu warstw malarskich zastosowano spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej (XRF), odbiciową spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz spektroskopię w podczerwieni metodą odbiciową z transformacją Fouriera z kryształem ATR (FTIR-ATR), chromatografię gazową połączoną ze spektrometrią mas (GC/MS) oraz chromatografię cieczową połączoną ze spektrometrią mas (LC/MS), mikroskopię Ramana, a także analizę mikrochemiczną i stratygraficzną. Badania pozwoliły na bardzo szczegółowe określenie techniki malarskiej obrazu i porównanie jej z innymi dziełami Lucasa Cranacha starszego. Dały one również podstawę do pogłębianej argumentacji w zakresie datowania obrazu.

SŁOWA KLUCZOWE

Lucas Cranach starszy, nowożytnie malarstwo niemieckie, badania technologiczne dzieł sztuki, badania fizykochemiczne dzieł sztuki, Adam i Ewa, Muzeum Narodowe w Warszawie, spektroskopia (XRF, FTIR, FTIR-ATR), chromatografia (GC/MS, LC/MS), mikroskopia Ramana, metody nieniszczące

Adam i Ewa Lucasa Cranacha starszego z Muzeum Narodowego w Warszawie Nowe badania technologiczne

MUZEUM NARODOWE W WARSZAWIE

Aleksandra Janiszewska-Cardone

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0009-5191-5618](https://orcid.org/0009-0009-5191-5618)

Justyna Kwiatkowska

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0000-8318-4164](https://orcid.org/0009-0000-8318-4164)

Elżbieta Pilecka-Pietrusińska

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-5994-9179](https://orcid.org/0000-0002-5994-9179)

Magdalena Wróbel-Szypuła

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0004-1945-3496](https://orcid.org/0009-0004-1945-3496)

UNIwersytet Warszawski

Tomasz Gierczak

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0001-5489-3746](https://orcid.org/0000-0001-5489-3746)

Olga Syta

[HTTPS://ORCID.ORG/0009-0006-0297-2593](https://orcid.org/0009-0006-0297-2593)

Barbara Wagner

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-5398-6438](https://orcid.org/0000-0002-5398-6438)

Bartłomiej Witkowski

[HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-9483-4692](https://orcid.org/0000-0002-9483-4692)

Przechowywany w Muzeum Narodowym w Warszawie obraz Lucasa Cranacha starszego *Adam i Ewa*¹ powstał we wczesnym okresie działalności mistrza na dworze elektorów saskich w Wittenberdze (il. 1). W 1505 roku artysta został nadwornym malarzem Fryderyka III Mądrego i pozostał nim w służbie jego następców Jana Stałego i Jana Fryderyka I aż do końca życia (zm. 1553).

Obraz ukazuje Adama i Ewę stojących po bokach drzewa poznania dobra i zła. Pierwsi rodzice są tuż przed popełnieniem grzechu pierworodnego, Ewa podnosi do ust jabłko, Adam ma wzrok skierowany ku górze, być może obserwuje węża pełzającego po pniu. Postaci umieszczone są na jednolitym ciemnym tle, z którym kontrastują ich jasne nagie ciała.

Badacze różnie interpretują botaniczny rodzaj drzewa, które Cranach umieścił w centrum kompozycji. Rozpoznawano w nim dąb (*Quercus robur* L.)², nawiązujący do pragermańskiej kniei, opisywanej przez Tacyta i Juliusza Cezara (*Silva Hercyniana* – Las Hercyński) oraz wczesnorenesansowych humanistów niemieckich³.

Botanik Artur Zagajewski zauważa jednak, że budowa pnia, rodzaj i kształt listowia są charakterystyczne dla figowca pospolitego (*Ficus carica* L.)⁴. Byłoby to zgodne z przekazem biblijnym, w którym to gałązki figowe miały okrywać nagość Pierwszych rodziców⁵. Przyrodzenie Adama na obrazie osłania więc liść figowca, natomiast łono Ewy zakrywa gałązka jabłoni, której owoc trzyma ona w ręce. Odmiana jabłka została rozpoznana przez Zagajewskiego jako alant (alan, alantówka, *Malus domestica Alant*), podgatunek popularny w XVI wieku na obszarze Niemiec i Szwajcarii⁶. Fakt, że artysta przedstawił zakazany owoc jako jabłko (a nie figę, jak wynikałoby z gatunku przedstawionego drzewa), pokazuje, że skontaminował on tu – mniej lub bardziej świadomie – rozmaite tradycje przedstawiania drzewa i owocu rajskiego. *Fructus paradisi* (*paradiseus*) najpowszechniej ukazywano pod postacią jabłka, rodzaju owocu najbardziej w Europie zwyczajnego. W wielu wizerunkach Marii z Dzieciątkiem albo statuetkach nagiego Dzieciątka, w których trzyma ono owoc lub się nim bawi, czyniono nim



il. 1 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie
(stan po konserwacji)
fot. Małgorzata Kwiatkowska

jednak także figę lub granat – owoce Południa, egzotyczne na północy Europy. Rzadziej jabłko zastępowała w tych przedstawieniach również gruszka. Pod względem botaniczno-pomologicznym zatem ikonografia scen Upadku pierwszych rodziców, wizerunków Madonn z Dzieciątkiem czy pojedynczych figur małego Jezusa nie była skodyfikowana. Artysta miał znaczną swobodę wyboru motywu botanicznego. Wygląda na to, że dokonany przez Cranacha

dobór gatunków owocu i drzewa był nieprzypadkowy. Łączył w sobie pomologiczną florę Italii i Germanii, naturę śródziemnomorską i hiperborejską, tak jak sztuka Cranacha silnie inspirowała się wzorcami włoskimi, łączyła formułę włoskiej antykizacji z tradycją niemiecką. Natura i Sztuka w koncepcji artysty wiązałyby zatem w całość to, co z Południa, z tym, co z Północy. Trudno już orzec, czy w intencji autora miało to oznaczać powszechność grzechu

pierworodnego, obejmującego całą ludzkość. Nie wiemy bowiem, czy ta osobliwość botaniczna (drzewo figowe z owocem jabłoni) była dostrzegana przez ówczesnych odbiorców. Jeśli jednak tak było, to widz skazany byłby na rozpoznanie sytuacji dość absurdalnej dla przedstawienia Adama i Ewy: musiałby uznać, że drzewo poznania dobra i zła znajduje się poza kadrem sceny. I że to z niego Ewa zerwała jabłko wraz z gałązką, na której wisiało, a której liście teraz zakrywają jej nagość. Drzewo zaś widoczne na obrazie jest jakimś innym, bliżej nierozpoznanym drzewem z ogrodu Edenu. Może więc Cranach rzeczywiście miał na myśli zestawienie dwóch światów sztuki i natury – włoskiego (i antycznego) z rodzimym.

Po temat Pierwszych rodziców Cranach sięgał kilkakrotnie w początkach swej kariery, kiedy to jego pracownia mieściła się na zamku w Wittenberdze (1505 – ok. 1512–1515), a następnie powrócił do niego w latach dwudziestych. Przyjmuje się, że z warsztatu Cranacha wyszło ponad 50 takich przedstawień (zarówno wersji autorskich, jak i wariantów warsztatowych). Temat nagości Adama i Ewy, modny i szczególnie atrakcyjny ze względu na erotyczny wymiar przedstawienia, został przez Cranacha rozwinięty najpierw w bardziej wyrafinowanym, swobodnym obyczajowo środowisku dworskim. Malował dla księcia elektora i członków jego otoczenia, w tym związanych z nim renesansowych humanistów. W późniejszym okresie, kiedy artysta prowadził warsztat tworzący także na potrzeby wolnego rynku, głównie dla klienteli mieszczańskiej, produkcja obrazów nastawiona była na powielanie popularnych tematów, wśród nich także Pierwszych rodziców. Malarz nie tyle jednak kopiował wcześniejsze, „dworskie” kompozycje, ile raczej modyfikował je w kierunku przedstawień bardziej narracyjnych, z silniejszym poruszeniem obojga bohaterów, umieszczanych wśród wielu akcesoriów (*Beiwerk*) i postaci zwierząt (jeleni, wiewiórek itd.), nadających wizerunkom charakter sceny rodzajowej.

Badacze byli i są zgodni co do tego, że obraz warszawski powstał właśnie we wczesnym, dworskim okresie działalności Cranacha; przedział wskazywanych przez nich datowań mieści się między 1507 a 1512 rokiem⁷. Różnili się oni natomiast w kwestii miejsca

dzieła w chronologii poszczególnych wizerunków Adama i Ewy z tego okresu. Najbliższe omawianej kompozycji są: para tablic w Besançon (najwcześniejsza, datowana obecnie na ok. 1508–1510)⁸, tablica w Alte Pinakothek w Monachium (ok. 1510–1519)⁹ oraz dzieło w Würzburgu (ok. 1513–1515)¹⁰. Friedländer i Rosenberg datowali warszawski obraz na ok. 1512, uznając go za powstały po monachijskim, szacowanym przez nich na lata ok. 1510–1512¹¹. W świetle najnowszych ustaleń dzieło z Alte Pinakothek powstało jednak w drugim dziesięcioleciu XVI wieku, zapewne jako para skrzydeł tryptyku, wtórnie złączonych w jedną tablicę¹². Wcześniejsze powstanie wersji warszawskiej – ok. 1510 roku – wskazywane już przez Wolfganga Schadego¹³, a ostatnio przez Gunnara Heydenreicha¹⁴, znajduje potwierdzenie w prezentowanych tu badaniach. Przy takim datowaniu obraz jest najwcześniejszym Cranachowskim przedstawieniem Adama i Ewy ujętym w obrębie jednej kompozycji malarskiej, tj. na jednej tablicy.

W obrazie z MNW czytelna jest przede wszystkim inspiracja twórczością Albrechta Dürera, z którym Lucas Cranach starszy wielokrotnie rywalizował. Punktem wyjścia do ukazania Pierwszych rodziców były miedzioryt Dürera z 1504 roku oraz para jego obrazów z 1507 roku, obecnie w Prado (il. 2, 3)¹⁵. W rycinie Dürer przedstawił Adama i Ewę na tle ciemnego lasu jako idealnych pierwszych ludzi, ujętych w formule *all'antica*. Ich nagie ciała, wzorowane na słynnych grecko-rzymskich rzeźbach *Wenus Medycejskiej* i *Apolla Belwederskiego*, ustawione zostały w kontrapoście tak, by uwidocznić układ mięśni rysujących się pod powierzchnią skóry. Dürer dał tu wyraz swojej fascynacji zarówno sztuką antyku, jak i potrzebie znalezienia systemu proporcji, który pozwoliłby na ukazanie idealnej postaci ludzkiej. W tym celu wykonywał niezliczone szkice z natury, z naukowym zacięciem analizując budowę ciał. Na rycinie Adam i Ewa zostali przedstawieni na chwilę przed upadkiem, Ewa wręcza Adamowi jabłko, przy współudziale węża. Nagość Pierwszych rodziców osłonięta jest liściem gałązki jarzębiny (u Adama) oraz liściem przypominającym figowca, choć na gałązce z owocem jabłoni (u Ewy). Towarzyszą im zwierzęta symbolizujące cztery temperamenty,



il. 2 Albrecht Dürer, *Adam i Ewa*, 1504, miedzioryt, Rijksmuseum, Amsterdam
fot. domena publiczna



il. 3 Albrecht Dürer, para obrazów *Adam i Ewa*, 1507, Prado, Madryt
fot. © Museo Nacional del Prado

od których oni byli jeszcze wolni: kot – temperament choleryczny, królik – sangwiniczny, wół – flegmatyczny, jeleń – melancholiczny. W parze obrazów Dürera z Prado Adam i Ewa umieszczeni są na jednolitym ciemnym tle, z którym kontrastują ich jasne ciała. Obydwójce przedstawieni są jako akty, z nagością osłoniętą przez listowie – tym razem jabłoni. Wpływ madryckiego obrazu Dürera na kompozycję Cranacha widoczny jest zwłaszcza w pozie Adama – ułożeniu prawej ręki blisko uda, z rozpostartą dłońią oraz w swobodnym ułożeniu prawej nogi delikatnie dotykającej ziemi. Cranach pieczołowicie odtworzył wzory anatomiczne z prac Dürera, w tym muskulaturę ciał, ale wysmuklił proporcje postaci i uwspółcześnił ich rysy – Adam ma kędzierzawą brodę i fryzurę podobną do tych, które znamy z ówczesnych portretów. Ciała kształtowane są miękkim światłocieniem, łagodnie kontrastującym z czernią tła.

Nowe badania

W 2018 roku zespół Laboratorium MNW (ob. Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów) (dr Magdalena Wróbel-Szypuła, Justyna Kwiatkowska, dr Elżbieta Pilecka-Pietrusińska) podjął badania w celu wielokierunkowego rozpoznania struktury i techniki malarskiej obrazu *Adam i Ewa*, jako przyczynku do badań nad działalnością Lucasa Cranacha starszego i jego warsztatu. Okazją ku temu była kompleksowa konserwacja obrazu¹⁶. Wielokrotnie nakładane wtórne warstwy werniksów, bardzo pociemniałych, oraz lokalne retusze fałszowały odbiór dzieła i powodowały, że szczegóły kompozycji pozostawały słabo czytelne (il. 4). Usunięcie werniksów i retuszy odsłoniło dawną urodę obrazu, wraz z jego precyzyjnie malowanymi detalami¹⁷.

Metodyka badań

W latach dziewięćdziesiątych zeszłego wieku obraz był badany na potrzeby katalogu zbiorów¹⁸. W niniejszym opracowaniu uwzględniono wyniki tych analiz, a dzięki temu, że obecnie można było użyć wysokospecjalistycznych metod instrumentalnych zostały one skorygowane, rozszerzone i pogłębione¹⁹.

W nowych kompleksowych badaniach obrazu zostały wykorzystane nowoczesne metody nieinwazyjne lub mikroinwazyjne, pozwalające na pobranie bardzo małych próbek z warstw malarskich. W pierwszej kolejności obraz poddano obserwacji w promieniowaniu analitycznym w zakresie fal ultrafioletowych (UV), podczerwonych (IR)²⁰ i rentgenowskich (RTG), także z wykorzystaniem tomografii komputerowej (CT)²¹ (il. 4–7). Powierzchnię obrazu analizowano również w świetle widzialnym, z zastosowaniem mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ 800 o mocy powiększenia do 60 razy. Do badania składu warstw

technologicznych zostały użyte nieinwazyjne metody spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF)²² oraz odbiciowej spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)²³.

Pełne rozpoznanie technologii wymagało jednak pobrania próbek warstw z obrazu, których liczba, dzięki tak szerokiemu zastosowaniu metod nieinwazyjnych, mogła być zredukowana do zaledwie kilku. Przy czym materiał nie był pobierany z partii karnacji Adama i Ewy, a jedynie z tła (na obrzeżach obrazu), z zieleni listowia oraz z partii ziemi. Próbkę posłużyła do wykonania stratygrafii i badań mikrochemicznych²⁴, badań z zastosowaniem mikroskopu Ramana²⁵, a także chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC/MS) oraz chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas (LC/MS)²⁶. Dla wybranych substancji została zastosowana analiza mikrochemiczna oraz spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem metody osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (FTIR-ATR)²⁷.

il. 4 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, fotografia w promieniowaniu ultrafioletowym 300–400nm – widoczny jest woal o niebieskiej fluorescencji wskazujący na żywicę syntetyczną pokrywającą lico oraz drobne retusze, pochodzące z co najmniej dwóch okresów konserwacji: starsze retusze – w postaci czarnych plam i nowsze retusze – w postaci ciemnoszarych plam; widoczne są też ubytki i zadrapania powierzchni
fot. Anna Lewandowska, Piotr Lisowski





Zastosowane w warstwach malarskich pigmenty określono na podstawie wyników badań spektrometrycznych wykonanych metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), mikroskopii Ramana (z wykorzystaniem próbek stratygraficznych), spektroskopii w podczerwieni metodą odbiciową z transformacją Fouriera z kryształem ATR (FTIR-ATR) i analizy mikrochemicznej (il. 8). Spoiwa identyfikowane były metodami spektroskopii w podczerwieni metodą odbiciową z transformacją Fouriera oraz chromatografii gazowej (GC/MS) i cieczowej ze spektrometrią mas (LC/MS) (il. 9). Stratygrafia warstw technologicznych wykonana z kilku miejsc pozwoliła na określenie układu tych warstw i ich grubości. Tak szeroko poprowadzone rozpoznanie fizykochemiczne obrazu umożliwiło bardzo szczegółowe określenie techniki jego wykonania oraz porównanie jej z innymi dziełami Lucasa Cranacha starszego.

Opis techniki i technologii obrazu

Podobrazie i grunt

Malarz zastosował podłoże z drewna lipy, składające się z czterech desek o grubości 0,5–0,6 cm, klejonych na styk w układzie poziomym. Deski są nierównej szerokości. Jedna z nich została wycięta w kierunku zbliżonym do promieniowego, a trzy pozostałe w kierunku pośrednim pomiędzy promieniowym a stycznym. Sposób wycięcia drewna przy ich nieznacznej grubości spowodował silne wygięcie górnej i dolnej deski (il. 5)²⁸.



il. 5 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, rentgenogram obrazu – widoczne są łączenia poszczególnych desek podobrazia w układzie horyzontalnym, na styk, a także sposób modelowania postaci Adama i Ewy poprzez rozjaśnianie światła z użyciem większej zawartości pigmentów ołowiowych; niewielkie białe plamki, głównie u dołu obrazu, to pozostałość działania owadów ksylofagicznych
fot. Łukasz Kownacki

il. 6 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, fotografia w podczerwieni – widoczny rysunek autorski ze zmianami w ustawieniu postaci Ewy
fot. Anna Lewandowska, Piotr Lisowski

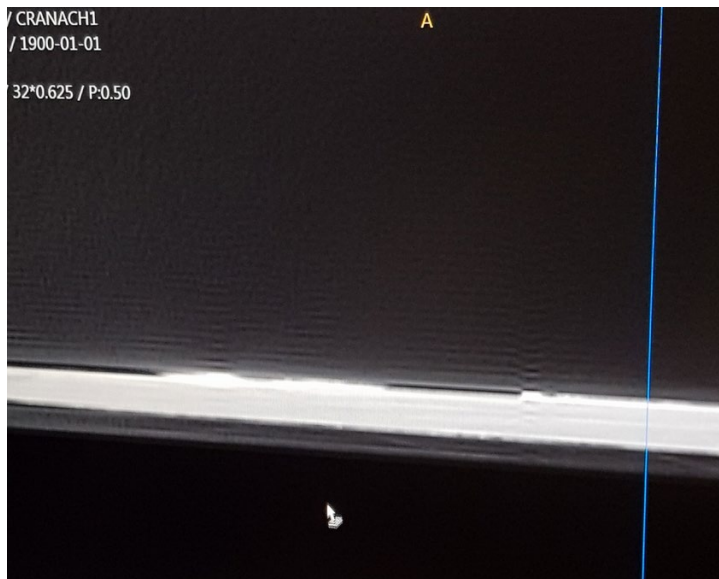
Powierzchnię drewna starannie wygładzono od strony lica, a deskę od odwrocia sfazowano wzdłuż czterech krawędzi²⁹. W momencie powstawania obrazu była ona już obramiona; artysta gruntował i malował w świetle ramy. Na licu widać niezagruntowane pasy podłoża wzdłuż wszystkich krawędzi i zgrubienie warstw malarskich na granicy z ramą³⁰. Świadczą o tym również krawędzie podobrazia, które zostały sfazowane, tj. ścięte (zredukowane w grubości) skośnie ku zewnętrznym brzegom, co miało ułatwić osadzenie obrazu w ramie. Podobrazie wraz z ramą zostało zagruntowane białą masą, sporządzoną z węglanu wapnia³¹ i kleju zwierzęcego³².

Na wyszlifowany i wygładzony grunt malarz naniósł podrysowanie (rysunek autorski). Na fotografii w promieniowaniu podczerwonym (IR) zaobserwować można także autorskie zmiany kompozycji: inny niż w wersji finalnej rysunek układu gałązki jabłoni na prawym udzie Ewy, linię przebiegającą przez lewy bok i nogę Ewy oraz zarys jej piersi, co może świadczyć o początkowo innym ustawieniu tej postaci (il. 6).

Warstwa malarska

Na zagruntowane podłoże ze szkicem przygotowanym została nałożona imprimitura, będąca bardzo cienką warstwą białej farby, sporządzonej z bieli ołowiowej i spoiwa olejnego, na co wskazują wyniki wszystkich przeprowadzonych badań³³. Warstwa ta miała za zadanie zabezpieczenie chłonnego gruntu przed przesiąkaniem do niego spoiwa olejnego z leżących wyżej warstw malarskich. Zapobiegało to osłabieniu siły wiążącej spoiwa malarskiego oraz m.in. późniejszemu kruszeniu i osypywaniu się pigmentów. Jak można zaobserwować na przekroju stratygraficznym warstw technologicznych, izolacja ta spełniła swoje zadanie, pomimo że część spoiwa z imprimitury przesiąkła do gruntu³⁴.

Na tak przygotowane podłoże malarz nałożył warstwy barwne, używając farb olejnych z bardzo niewielką ilością pigmentów. Najprawdopodobniej stosował też barwniki, na co może wskazywać lokalne występowanie gipsu, obok węglanu wapnia, często stosowanego nośnika, na którym osadzano barwniki. W badaniach



il. 7 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, fragment w obrazowaniu w tomografii komputerowej; widoczna różnica w absorpcji promieniowania rentgenowskiego w partiach postaci, zawierających ołów (jasne, grubsze warstwy) od partii czarnego tła, gdzie ołów występuje tylko w podkładzie
fot. Łukasz Kownacki

FTIR nie wykryto sygnałów pochodzących od barwników, być może właśnie ze względu na znikomą ilość substancji. Wyniki badań pigmentów wskazują zaś, że w paletcie Cranacha znalazły się: biel ołowiowa, żółcień ołowiowo-cynowa, ochra żółta, azuryt, cynober, czerwienie żelazowe, minia, czerń roślinna, śladowo ultramaryna naturalna (lapis lazuli). Do opracowania warstwy malarskiej malarz zastosował jako spoiwo olej lniany. W GC/MS stwierdzono bowiem brak śladów jaja kurzego; białko, które ujawnia się w badaniach spektrometrem FTIR, może świadczyć o zastosowanej lokalnie (figura Ewy) mieszaninie oleju z białkiem, którą można interpretować jako temperowy dodatek do spoiwa olejnego lub jako skutek późniejszych przemalowań³⁵.

Artysta mieszał spoiwo z pigmentami w postaci drobnoziarnistego proszku, uzyskując barwy i ich odcienie potrzebne do namalowania poszczególnych elementów kompozycji (zob. il. A1.1). Badania przeprowadzone w MNW pozwoliły na ustalenie składu chemicznego w tych partiach (zob. [Aneksy 1 i 2](#)).

Karnacje malarz opracowywał przy użyciu wąskiej palety kolorów. W badaniach została



il. 8 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie (mapka punktów pomiaru XRF (nr 1-36) i mikropróbek do badań mikrochemicznych (nr C1, C3, C5, C6) i stratygraficznych (nr C7, C8, C11)
fot. Justyna Kwiatkowska

il. 9 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, mapka punktów pomiaru FTIR (nr 1-26) i mikropróbek do badań GC/MS i LC/MS (nr C2, C4, C9, C10)
fot. Magdalena Wróbel-Szypuła

stwierdzona obecność bieli ołowiowej, cynobru, pigmentów żelazowych (czerwień) i czerni węglowej³⁶. Jednakowy lub bardzo zbliżony skład pierwiastkowy warstw technologicznych w wielu punktach pomiaru XRF w partiach karnacji³⁷ może świadczyć o tym, że malarz zastosował technikę modelowania na bazie trzech odcieni barwy cielistej, która dla utworzenia partii jaśniejszych została wzmocniona dodaniem większej ilości bieli ołowiowej, natomiast dla uzyskania cieni – pogłębiona przez dodanie większej ilości pigmentów żelazowych i czerni roślinnej³⁸. Jest to zgodne z techniką warsztatu Cranacha opisaną przez Heydenreicha³⁹. W budowaniu partii karnacji malarz wykorzystywał grunt lub imprimaturę w kolorze białym albo różowawym, na które nakładał barwy cieliste. Tę pierwszą warstwę inkarnatu często kładł dość grubo, a następnie modelował na niej cienie

(szarawe lub brązowawe barwy) i światła. Wykorzystywał przy tym najczęściej kombinację niewielkiej liczby komponentów barwnych, tak jak ma to miejsce w obrazie warszawskim⁴⁰.

Włosy Ewy artysta modelował, mieszając w różnych proporcjach pigmenty żelazowe wraz z krzemianami i bielą ołowiową⁴¹. Podobnie, ale w innych proporcjach składu, uzyskał ciemniejszy odcień włosów Adama ze złocistymi lokami. W badaniach tych partii pojawiają się sygnały od rtęci (Hg) i miedzi (Cu), które mogą pochodzić odpowiednio od cynobru i azurytu. Prawdopodobnie wynika to z techniki malowania w warsztacie Cranacha opisaną przez Heydenreicha⁴². W pierwszej kolejności malarz zaznaczył zarysy głów przez podmalowanie ich kolorem karnacji, a następnie obwiodł je kolorem tła – czernią. Na końcu delikatnymi pociągnięciami złocistej farby opracował falisto

opadające aż na biodra włosy Ewy i finezyjnie skręcone loki Adama.

Do pokrycia jednolicie czarnego tła okalającego postacie Adama i Ewy oraz drzewo Cranach użył czerni roślinnej⁴³, z pojedynczymi ziarnami czerwieni żelazowej i azurytu⁴⁴. Obserwacje tej części kompozycji wykazały lokalnie występujące dwie warstwy czerni. To nasuwało pytanie, czy tło jest pierwotne, czy może przemalowane. Badania fizykochemiczne tych partii wykazały jednak, że spodnia warstwa czarnej farby leży bezpośrednio na warstwach gruntu i imprimatury, zatem nawet jeśli wierzchnia warstwa czerni została nałożona później, to nie zmieniało to pierwotnego zamysłu artysty (il. 7). Spękania widoczne w niektórych obszarach czarnego tła mogły powstać jeszcze na etapie malowania obrazu i wynikać z właściwości farby olejnej z czernią roślinną. Schła ona dłużej⁴⁵, powodując spękania powierzchni, toteż Cranach pokrył ją drugą warstwą czerni⁴⁶. Alternatywnie – druga warstwa została nałożona później przez nieznanego artystę, w celu ujednolicenia spękaną powierzchnię malarskiej, jako zabieg zabezpieczający. Zastosowanie monochromatycznego ciemnego tła wzmocniło widoczność jasnych postaci i drzewa, w wyniku ich kontrastowania z tłem⁴⁷.

Partie czerwone wykorzystują cynober, biel ołowiową i pigmenty żelazowe. W partii ust Ewy wykryto cynober i biel ołowiową. Czerwień jabłka trzymanego przez Ewę w prawej dłoni została zapewne zróżnicowana poprzez dodanie do sporządzonej farby barwnika osadzonego na gipsie lub poprzez nałożenie laserunku z tym barwnikiem⁴⁸. W innej partii kolorystycznej – na udzie Adama – stwierdzono występowanie gipsu, którego obecność można także wiązać z barwnikiem lub traktować jako domieszkę do pigmentów żelazowych. Ze względu jednak na znikomą ilość substancji w warstwie malarskiej obrazu, nie była możliwa identyfikacja rodzaju użytego barwnika.

Pas ziemi i zasadniczą bryłę drzewa autor namalował przy użyciu bieli ołowiowej, pigmentów miedziowych i czerni, z niewielką domieszką pigmentów żelazowych – ochry żółtej (zob. Aneks 1, il. A1.1)⁴⁹. Kolor zielony liści uzyskał, mieszając dwa pigmenty – niebieski (azuryt) i żółty (żółcień ołowiowo-cynowa)⁵⁰, które

połączył z bielą ołowiową oraz naturalnym pigmentem żelazowym⁵¹. W partii liścia figowca wystąpiły także śladowe ilości ultramaryny naturalnej⁵². Jak wskazuje Heydenreich, mieszanie azurytu z żółcieniem ołowiowo-cynową nie należało do często stosowanych technik warsztatu Cranacha⁵³. Jedynym potwierdzonym przypadkiem takiego uzyskania zieleni jest fragment obrazu *Święty Stefan Węgierski* z ok. 1510 roku (Germanisches Nationalmuseum, Norymberga) – w partii trawy na pierwszym planie⁵⁴.

Wijące się po pniu węża – szaro-złotego, z czarnym kreskowaniem imitującym łuski – Cranach namalował, wykorzystując świetlistość żółcienia ołowiowo-cynowej w połączeniu z bielą ołowiową oraz zestawiając ich walor z szarością uzyskaną z czerni roślinnej i bieli ołowiowej (zob. Aneks 1, il. A1.2)⁵⁵.

Podsumowanie

Technika i technologia omawianego obrazu wykazuje znaczące podobieństwa do dzieł mistrza powstałych między 1505 a 1512 rokiem, kiedy to Cranach zaczynał karierę nadwornego artysty elektorów saskich. Malarz w tym czasie pokrywał deskę gruntem białym, sporządzonym z węgla wapnia i kleju zwierzęcego⁵⁶. Nanoszone kolejno warstwy malarskie o spoiwie olejnym wymagały od artysty zastosowania na chłonnym gruncie warstwy izolacyjnej. Ową imprimaturę sporządzał z pigmentu ucieranego ze spoiwem olejnym, pokrywając nią całą powierzchnię obrazu. W obrazie warszawskim zastosował imprimaturę białą, sporządzoną z bieli ołowiowej, którą stosował wszędzie tam, gdzie potrzebował nadać barwom świetlistość. Zarówno wykorzystanie bieli ołowiowej, jak i pozostałych wykrytych na badanym obrazie pigmentów, jest zgodne z praktyką malarską warsztatu Cranacha.

We wczesnym okresie twórczości pracownia Cranacha mieściła się na zamku w Wittenberdze. Artysta przeniósł ją do miasta ok. 1512 roku, zmieniając przy tym zasady organizacji pracy w warsztacie oraz nawiązując współpracę z nowymi podwykonawcami, co wpłynęło m.in. na zmiany w konstrukcji podobrazu. Podłoże malarskie *Adama i Ewy* wykonane jest

z cienkich desek lipowych (0,5 cm) o różnej szerokości, ciętych promieniowo, ale i stycznie. Mają one nieregularny kształt i są ułożone horyzontalnie. Cechy te potwierdzają, że obraz został wykonany we wczesnych latach działalności Cranacha w Wittenberdze. Heydenreich wykazał, że w tym okresie Cranach najczęściej stosował podobrazia lipowe⁵⁷, które były mu dostarczane w ramach działalności na zlecenie dworu⁵⁸. Zapewne wykonywał je pracujący dla zamku stolarz, zwłaszcza, że sposób klejenia na styk krótkich kawałków drewna ciętych promieniowo i stycznie, o nierównych wymiarach przeciwległych boków, nie był popularną techniką przygotowania malarskich podobrazi w XVI wieku, ponieważ narażał je na wypaczenia pod wpływem działających naprężeń⁵⁹.

Ma to również konsekwencje dla rozważań o zleciennodawcy kompozycji *Adama i Ewy*. Jak

wykazał Heydenreich, żaden z obrazów powstałych pomiędzy 1505 a ok. 1511 rokiem, które mają podobrazia wykonane z innego drewna niż lipa i konstrukcję odmienną od tu opisaną, nie powstał na zamówienia elektora saskiego⁶⁰. Pozwala to postawić hipotezę, że warszawska kompozycja powstała na zlecenie Fryderyka III Mądrego. Dodatkową przesłanką może być obecność lapis lazuli wykryta w warstwie malarskiej. Ultramaryna, występująca w dziełach powstałych krótko po 1508 roku, wiąże się z podróżą artysty do Antwerpii i nabyciem tam kosztownego pigmentu, pochodzącego z Afganistanu. Artysta stosował go później głównie w dziełach wykonanych dla elektora⁶¹. Pytanie o potencjalną rolę księcia saskiego w powstaniu obrazu z warszawskiej kolekcji musi jednak poczekać na dalsze badania historyczne i być może także technologiczne.

- ¹ Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, ok. 1510, farby olejne, deski lipowe, 59,3 × 44,5 cm, nr inw. M.Ob.588 MNW. Pochodzenie: do poł. XIX w. w zbiorach książąt Hohenzollern-Hechingen, Burg Hohenzollern k. Hechingen, Badenia-Wirtembergia; następnie w kolekcji Johanna Nepomuka (?) Seppa w Monachium; do ok. 1895 w zbiorach Roberta Oertla tamże; później w niezidentyfikowanych zbiorach prywatnych w Paryżu; w 1925 kupiony przez Schlesisches Museum der Bildenden Künste we Wrocławiu (tam nr inw. 1309); w czasie drugiej wojny światowej, w 1942, ewakuowany do składnicy w Kamieńcu Żąbkowskim (Kamenz); w 1946 włączony do zbiorów MNW.
- ² Bożena Steinborn, Antoni Ziemba, *Malarstwo niemieckie do 1600 roku. Katalog zbiorów / Deutsche Malerei bis 1600. Bestandskatalog*, Muzeum Narodowe w Warszawie, Warszawa 2000, nr kat. 8, s. 44–47.
- ³ Antoni Ziemba, *Lucas Cranach starszy, Adam i Ewa*, [nota katalogowa] [w:] *Das Heilige und der Leib. Schätze aus dem Nationalmuseum Warschau / Duchowość i cielesność. Skarby Muzeum Narodowego w Warszawie*, red. Dorota Folga-Januszewska, Matthias Winzen, kat. wyst., Staatliche Kunsthalle, Baden-Baden, Muzeum Narodowe w Warszawie, Ostfildern-Ruit 2005, s. 90; Hanna Benesz, *Temat na pokuszenie, „Art&Business”* 2012, nr 11 (262), s. 82. O wątku pierwotnej pragermańskiej puszczy zob. Christopher S. Wood, *Albrecht Altdorfer and the Origins of Landscape*, Chicago 1993; Antoni Ziemba, *Wspólnota rzeczy. Sztuka niderlandzka i północnoeuropejska 1380–1520*, Warszawa 2015, s. 397–405.
- ⁴ Informacja dr. Artura Zagajewskiego (dawniej Ogród Botaniczny Polskiej Akademii Nauk w Powsinie) z 26 czerwca 2018. Wcześniej (2005) identyfikację drzewa jako figowca proponował prof. dr hab. Krzysztof Spalik (Wydział Biologii Uniwersytetu Warszawskiego) w korespondencji z ówczesnym kuratorem Zbiorów Malarstwa Europejskiego MNW, prof. Antonim Ziembą.
- ⁵ „A wtedy otworzyły się im obojgu oczy i poznali, że są nadzy; splekli więc gałązki figowe i zrobili sobie przepaski” (Rdz 3,7); cyt. za Biblią Tysiąclecia.
- ⁶ Informacja dr. Artura Zagajewskiego z 26 czerwca 2018. Alant, podgatunek popularny w XVI w., występujący w dwóch pododmianach o różnej filogenezie: północnoniemieckiej (głównie dolnosaksońskiej), śląskiej oraz szwajcarskiej. Alant ma owoce wielkości średniej i dużej (ok. 6–8 cm); lekko wydłużone; cytrynowożółte z delikatnym prążkowanym rumieńcem. Notowany jest od początku XVI w., najwcześniej w literaturze francuskojęzycznej (odmiana szwajcarska), w pomologii niemieckiej – od 1760. Występował pod nazwami: *Alantapfel*, *Gestreifter Kaiserapfel*, *Grosser edler Prinzessinapfel*, *Prinzessinapfel*, *Winteralantapfel*, *Mönchsnase*.
- ⁷ Bożena Steinborn, *Obrazy Cranachowskie [w:] Nobile claret opus. Studia z dziejów sztuki dedykowane Mieczysławowi Złatowi*, Wrocław 1998, s. 45–49. Datowania: Heinz Braune, Erich Wiese, *Katalog der Gemälde und Skulpturen. Schlesisches Museum der Bildenden Künste Breslau*, Breslau 1926, s.17, kat. nr 1309: 1507–1508; *Lucas Cranach d. Ä. und Lucas Cranach d. J. Gemälde, Zeichnungen, Graphik*, kat. wyst., Staatliche Museen, Berlin 1937, no. 19: ok. 1510–1512; Max J. Friedländer, Jakob Rosenberg, *The Paintings of Lucas Cranach*, New York 1978, kat. nr 44: ok. 1512; B. Steinborn, A. Ziemba, op. cit.: ok. 1510.
- ⁸ Musée des beaux-arts et d'archéologie, Besançon; deski (lipowe?), każda tablica 139 × 53,9 cm. Datowanie ok. 1508–1510 – zob. Gunnar Heidenreich, *Lucas Cranach the Elder. Painting materials, techniques and workshop practice*, Amsterdam 2007, cz. A, s. 318–321; *Cranach der Ältere*, red. Bodo Brinkmann, kat. wyst., Städel Museum, Frankfurt 2007, nr kat. 116, s. 361; Gunnar Heydenreich, *Adam and Eve in the Making [w:] Temptation in Eden. Lucas Cranach's Adam and Eve*, red. Colin Campbell, kat. wyst., Courtauld Institute and Art Gallery, Somerset House, London 2007, s. 25.

- ⁹ Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Alte Pinakothek, Monachium, deski lipowe, 47,2 × 35,3 cm. Datowania: M.J. Friedländer, J. Rosenberg, op. cit., kat, nr 43, s. 78: 1510–1512; Claus Grimm, *Die Anteile von Meister und Werkstatt. Zum Fall Lucas Cranach d. Ä. [w:] Unsichtbare Meisterzeichnungen auf dem Malgrund. Cranach und seine Zeitgenossen*, red. Ingo Sandner, Regensburg 1998, s. 79: ok. 1512; Martin Schawe, *Cranach in Bayern*, kat. wyst., Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Alte Pinakothek, München 2011, nr 720, s. 136: ok. 1510–1519.
- ¹⁰ Museum für Franken, Staatliches Museum für Kunst- und Kulturgeschichte, Würzburg, deska, 72 × 62 cm. Datowanie ok. 1513–1515: M.J. Friedländer, J. Rosenberg, op. cit., kat. nr 113, s. 92.
- ¹¹ M.J. Friedländer, J. Rosenberg, op. cit., kat. nr 43 i 44, s. 78.
- ¹² M. Schawe, *Cranach in Bayern...*, op. cit.
- ¹³ Werner Schade, *Malarski ród Cranachów*, Warszawa 1980, s. 426, nr 51.
- ¹⁴ G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 67.
- ¹⁵ Albrecht Dürer, *Adam i Ewa*, 1507, olej, deska, 209 × 81 cm (*Adam*) i 209 × 80 cm (*Ewa*), Museo Nacional del Prado, Madryt, nr inw. P02177 i P02178.
- ¹⁶ Konserwację wykonała Iwona Maria Stefańska, Pracownia Konserwacji Rzeźby i Malarstwa na Drewnie MNW.
- ¹⁷ Dokumentacja konserwatorska autorstwa Iwony Marii Stefańskiej, przechowywana w archiwum konserwatorskim MNW.
- ¹⁸ B. Steinborn, A. Ziemba, op. cit., nr kat. 8, s. 44–47, tab. 8, s. 388. Tabele z analizami i wynikami badań technologiczno-konserwatorskich opracował zespół pod kierunkiem Agnieszki Czubak (Pracownia Konserwacji Rzeźby i Malarstwa na Drewnie MNW); badania dendrochronologiczne wykonał prof. dr hab. Tomasz Ważny (wówczas Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, ob. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu).
- ¹⁹ Było to możliwe dzięki wsparciu Stowarzyszenia Przyjaciół Muzeum Narodowego w Warszawie, za co dziękujemy jego członkom i prezesowi, Pawłowi Kastoremu.
- ²⁰ Fotografie w świetle ultrafioletowym i w podczerwieni wykonali Anna Lewandowska i Piotr Lisowski, Pracownia Konserwacji Obrazów na Płótnie MNW.
- ²¹ Zdjęcia rentgenowskie i tomografię komputerową wykonał dr n. med. Łukasz Kownacki, Europejskie Centrum Zdrowia w Otwocku.
- ²² Badania i ich opracowanie: dr hab. Barbara Wagner, prof. ucz. i dr Olga Syta – Interdyscyplinarne Laboratorium Badań Archeometrycznych, Uniwersytet Warszawski.
- ²³ Badanie przeprowadziła dr Magdalena Wróbel-Szypuła, Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów MNW.
- ²⁴ Badania przeprowadziła Justyna Kwiatkowska, Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów MNW.
- ²⁵ Badanie przeprowadziła dr hab. inż. Zofia Żukowska – Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
- ²⁶ Badania wykonane przez dr. Bartłomieja Witkowskiego i prof. dr. hab. Tomasza Gierczaka – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski.
- ²⁷ Badanie przeprowadziła Justyna Kwiatkowska, Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów MNW.
- ²⁸ Tomasz Ważny, *Analiza drewna obrazu Adam i Ewa ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie – ekspertyza dendrologiczna*, 1997, dokumentacja badawczo-konserwatorska w Pracowni Konserwacji Dzieł na Podłożu Drewnianym, MNW.
- ²⁹ B. Steinborn, A. Ziemba, op. cit., tab. 8, s. 388.
- ³⁰ Oryginalna rama nie zachowała się, obecna jest wtórna i pochodzi co najmniej z czasów, kiedy obraz był w kolekcji Schlesisches Museum der bildenden Künste. Był w niej eksponowany na wystawie *Deutsche Malerei des 16. Jahrhunderts in Schlesien* w 1935 roku (tamże); zob. negatyw w Zbiorach Fotografii i Rysunków Pomiarowych Instytutu Sztuki Polskiej Akademii Nauk, nr IS PAN 0000031010. Dziękujemy Michałowi Przygodzie za pomoc w ustaleniu tego faktu.
- ³¹ Wcześniej określanego jako kreda, ale analiza mikrochemiczna i obserwacja

- w świetle przechodzącym i FTIR- ATR jednoznacznie wskazują na węglan wapnia.
- ³² Aneks 3, wyniki GCMS.
- ³³ Obserwacja w tomografii RTG.
- ³⁴ Aneks 1 – zażółcenie widoczne w stratygrafii.
- ³⁵ Świadczyć o tym może to, że kons. Iwona Stefańska obserwowała lokalnie różną odpowiedź na rozpuszczalniki podczas usuwania werniksów.
- ³⁶ Badania mikrochemiczne wykonały Justyna Kwiatkowska w 2018 oraz Izabela Kobla w 1994.
- ³⁷ Zob. Aneks 2, rozdział *Biel, róż, czerwień: postać Adama*. Pojawiający się tam na figurze Adama sygnał od Zn może pochodzić od wtórnych retuszy z uwagi na to, że badania XRF były wykonywane przed konserwacją obrazu.
- ³⁸ Aneks 1. Zob. też badania Izabeli Kobli z 1994; o czerni roślinnej świadczy stwierdzona w badaniach mikrochemicznych czern węglowa, a także w badaniach XRF sygnał K dla czerni roślinnej, przy jednoczesnym braku sygnału od czerni kostnej
- ³⁹ G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 194.
- ⁴⁰ Ibidem.
- ⁴¹ U Cranacha czerwień żelazowa była bogata w krzemiany – zob. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 135.
- ⁴² G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 194.
- ⁴³ Badania mikrochemiczne Justyny Kwiatkowskiej (2018) i Izabeli Kobli (1994).
- ⁴⁴ Zob. Aneks 2 oraz wyniki badań Izabeli Kobli z 1994.
- ⁴⁵ Cennino Cennini, *Rzecz o malarstwie*, Wrocław 1955, s. 135–136, 138–139.
- ⁴⁶ Skład warstw – pigment + spoiwo – jest taki sam; zob. Aneks 3: GCMS, próbki C9, C10; badanie mikrochemiczne, próbki C5, C6.
- ⁴⁷ W obserwacji pod mikroskopem, pod przemalowaniami i czernią tła nie ma pozostałości innych warstw (np. błękitu nieba).
- ⁴⁸ Wskazuje na to sygnał od S obecny w XRF; zob. Aneks 2.
- ⁴⁹ Badania FTIR, Aneks 4.
- ⁵⁰ Badania FTIR Aneks 4; Raman, FTIR, Aneks 1 oraz badania mikrochemiczne Izabeli Kobli z 1994.
- ⁵¹ Cranach raport_25.08_XRF i liść Ewy dodatkowo FTIR, Aneks 1, il. A1.3. (stratygrafia próbki C7).
- ⁵² B. Steinborn, A. Ziemba, op. cit., tab. 8, s. 388 (badania mikrochemiczne Izabeli Kobli z 1994).
- ⁵³ G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 186.
- ⁵⁴ Ibidem, przyp. 40, s. 350.
- ⁵⁵ Aneks 1. Stratygrafia próbki C11, il. A1.2.
- ⁵⁶ G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 93–103.
- ⁵⁷ Co najmniej 20 obrazów Lucasa Cranacha starszego, powstałych między 1505 a 1515, wykonanych jest na podłożu lipowym; por. dane w Cranach Digital Archive: www.lucascranach.org [dostęp: 12 listopada 2021].
- ⁵⁸ G. Heydenreich, *Lucas Cranach...*, op. cit., s. 47.
- ⁵⁹ Ibidem, s. 62–63.
- ⁶⁰ Ibidem, s. 63.
- ⁶¹ Np. Lucas Cranach starszy, *Rodzina Marii*, 1509, deska lipowa, Städel Museum, Frankfurt nad Menem.

Aneks 1. Metodyka i wyniki badań stratygraficznych, mikrochemicznych i spektroskopowych w podczerwieni

Badania wykonała Justyna Kwiatkowska (Laboratorium MNW) w 2018 roku.

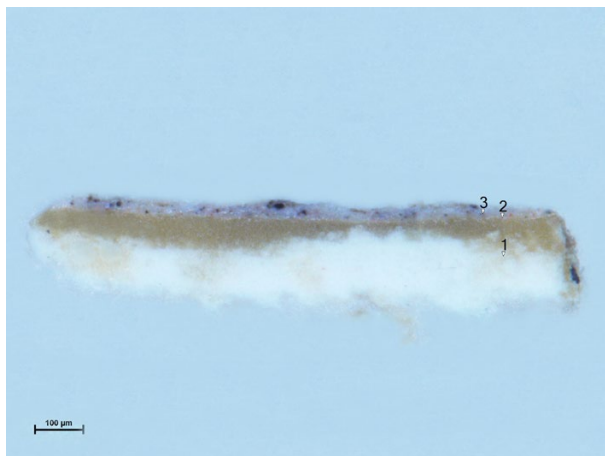
W celu wykonania badań stratygraficznych pobrane zostały mikropróbki, które – zatopione w żywicy akrylowej Premacryl Plus – poddano obserwacji w mikroskopach stereoskopowych Nikon SMZ18 i Nikon SMZ1500, w świetle odbitym oraz fluorescencji UV, przy różnych powiększeniach (do 810×). Następnie próbki zostały przebadane mikroskopowo i mikrochemicznie. Dużym utrudnieniem w uzyskaniu wyników wszystkich tych badań były bardzo małe rozmiary próbek. Ich zestawienie i lokalizację podaje tabela A1.1, a dokładne miejsca ich pobrania ukazuje il. 8.

Oznaczenie próbki i miejsce jej pobrania	Opis miejsca	Rodzaj badania		
		mikrochemiczne	stratygraficzne	FTIR-ATR
C1 (x = 17,5 cm, y = 1,0 cm)	pas ziemi przy dolnej krawędzi obrazu	x		
C3 (x = 42,5 cm, y = 1,0 cm)	pas ziemi	x	x	x
C5 (x = 43,4 cm, y = 53,0 cm)	tło przy górnej krawędzi obrazu – warstwa malarska z gruntem	x	x	
C6 (x = 43,5 cm, y = 55,4 cm)	tło przy górnej krawędzi, warstwa czerni wierzchniej	x		
C7 (x = 20,0 cm, y = 58,5 cm)	liść przy pniu drzewa		x	
C8 (x = 15,5 cm, y = 59,0 cm)	drzewo przy górnej krawędzi obrazu		x	
C11 (x = 20,0 cm, y = 47,0 cm)	wąż		x	

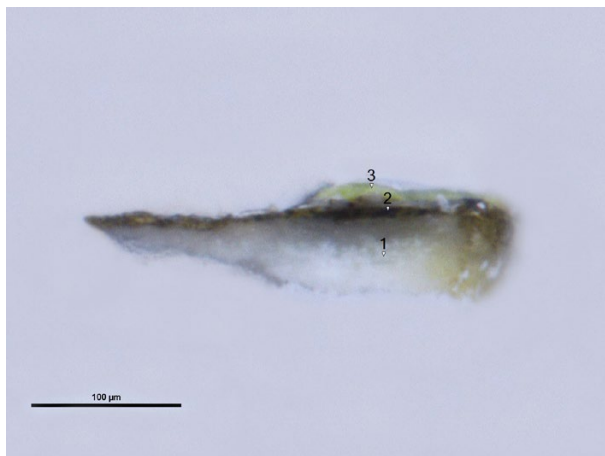
Tab. A1.1. Zestawienie i lokalizacja próbek oraz rodzaj przeprowadzonych na nich badań

Porównanie stratygrafii próbek C3, C5, C7 i C11 wykazało zróżnicowaną liczbę warstw malarskich. We wszystkich próbkach widoczny jest standardowy układ warstw: gruba warstwa gruntu w kolorze białym, na którą nałożona została cienka warstwa białej izolacji (imprimitury), a następnie kolejne chromatyczne warstwy malarskie (podmalowania i modelunku) o różnej grubości. W partii ziemi, z której wyrasta drzewo i na której stoją postacie Ewy i Adama (C3 – il. A1.1), zidentyfikowano jedną warstwę malarską – białą z pojedynczymi ziarnami pigmentów. W stratygrafii widać, że spoiwo imprimitury przesączyło się do bardziej chłonnego gruntu, co manifestuje się w postaci żółtawych zacieków. Poza tym jednak imprimitura, jak dowodzi obraz warstw malarskich, spełniła swoją funkcję izolacyjną. Na próbkach stratygraficznych pobranych z innych elementów kompozycji widoczna jest jedna (C5: czarne tło; C8 górna część pnia), dwie (C11: wąż) i trzy warstwy malarskie (C7: liść przy pniu drzewa) (il. A1.2 i A1.3).

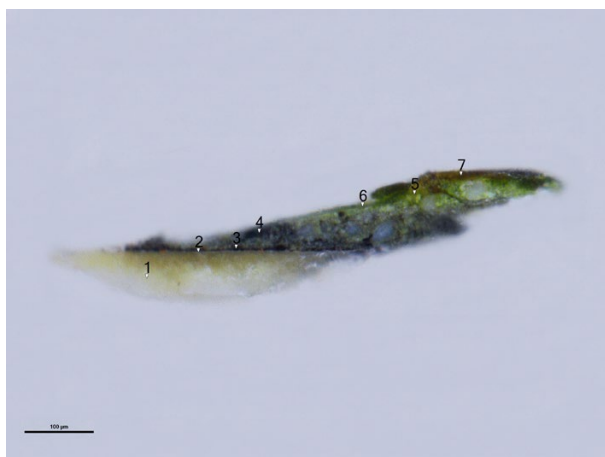
W stratygrafii próbki C7 dają się wyraźnie rozpoznać aglomeraty pigmentu – tu: bieli ołowiowej – powstałe na skutek agregacji („sklejania się” cząstek ciał stałych w agregaty i większe aglomeraty), zachodzącej z biegiem czasu pod wpływem spoiwa olejnego (średni rozmiar cząsteczek podstawowych wynosi 10–100 nm, agregatów 50–500 nm, a występujących tutaj aglomeratów – powyżej 500 nm). Proces ten wpływa na współczynnik absorpcji światła (a tym samym na intensywność koloru), na siłę krycia oraz gęstość pigmentu w farbie (tj. konieczną ilość rozpuszczalnika, w którym rozpraszane są cząstki barwiące). Agregacja do stanu aglomeratów powoduje zmatowienie barw, zwiększa ich transparencję (przezroczystość) oraz obniża gęstość i zwartość substancji barwiących w farbách.



A1.1 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, stratygrafia próbki C3: 1) warstwa białego gruntu, 2) biała imprimatura, 3) warstwa malarska z osadzonymi w bieli pojedynczymi ziarnami czerwieni i czerni
fot. Justyna Kwiatkowska



A1.2 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, stratygrafia próbki C11: 1) warstwa białego gruntu, 2) biała imprimatura, 3) dwie warstwy malarskie: dolna ciemnoszara (czarna), górna – nieciągła warstwa biało-żółta
fot. Justyna Kwiatkowska



A1.3 Lucas Cranach starszy, *Adam i Ewa*, Muzeum Narodowe w Warszawie, stratygrafia próbki C7: 1) warstwa białego gruntu, 2) biała imprimatura, 3) warstwa podkładu pod „martwy kolor”, czarna, 4) warstwa podmalowania – „martwego koloru”, ciemnoszara 5) warstwa modelunku malarskiego, zielona, 6) nieciągła warstwa zielona 7) nieciągła warstwa jasnobrazowa
fot. Justyna Kwiatkowska

Na wybranych czterech próbkach – po dwóch dla partii ziemi oraz tła przy górnej krawędzi obrazu – przeprowadzono mikroskopową i mikrochemiczną analizę pigmentów. Próbki obserwowano pod mikroskopem stereoskopowym Nikon SMZ1500 i laboratoryjno-badawczym Nikon ECLIPSE E200, przy różnych powiększeniach (do 400×), określając kolor, kształt, homogeniczność, własności optyczne kryształów oraz reakcje chemiczne pigmentów – mikrokrystalskopowe i kropłowe¹.

Reakcje te jednoznacznie potwierdziły, że badana czerń nie jest, jak można by się spodziewać, czernią kostną, którą zwyczajowo stosowano w podkładzie pod podmalowanie w typie „martwego koloru” (szkic rozkładu światła i cieni wykonany monochromatycznie, płaskimi plamami barwnymi, na który nakładano dopiero warstwy modelunku). O nieobecności czerni kostnej przesądza brak częściowej rozpuszczalności pigmentu po poddaniu go działaniu kwasu solnego i azotowego (V). Za obecnością czerni roślinnej przemawia zaś widoczne w oglądzie mikroskopowym specyficzne uziarnienie: duże, zróżnicowane, czasami podłużne.

Obserwacja próbki C3 ujawniła dwie warstwy bieli. W górnej – imprimiturze – występuje biel ołowiowa ($PbCO_3$), w dolnej, stanowiącej grunt obrazu, wypełniaczem jest węglan wapnia ($CaCO_3$). Na podstawie reakcji rozpuszczalności oraz obserwacji mikroskopowej rozmazu próbki w świetle przechodzącym nie stwierdzono w niej domieszek gipsu, ani też obecności charakterystycznych dla kredy pozostałości mikroorganizmów (kokolitów i otwornic). Kreda to węglan wapnia, jaki powstał na bazie skamieniałości dawnych morskich żyjątek. W opisywanym przypadku jest to zatem nadal grunt kredowo-klejowy, tyle że użyty materiał ma szczególnie wysoką czystość.

Dodatkowo na próbce C3 przeprowadzono pomiar przy użyciu spektrometru FTIR firmy Bruker Alpha z detektorem DTGS oraz przystawką QuickSnap ATR z kryształem diamentowym. Widmo ATR/FTIR rejestrowano w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, z rozdzielczością 4 cm^{-1} , uśredniając 24 skany, a następnie poddając je automatycznej korekcji ATR². Analiza potwierdziła występowanie wspomnianego wyżej – zidentyfikowanego mikrochemicznie – węglanu wapnia.

PRZYPISY

¹ Piotr Rudniewski et al., *Pigmenty. Analiza mikrochemiczna i instrumentalna*, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Warszawa 2018.

² Signe Vahur et al., *ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of $4000\text{--}80\text{ cm}^{-1}$* , „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2016, 408, s. 3373–3379.

Aneks 2. Raport z badania składu pierwiastkowego warstw malarskich

Badanie wykonały dr Olga Syta i prof. Barbara Wagner (InterLaBAr – Interdyscyplinarne Laboratorium Badań Archeometrycznych, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski) 18 sierpnia 2018 roku w Pracowni Konserwacji Malarstwa Muzeum Narodowego w Warszawie.

Opis projektu

Celem badań było nieinwazyjne oznaczenie podstawowego składu pierwiastkowego warstw malarskich obrazu, sporządzone za pomocą metody fluorescencji rentgenowskiej w układzie przenośnym (p-XRF, portable X-Ray Fluorescence Spectrometry).

Układ pomiarowy

Przenośny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej XRF TRACER III-SD firmy Bruker umożliwia analizę pierwiastkową w zakresie Mg–Pu z zastosowaniem rentgenowskiej mikro-lampy Rh jako źródła wzbudzenia. Lampa rentgenowska z anodą Rh może pracować w zakresie napięcia do max. wartości 45 kV i prądem wiązki od 2 do 25 µA. Wykonywanie analizy jest możliwe w warunkach polowych w temperaturze otoczenia od –10°C do 50°C. Zastosowanie dodatkowego systemu pompy próżniowej o pracy ciągłej (pomiar próżni od 1 Tr), umożliwia podniesienie czułości analitycznej dla lekkich pierwiastków. Warunki rejestrowania widma XRF podczas oznaczenia głównego składu pierwiastkowego obrazu podaje tabela A2.1.

Parametr	Wartość
napięcie lampy	40 kV
natężenie prądu wiązki	11,1 µA
czas rejestracji widma	60 s
system pompy próżniowej o pracy ciągłej	próżnia ok. 2 Tr

Tab. A2.1. Warunki rejestrowania widma XRF

Zarejestrowane sygnały fluorescencji rentgenowskiej (miejsca pomiaru – il. 8) opracowałyśmy w oprogramowaniu S1PXRF i Excel. Wyniki końcowe podaje tabela A2.3. Wykresy widma XRF dla podanych pozycji zawarte są w dokumentacji technologiczno-konserwatorskiej, przechowywanej w Laboratorium MNW (pod numerem inwentarzowym obrazu: M.Ob.588 MNW). Widma rejestrowane były z obszarów poddanych wcześniej analizie z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR) (zob. Aneks 4). Podczas rejestracji widma XRF sygnały mogły zostać wzbudzone nie tylko z powierzchni, ale również z głębszych warstw obrazu.

numer i miejsce pomiaru	współrzędne [cm]	wyniki analizy XRF – wykryte pierwiastki z zaznaczeniem intensywności sygnału a.u.
01 ramię Ewy	x = 33,7, y = 33,5	Pb, Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg, Zr
02 piersi Ewy, cień	x = 33,5, y = 30,0	Pb, Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
03 udo Ewy	x = 35,5, y = 19,3	Pb, Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg, Sr, Zr
04 kolano Ewy	x = 31,0, y = 12,5	Pb, Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg, Zr

05 łokieć Ewy	x = 27,0, y = 31,0	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
06 policzek Ewy	x = 31,0, y = 30,3	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
07 usta Ewy*	x = 30,0, y = 32,5	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
08 włosy Ewy pod uchem	x = 32,0, y = 37,5	Pb , Fe , Al, Si, Sr, K, Ca , Ti, Cu, Zn, Hg, Zr
09 włosy Ewy	x = 29,5, y = 26,5	Pb , Fe , Al, Si, Sr, K, Ca , Ti, Cu, Zn, Hg, Zr
10 owoc	x = 29,0, y = 34,5	Pb , Al, Sr, S , K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
11 liść, Ewa**	x = 32,0, y = 22,0	Pb , Cu , Al, Si, Sr, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Hg, Zr
12 pierś Adama	x = 9,5, y = 32,5	Pb , Al, Sr, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
13 pacha Adama	x = 9,0, y = 30,0	Pb , Al, Si, Sr, K, Ca , Ti, Fe , Cu, Zn, Hg , Zr
14 ręka Adama	x = 6,0, y = 24,0	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg , Zr
15 udo Adama	x = 10,0, y = 18,0	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Hg , Zr
16 kostka Adama	x = 13,0, y = 6,0	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg , Zr
17 włosy Adama	x = 10,5, y = 40,0	Pb , Fe , Al, Si, Sr, K, Ca , Ti, Cu, Zn, Hg, Zr
18 usta Adama*	x = 12,0, y = 38,0	Pb , Al, Si, Sr, P, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg , Zr
19 liść, Adam*	x = 11,5, y = 22,0	Cu , Pb , Al, Si, Sr, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Hg, Zr
20 ziemia, b. jasna	x = 27,0, y = 2,0	Pb , Sr, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Cu , Zn, Hg, Zr
21 ziemia, b. ciemna*	x = 40,0, y = 5,5	Pb , Al, Sr, P, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
22 ziemia, przy stopie Adama*	x = 6,0, y = 4,0	Pb , Si, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
23 drzewo, korzeń	x = 18,0, y = 5,5	Pb , Al, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu , Hg, Zr
24 tło, przesiane, oryginał	x = 18,5, y = 12,0	Ca , Al, Si, S , K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb , Sr, Zr
25 tło	x = 41,0, y = 11,5	Ca , Al, Si, S , K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb , Sr, Zr
26 tło, na krawędzi*	x = 4,0, y = 7,0	Ca , Al, Si, S , K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb , Sr, Zr
27 liście, drzewo	x = 36,0, y = 45,5	Cu , Pb , Al, Si, S, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Zr
28 liście w rozgałęzieniu	x = 16,8, y = 50,5	Cu , Pb , Al, Si, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr
29 liść 1, b. jasny*	x = 17,3, y = 50,5	Cu , Pb , Al, Si, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Hg, Sr, Zr
30 liść 2, b. ciemny*	x = 17,0, y = 50,0	Cu , Pb , Al, Si, K, Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Hg, Sr, Zr
31 drzewo, kora	x = 17,0, y = 56,5	Pb , Si, Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
32 tło, czerń	x = 3,0, y = 56,5	Ca , Pb , Al, Si, S, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr
33 wąż, żółty	x = 20,5, y = 44,0	Pb , Sr, Sn , Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
34 wąż	x = 22,0, y = 41,5	Pb , Sr, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Hg, Zr
35 drzewo, pień	x = 20,0, y = 32,0	Pb , Cu , Sn , Ca, Ti, Fe, Zn, Hg, Sr, Zr
36 drzewo, pień	x = 20,5, y = 38,0	Pb , Sn , Ca, Ti, Fe, Cu , Zn, Hg, Sr, Zr
37 odwrocie, metal*		Sn , Si, Sb , Fe, Cu, Zn, Pb , Hg, Sr
38 odwrocie, czerwień*		Fe , Al, Si, P , S , K, Ca , Ti, Mn, Cu, Zn, Hg, Pb , Sr

* brak pomiaru z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR)

** inne współrzędne miejsca pomiaru niż w analizie z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR)

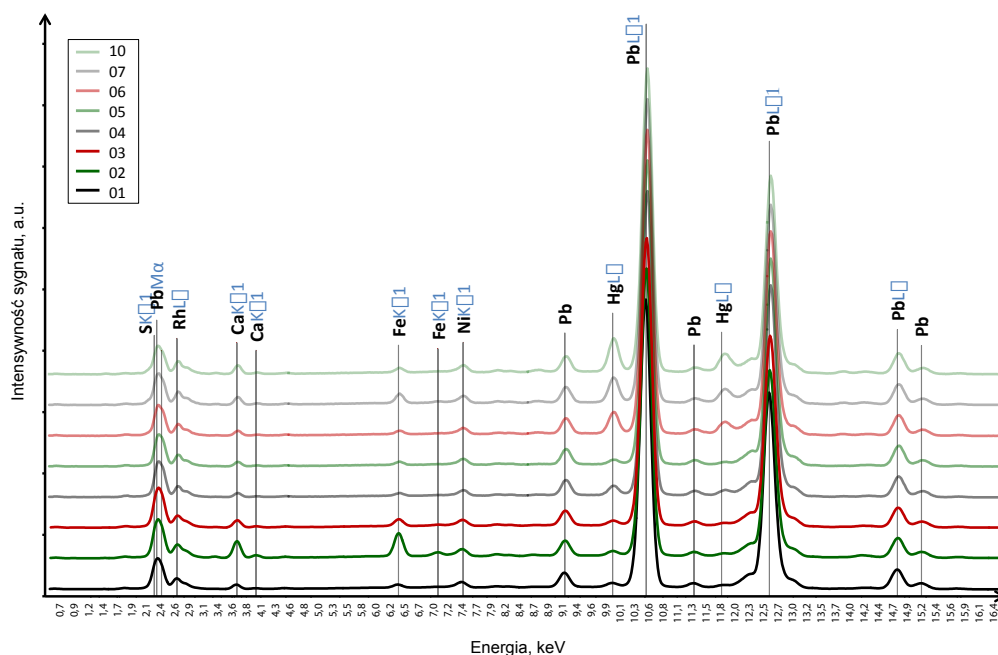
Tab. A.2.1. Zarejestrowane sygnały fluorescencji rentgenowskiej

Na podstawie zarejestrowanych danych podjęliśmy próbę oceny składu chemicznego poszczególnych miejsc pomiarowych na powierzchni analizowanego obiektu.

We wszystkich analizowanych obszarach obrazu został wykryty Pb, co może świadczyć o zastosowaniu bieli ołowiowej (PbCO_3)₂· Pb(OH)_2 , użytej do zagruntowania obrazu i/lub jako dodatek do innych pigmentów. Sygnał Pb w każdym widmie może być również związany z obecnością sykatyw.

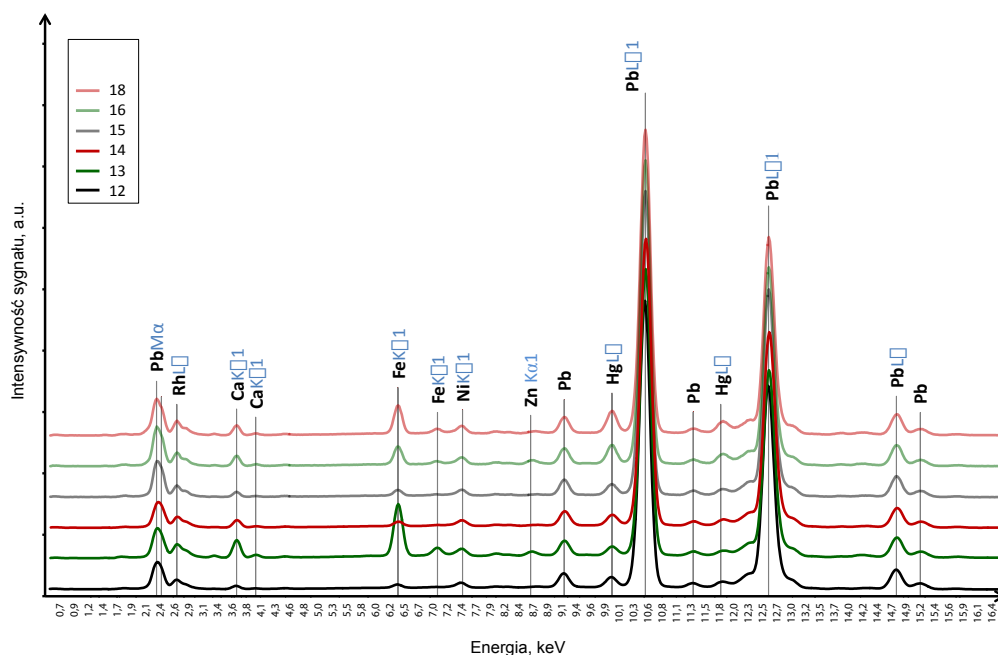
Widma XRF zarejestrowane dla obszarów o podobnym kolorze

Biel, róż, czerwień: postać Ewy



Punkty pomiarowe 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07 i 10 (wyszczególnione w tabeli A2.1) charakteryzują się zbliżonym składem pierwiastkowym (Pb, Hg). Obecność Pb może świadczyć o zastosowaniu bieli ołowiowej (PbCO_3) $\cdot$ Pb(OH)_2 , a Hg – o zastosowaniu cynobru (HgS). Na widmie 10 (owoc) wykryto również sygnał S, pomimo niskiej czułości pomiaru tego pierwiastka. W widmie XRF zarejestrowanym dla obszaru pod piersiami Ewy (pomiar 02) intensywność sygnału Fe jest wyższa od zarejestrowanej w pozostałych punktach pomiarowych, co może wskazywać na obecność pigmentu żelazowego.

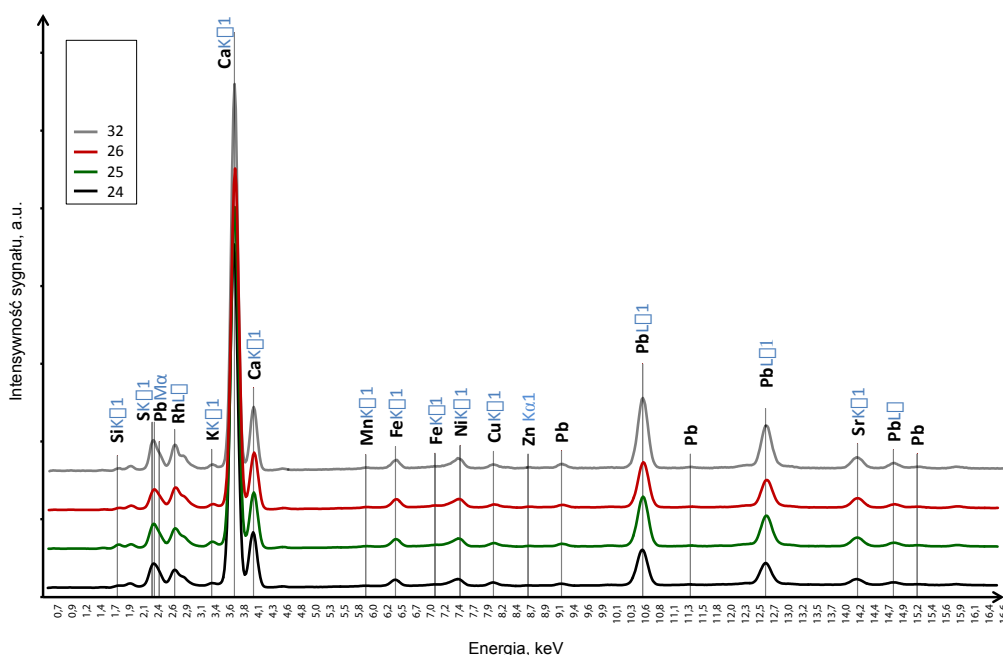
Biel, róż, czerwień: postać Adama



Punkty pomiarowe 12, 13, 14, 15, 16 i 18 charakteryzują się zbliżonym składem pierwiastkowym (Pb, Hg) oraz podobieństwem do punktów pomiarowych 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07 i 10 zarejestrowanych w obrębie figury Ewy. Obecność Pb może świadczyć o zastosowaniu bieli ołowiowej (PbCO_3) $\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$, natomiast obecność Hg o zastosowaniu cynobru (HgS). W widmach XRF zarejestrowanym dla obszarów 13 (pacha Adama), 16 (kostka Adama) i 18 (usta Adama) intensywność sygnału Fe przewyższa tę wykrytą w pozostałych punktach pomiarowych, co wskazuje na obecność pigmentu żelazowego, z pierwiastkami towarzyszącymi Al., Si, K. W widmie 18 widoczny jest również sygnał P.

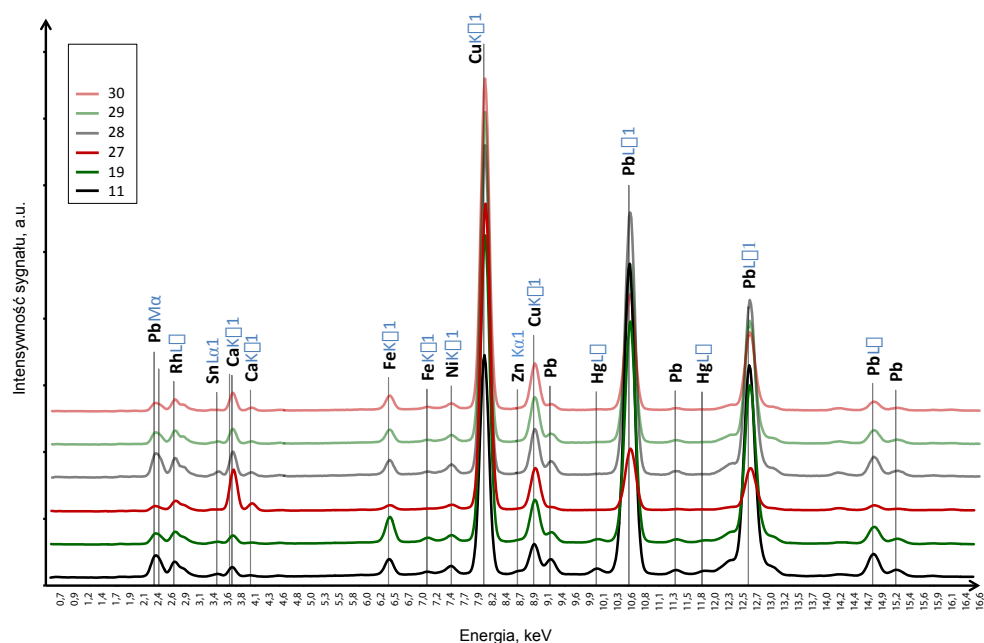
Widma XRF zarejestrowane w obrębie figury Adama charakteryzują się obecnością sygnałów Zn, których nie stwierdzamy w widmach zarejestrowanych dla obszarów postaci Ewy. Wyjątek stanowi pomiar 02 (pod biustem Ewy, cień).

Czerń: tło



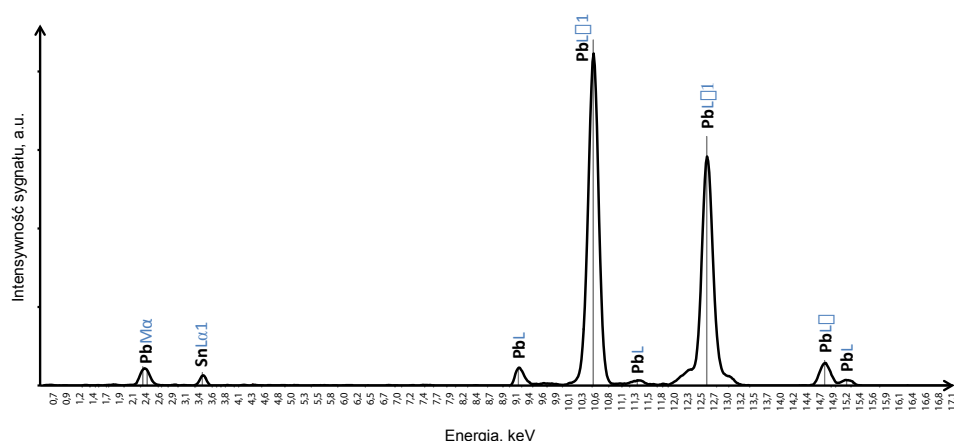
Metoda XRF nie pozwala na potwierdzenia obecności C, dlatego identyfikacja czerni organicznych bywa trudna i często dokonywana jest na podstawie wnioskowania pośredniego. Wyniki przeprowadzonych pomiarów umożliwiają jedynie stwierdzenie, że istnieje wysokie prawdopodobieństwo wykorzystania czerni organicznej do namalowania ciemnych partii obrazu. Gdyby w widmie XRF występował sygnał K o znacznej intensywności, można by było interpretować go jako świadectwo zastosowania czerni roślinnej. W badanym przypadku sygnał ten jest stosunkowo niewysoki. Intensywne sygnały Ca i P wskazywałyby natomiast na czernь kostną, jednak P nie został wykryty podczas przeprowadzonych badań.

Wyraźny sygnał Ca może wskazywać na obecność związków wapnia, np. kredy (CaCO_3), w warstwach podpowierzchniowych. Jednocześnie występujące w widmie sygnały Ca i S – można by było interpretować jako obecność gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Z badań konserwatorskich z 1994 roku wiemy, że w próbkach pobranych z obrazu występują zarówno kreda, jak i gips, zidentyfikowane metodami mikrokrystalicznymi: kreda została rozpoznana pod wierzchnią warstwą czerni węglowej w partii tła, gips zaś – w partii drzewa (*Raport Pracowni Konserwacji Sztuki Średniowiecznej Muzeum Narodowego w Warszawie: Cranach, Adam i Ewa*, 1994, archiwum dokumentacji konserwatorskiej MNW, próbki nr 2 i 3).



Wyraźne sygnały Cu, Pb, Sn i Fe pojawiają się w widmach zarejestrowanych w partiach zielonych liści (11, 19, 27, 28, 29 i 30), wskazując na obecność pigmentu miedziowego i związków żelaza z domieszkami (m.in. Al i Si), czyli na obecność naturalnego pigmentu żelazowego. Bez przeprowadzenia dodatkowych badań należy brać pod uwagę, że zielony kolor może być również mieszaniną pigmentu żółtego i niebieskiego. Wówczas obecność Pb i Sn może wskazywać na zastosowanie żółceni ołowiuowo-cynowej (Pb_2SnO_4) i niebieskiego pigmentu miedziowego, np. azurytu $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Z badań wykonanych w 1994 roku wiadomo, że azuryt wykryto wtedy metodami mikrokrystalicznymi w zielonej warstwie próbki pobranej z obrazu (*Raport...*, op. cit., próbka nr 3).

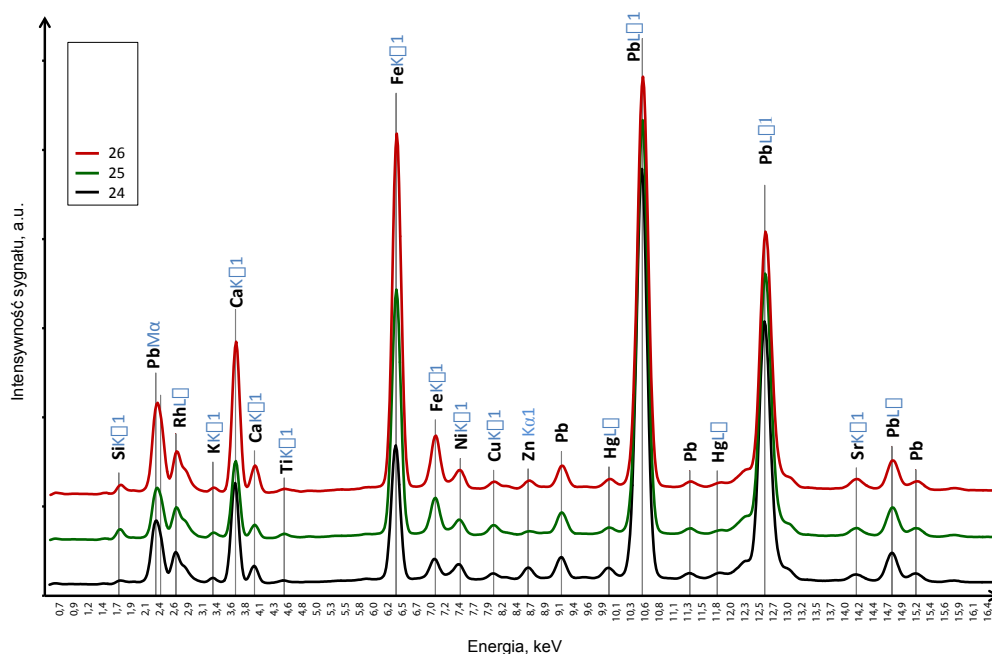
Wymiary okienka pomiarowego spektrometru wykorzystywanego podczas pomiarów wynoszą ok. $0,8 \times 0,5$ cm, dlatego trudno automatycznie uzyskać wybiórczo informacje o składzie pierwiastkowym niewielkich szczegółów znajdujących się wraz z tłem w badanym obszarze. W celu wyodrębnienia danych pochodzących od obecności jaśniejszego detalu w partii liści (pomiar 29) zarejestrowano także widmo dla ciemniejszego fragmentu liścia (pomiar 30). Po odjęciu intensywności sygnałów widma 30 od intensywności sygnałów widma 29 uzyskaliśmy widmo różnicowe 29–30, zaprezentowane na poniższym wykresie.



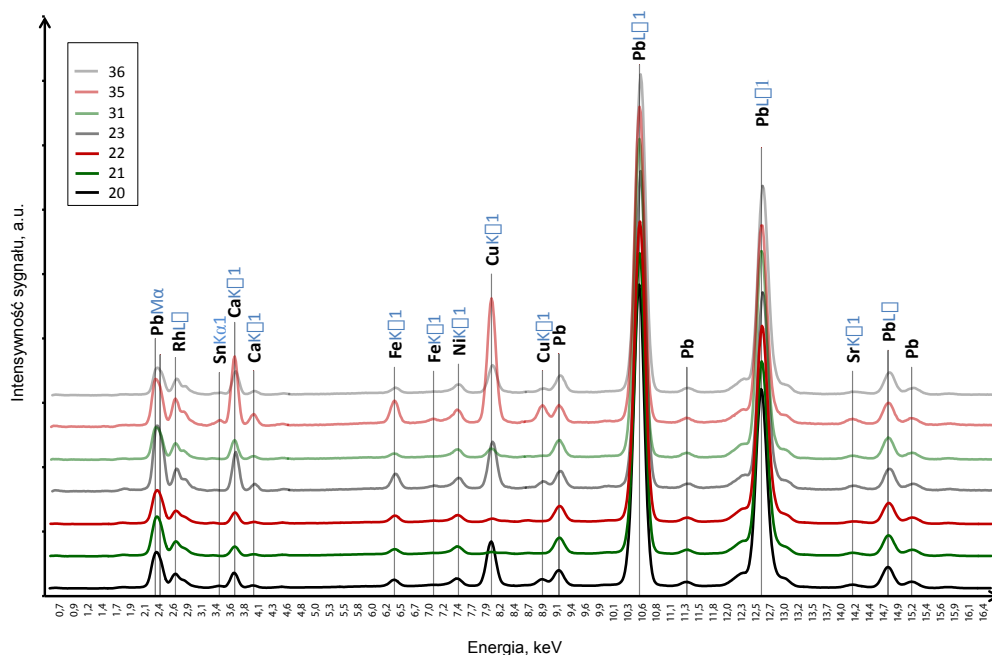
Widmo różnicowe 29 (b. jasny liść) – 30 (b. ciemny liść)

Widmo różnicowe odzwierciedla przybliżony skład pierwiastkowy farby, którą namalowany został jaśniejszy liść. Charakteryzuje się ono podwyższonymi zawartościami dwóch głównych pierwiastków: Pb i Sn, co ze znacznym prawdopodobieństwem można uznać za świadectwo obecności żółcieni ołowiowo-cynowej. Potwierdzenie takiej identyfikacji wymagałoby zastosowania jednej z metod analizy cząsteczkowej: spektroskopii Ramana lub spektroskopii w podczerwieni (FTIR).

Brąz: włosy



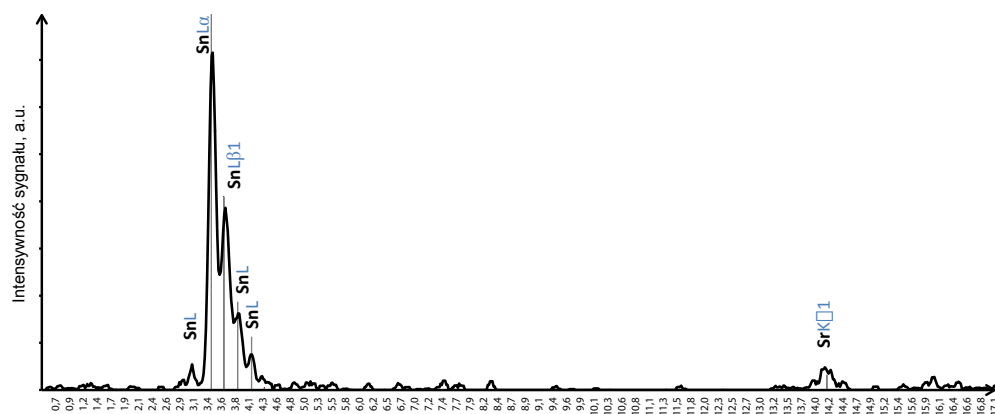
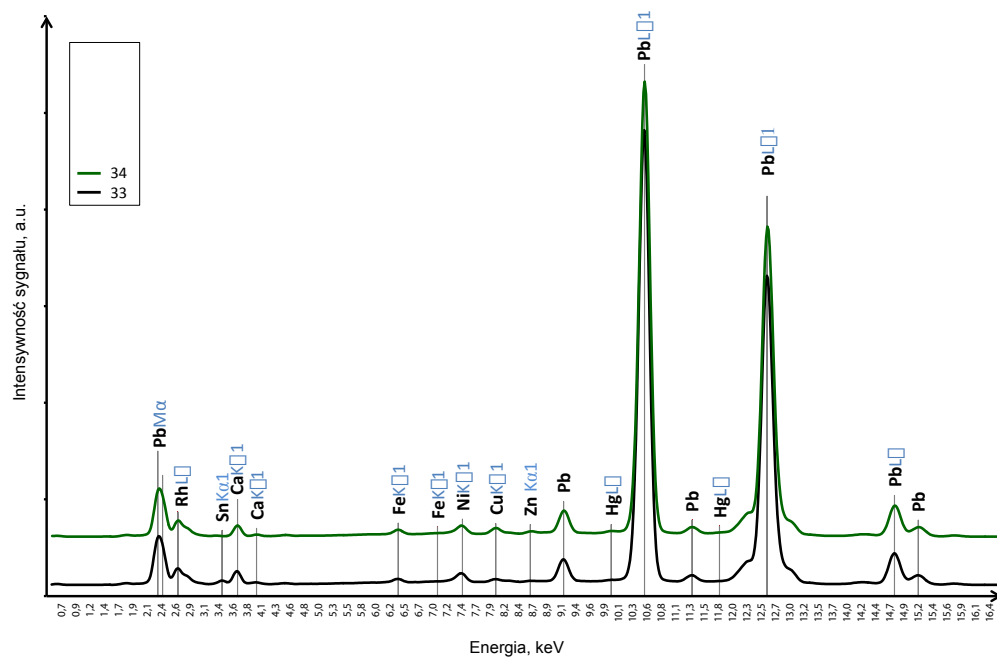
Brąz: drzewo, ziemia



Poszczególne punkty pomiarowe charakteryzują się zbliżonym składem pierwiastkowym – w zarejestrowanych widmach dominujące sygnały pochodzą od obecności

Pb oraz Fe w partii włosów (24–26), natomiast w partiach drzewa i ziemi (20–23, 31, 35–36) obecność Fe maleje, pojawia się tam natomiast sygnał Cu o różnicowanej intensywności.

Żółcień: wąż



Widmo różnicowe 33 (wąż, żółty) – 34 (wąż)

Pierwiastkiem różnicującym widma zarejestrowane dla dwóch obszarów w obrębie postaci węża – pomiary 33 (jaśniejszy, żółty) i 34 (ciemniejszy) – jest cyna. Trudno jednoznacznie zinterpretować uzyskany wynik, gdyż obecność Sn mogłaby świadczyć o zastosowaniu żółceni ołowiowo-cynowej (Pb_2SnO_4), ale wówczas należałoby oczekiwać również podwyższonych zawartości Pb, co nie ma tu miejsca.

Aneks 3. Identyfikacja substancji organicznych za pomocą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC/MS) oraz chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas (LC/MS)

Celem badań GC/MS i LC/MS, przeprowadzonych przez dr. Bartłomieja Witkowskiego i prof. dr. hab. Tomasza Gierczaka (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski), była identyfikacja naturalnych substancji organicznych – olejów schnących, wosków, żywic oraz białek – w mikropórkach pobranych z obrazu Lucasa Cranacha starszego Adam i Ewa¹ (zob. il. 9).

Metodyka badań

Przygotowanie próbek

Przed przystąpieniem do analizy niezbędne jest odpowiednie przygotowanie próbek, konieczne dla zapewnienia wysokiej jakości przyszłych wyników. Najpierw każda z próbek została dwukrotnie wyekstrahowana za pomocą trichloroetenu w celu usunięcia wtórnych środków konserwatorskich, które utrudniają identyfikację oryginalnych materiałów. Następnie każda została podzielona na dwie frakcje: białkową – oddzieloną od pozostałych składników próbki za pomocą wodnego roztworu amoniaku – oraz lipidową, stanowiącą pozostałość po ekstrakcji frakcji białkowej.

Metoda identyfikacji białek: LC/MS

Analiza aminokwasów białkowych została przeprowadzona za pomocą chromatografu cieczowego LC20 (Shimadzu) połączonego z tandemowym spektrometrem mas QTRAP 3200 (Applied Biosystem/MDS SCIEX). Otrzymane wyniki pozwoliły na uzyskanie szczegółowych informacji na temat składu aminokwasowego i ilości białka w przebadanych próbkach.

Metoda analizy naturalnych olejów, wosków oraz żywic: GC/MS

Analiza olejów schnących, wosków oraz żywic została przeprowadzona za pomocą chromatografu gazowego GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu) połączonego z kwadrupolowym spektrometrem mas QP-5000 (Shimadzu). Otrzymane wyniki pozwoliły na identyfikację wymienionych substancji w przebadanych próbkach.

Analiza wzorców

LC/MS oraz GC/MS są metodami analizy porównawczej, co oznacza, że identyfikację danej substancji w próbce musi poprzedzać wcześniejsza analiza odpowiednich wzorców². Z tego powodu przed przystąpieniem do analizy próbek przeprowadzona została analiza szeregu białek, wosków, olejów schnących oraz żywic często spotykanych w tradycji technik malarskich późnego średniowiecza i wczesnego renesansu północnego. Umożliwiło to ich identyfikację w próbkach pobranych z obrazu Cranacha.

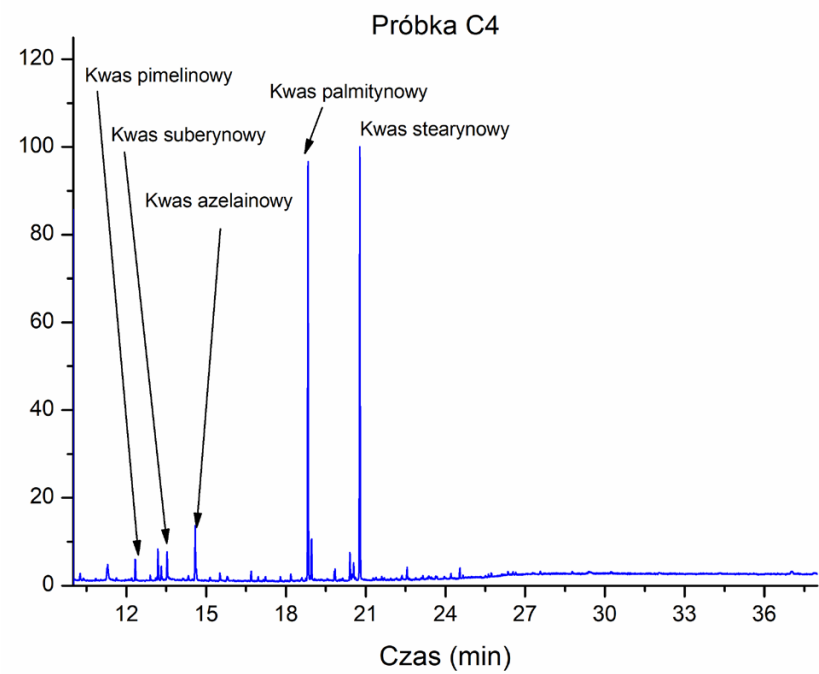
Analiza próbek pobranych z obrazu

Numer próbki	Masa (mg)
C2	0.77
C4	0.10
C9	0.11
C10	0.19

Tab. A3.1. Wykaz próbek poddanych badaniom GC/MS i LC/MS

Wymienione w tabeli próbki zostały przygotowane i przeanalizowane za pomocą GC/MS i LC/MS zgodnie z opisaną na wstępie procedurą. Wyniki identyfikacji olejów schnących, wosków i żywic oraz rozpoznania białek zostały opisane w dwóch kolejnych sekcjach poniżej.

Identyfikacja olejów, wosków oraz żywic (GC/MS)



II. A3.1. Chromatogram frakcji lipidowej próbki C4

W próbce C4 wykryto kwasy azelainowy, palmitynowy i stearynowy (il. A3.1). Bardzo podobne wyniki otrzymano dla pozostałych próbek, z wyjątkiem C2, w której zawartość kwasów tłuszczowych była bardzo niska. Dane te wskazują na obecność zdegradowanego spoiwa olejnego w próbkach C4, C9 oraz C10.

Numer próbki	P/S	A/P	Zawartość kwasów dikarboksylowych (%)	Zidentyfikowany olej
C2	–	0.1	8	Nie wykryto oleju schnącego
C4	1.0	0.3	20	Olej lniany
C9	1.0	0.5	35	Olej lniany
C10	0.8	0.4	31	Olej lniany

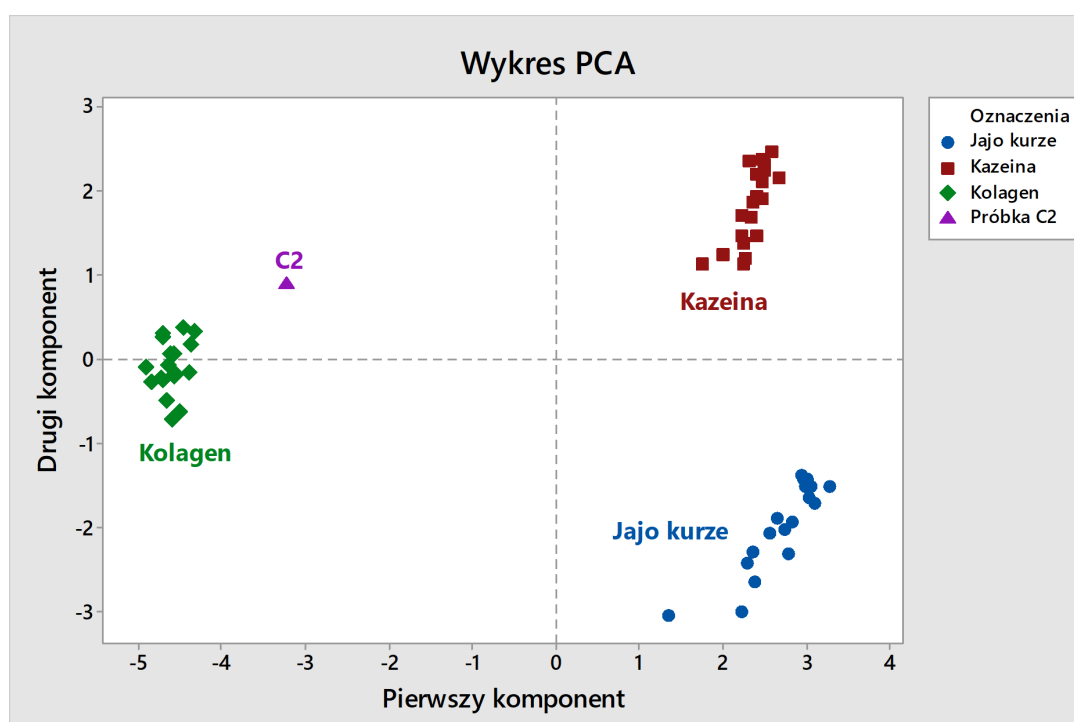
Tab. A3.2. Wyniki ilościowej analizy kwasów tłuszczowych

Każdy olej schnący charakteryzuje inna wartość współczynnika P/S – względnej zawartości kwasu palmitynowego i stearynowego³. Zdegradowane (wyschnięte) oleje schnące charakteryzuje także wysoka zawartość kwasu azelainowego względem kwasu palmitynowego (A/P≥0.3). Dla najpopularniejszych naturalnych spoiw olejnych, tradycyjnie stosowanych w dawnym malarstwie, wartości współczynników P/S zawierają się w przedziale: 1–2 dla oleju lnianego, 2–3 dla oleju orzechowego, 3–8 dla oleju mاکowego, a także ≈ 2.5–3.5 dla żółtka jaja kurzego. Metoda ta pozwala

więc na identyfikację naturalnych olejów schnących i spoiw temperowych, tradycyjnie stosowanych w malarstwie⁴. Jak wynika z tabeli A3.2, w przebadanych próbkach został wykryty olej lniany⁵. Na podstawie otrzymanych danych można także wykluczyć obecność jaja kurzego – $P/S < 2$.

Wyniki analizy białek (LC/MS)

Analiza próbki C2 wykazała obecność w niej białka, a jego brak w pozostałych. Względna zawartość aminokwasów białkowych została wykorzystana w celu identyfikacji wykrytego w C2 białka. Analiza podobieństwa została przeprowadzona za pomocą analizy składowych głównych (*principal component analysis*, PCA). Na wykresie PCA (il. A3.2) białka o podobnym składzie aminokwasowym tworzą osobne ugrupowania, składające się z blisko położonych punktów. Jeśli punkt odpowiadający badanej próbce położony jest blisko lub wewnątrz grupy danego białka wzorcowego, oznacza to obecność tego białka w próbce. Jeśli punkt ten leży na linii dzielącej grupy wzorców, może to oznaczać obecność mieszaniny białek.



II. A3.2. Analiza podobieństwa składu aminokwasowego białek wykrytych w próbce C2

Na wykresie PCA (il. A3.2) próbka C2 lokuje się najbliżej skupienia odpowiadającego kolagenowi, który jest głównym składnikiem tkanek łącznych. Wynik ten jednoznacznie wskazuje, że próbka zawiera klej zwierzęcy, co dodatkowo potwierdzone jest obecnością w niej hydroksyproliny.

Podsumowanie

Nr próbki	Zidentyfikowane surowce
C2	Klej zwierzęcy
C4	Olej lniany
C9	Olej lniany
C10	Olej lniany

Tab. A3.3. Podsumowanie otrzymanych wyników

Jak pokazuje tabela A3.3, w trzech próbkach zidentyfikowany został olej lniany, w jednej zaś klej zwierzęcy. Otrzymane wyniki nie wykazują obecności spoiwa temperowego zawierającego żółtko jaja kurzego.

PRZYPISY

¹ Bartłomiej Witkowski et al., *Identification of proteins, drying oils, waxes and resins in the works of art micro-samples by chromatographic and mass spectrometric techniques*, „Journal of Separation Science” 2018, t. 41, nr 3, s. 630.

² Zob. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, red. Maria Perla Colombini, Francesca Modugno, John Wiley, Chichester 2009.

³ Ibidem.

⁴ Ibidem.

⁵ Ibidem; Alessia Andreotti et al., *Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample*, „Analytical Chemistry” 2006, t. 78, nr 13, s. 4490; Maria Perla Colombini et al., *Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry*, „Accounts Chem. Res” 2010, t. 43, nr 6, s. 715.

Aneks 4. Nieinwazyjne badania substancji organicznych przeprowadzone metodą nieinwazyjnej odbiciowej spektrometrii FTIR

Badania przeprowadziła dr Magdalena Wróbel-Szypuła (Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów, Muzeum Narodowe w Warszawie).

Metodyka

Widma wykonane zostały w 26 punktach (zob. il. 9) o średnicy 4 cm, za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), z zastosowaniem spektrometru Alpha FTIR firmy Bruker wyposażonego w zewnętrzną przystawkę odbiciową, w którym wykorzystywany jest detektor DLaTGS (*deuterated L-alanine doped tri-glycine sulphate*). Każdy pomiar poprzedzony był wykonaniem kalibracji za pomocą wykonania widma złotej blaszki umieszczonej w wymiennej nakładce. Rozdzielczość wynosiła 4 cm⁻¹, natomiast pomiary były wykonywane w zakresie 4000–400 cm⁻¹. Wyniki poddano transformacji z punktów pomiarowych oznaczających wartości parametru refleksji w wartości pseudoabsorbancji = $\log(1/R)$. Identyfikacji grup związków organicznych dokonano na podstawie literatury oraz widm wzorców własnych, sporządzonych z odczynników firmy Kremer.

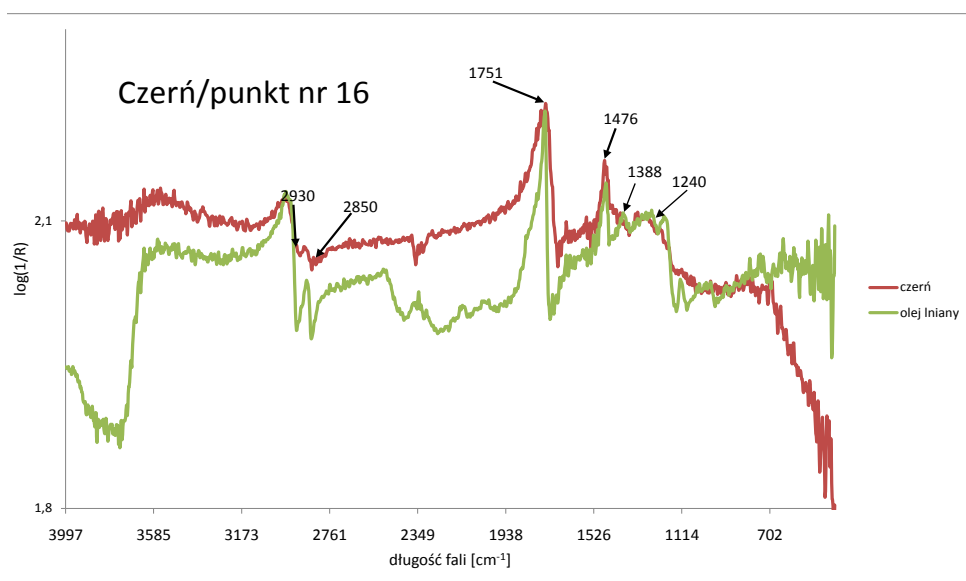
Wyniki

Punkt pomiarowy	Związki organiczne	Dodatkowo
1. Adam, noga (x = 13 cm, y = 6 cm)	olej	biel ołowiowa
2. Adam, ręka (x = 6 cm, y = 24,5 cm)	olej	biel ołowiowa
3. Adam, prawa pierś (x = 9,5 cm, y = 32,5 cm)	olej	biel ołowiowa
4. Adam, prawa pacha (x = 9 cm, y = 30 cm)	olej	biel ołowiowa
5. Adam, prawe udo (x = 10 cm, y = 18 cm)	olej, ślady białka	biel ołowiowa
6. Adam, włosy (x = 10, 5 cm, y = 40 cm)	olej, ślady białka	cynober, biel ołowiowa
7. Ewa, noga (x = 35,5 cm, y = 19,3 cm)	olej, ślady białka	biel ołowiowa
8. Ewa, kolano (x = 31 cm, y = 12,5 cm)	olej	biel ołowiowa
9. Ewa, ręka (x = 33,7 cm, y = 33,5 cm)	olej	biel ołowiowa
10. Ewa, ręka2 (x = 27 cm, y = 31 cm)	olej, ślady białka	biel ołowiowa
11. Ewa, policzek (x = 31 cm, y = 36,3 cm)	olej	biel ołowiowa
12. Ewa, piersi, cień (x = 33,5 cm, y = 30 cm)	olej, ślady białka	biel ołowiowa
13. Jabłko (x = 29 cm, y = 34,5 cm)	olej	biel ołowiowa
14. Ewa, włosy (x = 29,5 cm, y = 26,5 cm)	olej	
15. Ewa, włosy 2 (x = 32 cm, y = 37,5 cm)	olej	cynober
16. Czerń (x = 41 cm, y = 11,5 cm)	olej	
17. Tło, czern2 (x = 18,5 cm, y = 12 cm)	olej, ślady białka	żółta ochra
18. Liście (x = 16,8 cm, y = 56,5 cm)	olej	
19. Liść Ewa (x = 35 cm, y = 23 cm)	olej, ślady białka	biel ołowiowa
20. Liść 2a (x = 36 cm, y = 45,5 cm)	olej, ślady białka	
21. Tło, drzewo (x = 3 cm, y = 56,5 cm)	olej	

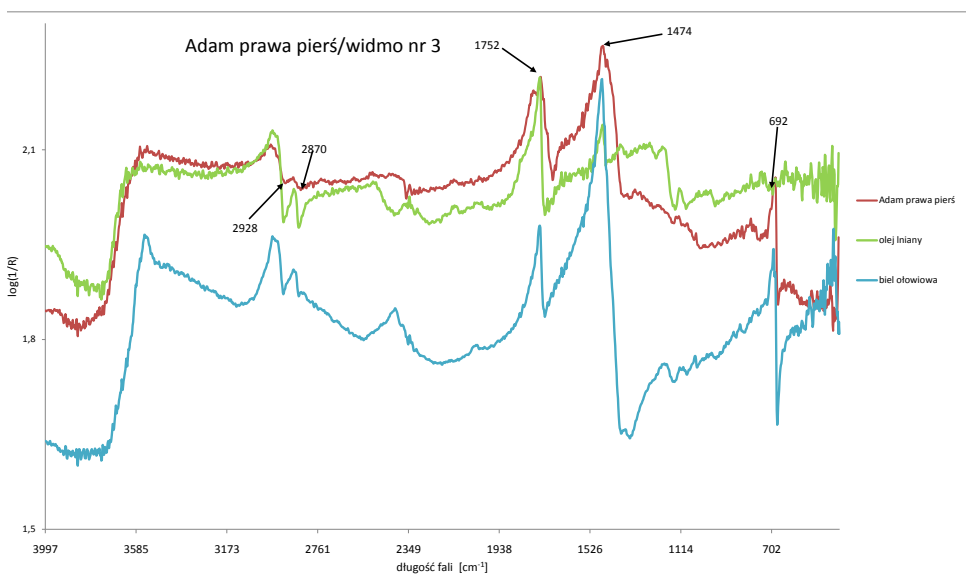
22. Drzewo (x = 16,8 cm, y = 56,5 cm)	olej, ślady białka	
23. Ziemia, drzewo (x = 18 cm, y = 5,5)	olej, ślady białka	
24. Ziemia (x = 27 cm, y = 2 cm)	olej	żółta ochra
25. Wąż, niebieski (x = 22 cm, y = 41,5 cm)	olej	biel ołowiowa
26. Wąż, żółty (x = 20,5 cm, y = 44 cm)	olej	żółcień cynowo-ołowiowa

Tab. A4.1. Wyniki analizy widm wykonanych spektrometrem FTIR

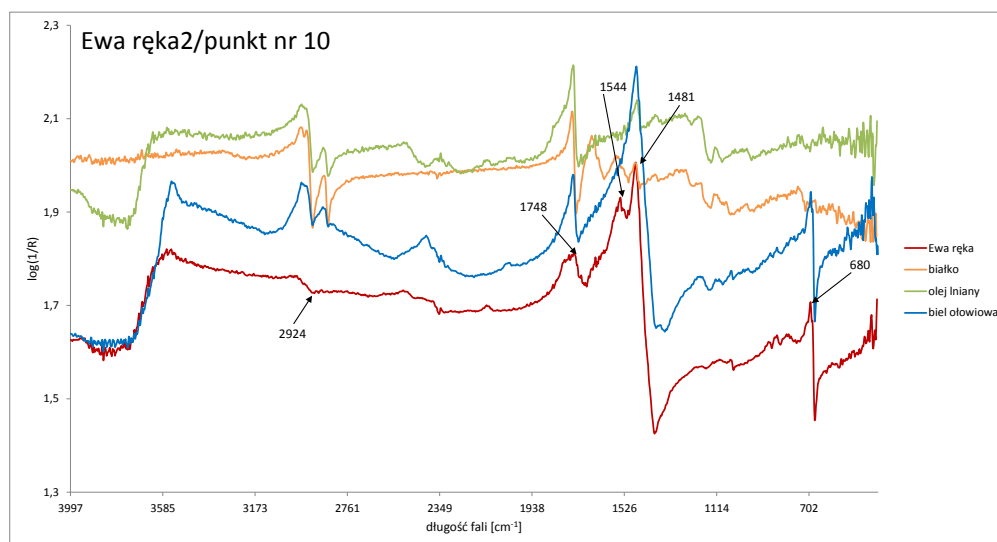
We wszystkich punktach pomiarowych występuje olej, ponieważ w widmach występują charakterystyczne piki przy 2930, 2850, 1751, 1476, 1388 oraz 1240 cm^{-1} , np. w przedstawionym poniżej widmie nr 16. Fakt ten świadczy o tym, że obraz został w większości namalowany za pomocą techniki olejnej. Podobny wynik uzyskujemy w analizie próbek za pomocą chromatografii gazowej (GC/MS) (zob. Aneks 3).



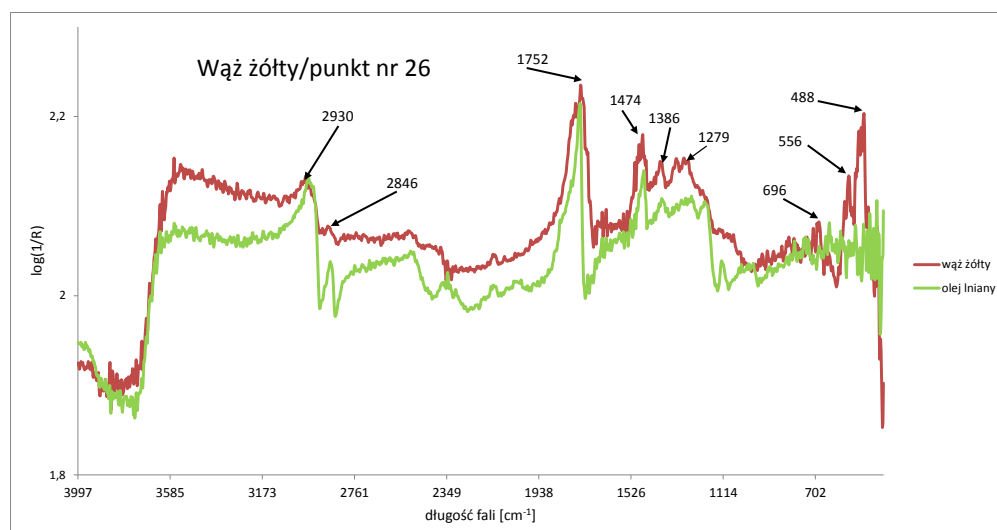
W wielu punktach pojawiają się również piki świadczące o obecności bieli ołowiowej, co ilustruje widmo nr 3. Pod tym względem rezultaty spektrometrii FTIR są zgodne z wynikami spektrometrii XRF (zob. Aneks 2). Z obydwu badań wynika, że w analizowanym obrazie malarz zastosował biel ołowiową.



Ponadto w niektórych punktach: 5 (Adam, prawe udo), 6 (Adam, włosy), 7 (Ewa noga), 10 (Ewa ręka2), 12 (Ewa, klatka piersiowa, cień), 17 (tło, czern2), 19 (liść, Ewa2), 20 (liść 2a), 22 (drzewo), 23 (ziemia, drzewo) – pojawiają się charakterystyczne piki przy 1748, 1544 i 1481 cm^{-1} . W szczególności pik przy 1544 cm^{-1} świadczy o obecności substancji zawierającej wiązania C-N oraz N-H. Występują one w związkach białkowych, które wchodzi w skład m.in. jaja kurzego. Na załączonym widmie z punktu 10 (Ewa, ręka2) uwidocznione są piki występujące ponadto w olejach oraz bieli ołowiowej.



Innym punktem, w którym badania wykonane za pomocą spektrometru FTIR są zgodne z wynikami analiz spektrometrami XRF oraz Ramana (zob. Aneks 2), jest widmo pobrane w punkcie nr 26, gdzie namalowany jest żółty wąż (widmo nr 26). Poza pikami świadczącymi o obecności oleju oraz bieli ołowiowej widoczny są piki przy 556 i 488 cm^{-1} charakterystyczne dla żółcieni cynowo-ołowiowej.



BIBLIOGRAFIA REFERENCYJNA

- Alessia Andreotti et al., *Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample*, „Analytical Chemistry” 2006, t. 78, nr 13, s. 4490–4500.
- Benesz Hanna, *Temat na pokuszenie*, „Art&Business” 2012, nr 11 (262), s. 82–83.
- Braune Heinz, Wiese Erich, *Katalog der Gemälde und Skulpturen. Schlesisches Museum der Bildenden Künste Breslau*, Breslau 1926.
- Cennini Cennino, *Rzecz o malarstwie*, Wrocław 1955.
- Colombini Maria Perla et al., *Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry*, „Accounts of Chemical Research” 2010, t. 43, nr 6, s. 715–727.
- Cranach Digital Archive, <https://lucascranach.org/> [dostęp: 26.11.2024].
- Friedländer Max J., Rosenberg Jakob, *The Paintings of Lucas Cranach*, New York 1978.
- Grimm Claus, *Die Anteile von Meister und Werkstatt. Zum Fall Lucas Cranach d. Ä. [w:] Unsichtbare Meisterzeichnungen auf dem Malgrund. Cranach und seine Zeitgenossen*, red. Ingo Sandner, Regensburg 1998, s. 67–82.
- Heidenreich Gunnar, *Lucas Cranach the Elder. Painting materials, techniques and workshop practice*, Amsterdam 2007.
- Heydenreich Gunnar, *Adam and Eve in the Making [w:] Temptation in Eden. Lucas Cranach's Adam and Eve*, red. Colin Campbell, kat. wyst., Courtauld Institute of Art Gallery, Somerset House, London 2007, s. 18–33.
- Iwanicka Magdalena et al., *Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings*, „Microchemical Journal” 2018, t. 138, s. 7–18.
- Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, red. Maria Perla Colombini, Francesca Modugno, Chichester, UK 2009.
- Rampazzi Laura et al., *Non-invasive techniques for revealing the palette of the Romantic painter Francesco Hayez*, „Spectrochimica Acta Parta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy” 2017, t. 176, s. 142–156.
- Rosi Francesca et al., *Micro transflection on a metallic stick: an innovative approach of reflection infrared spectroscopy for minimally invasive investigation of painting varnishes*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2017, t. 409, s. 3187–3197.
- Rudniewski Piotr et al., *Pigmenty. Analiza mikrochemiczna i instrumentalna*, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Warszawa 2018.
- Schade Werner, *Malarski ród Cranachów*, tłum. Ewa Żakowska, Warszawa 1980.
- Schawe Martin, *Cranach in Bayern*, kat. wyst., Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Alte Pinakothek 2011, München 2011.
- Steinborn Bożena, *Obrazy Cranachowskie [w:] Nobile claret opus. Studia z dziejów sztuki dedykowane Mieczysławowi Złatowi*, red. Lech Kalinowski, Stanisław Mossakowski, Zofia Ostrowska-Kęłowska Wrocław 1998, s. 45–49.
- Steinborn Bożena, Ziemia Antoni, *Malarstwo niemieckie do 1600 roku. Katalog zbiorów / Deutsche Malerei bis 1600. Bestandskatalog*, Muzeum Narodowe w Warszawie, Warszawa 2000, nr kat. 8, s. 44–47.
- Vahur Signe et al., *ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2016, 408, s. 3373–3379.
- Witkowski Bartłomiej et al., *Identification of proteins, drying oils, waxes and resins in the works of art micro-samples by chromatographic and mass spectrometric techniques*, „Journal of Separation Science” 2018, t. 41, nr 3, s. 630–638.

Wood Christopher S., *Albrecht Altdorfer and the Origins of Landscape*, Chicago 1993.
Ziomba Antoni, *Lucas Cranach starszy, Adam i Ewa*, [nota katalogowa] [w:] Dorota Folga-Januszczyńska, Matthias Winzen et al., *Das Heilige und der Leib. Schätze aus dem Nationalmuseum Warschau / Duchowość i cielesność. Skarby Muzeum Narodowego w Warszawie*, kat. wyst., Staatliche Kunsthalle, Baden-Baden, Muzeum Narodowe w Warszawie, Ostfildern-Ruit 2005, s. 90.

Prof. dr hab. Tomasz Gierczak – chemik atmosfery, profesor chemii fizycznej i analitycznej. Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie obecnie jest kierownikiem Pracowni Radiochemii i Chemii Atmosfery. Przez wiele lat związany z Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences na Uniwersytecie Kolorado Boulder. Posiada ponad czterdziestoletnie doświadczenie w wykorzystaniu chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas do śladowych analiz skomplikowanych mieszanin związków chemicznych. Autor ok. 90 publikacji ogłoszonych w recenzowanych czasopismach. Równocześnie współautor szeregu ekspertyz obejmujących analizę przedmiotów zabytkowych.

Dr Aleksandra Janiszewska-Cardone – kuratorka Zbiorów Dawnej Sztuki Europejskiej Muzeum Narodowego w Warszawie, specjalizuje się w nowożytnym malarstwie niderlandzkim, holenderskim i flamandzkim. Kuratorka wystawy *Różne spojrzenia. Malarstwo holenderskie i flamandzkie z kolekcji ERGO Hestii* (MNW, 2021), współkuratorka: *W warsztacie niderlandzkiego mistrza...* (MNW, 2017); *With a Curious Eye. Mannerist Painting from the National Museum in Warsaw* (Tallin, 2017); *Cranach. Natura i sacrum* (MNW, 2021). Członkini International Council of the Curators of Dutch and Flemish Art (CODART), gdzie zasiada w panelu doradczym ds. inkluzji.

Justyna Kwiatkowska – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (autorka pracy magisterskiej pt. „LA-ICP-MS w badaniach niejednorodnych obiektów zabytkowych”). Od 2016 pracuje w Muzeum Narodowym w Warszawie w Pracowni Badań i Ochrony Muzealiów. Zajmuje się realizacją badań fizykochemicznych zróżnicowanych dzieł sztuki z zastosowaniem m.in. spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF), spektroskopii w podczerwieni metodą osłabionego całkowitego odbicia (ATR-FTIR) oraz stratygrafii warstw technologicznych. Współautorka publikacji dotyczących analizy spoiw i pigmentów m.in. w pracach Henryka Siemiradzkiego, malarstwie Józefa Chełmońskiego, portrecie mumiowym chłopca czy miniaturach portretowych na podłożu miedzianym.

Dr Elżbieta Pilecka-Pietrusińska – konserwatorka malarstwa i rzeźby polichromowanej; absolwentka Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie; od 1988 pracuje w Muzeum Narodowym w Warszawie w dziale Konserwacji Zbiorów, od 2016 na stanowisku kierownika Pracowni Badań i Ochrony Muzealiów; uzyskała doktorat na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Wykonuje konserwacje i badania dzieł sztuki. Jest współautorką wielu artykułów i opracowań związanych z techniką i technologią obrazów, w tym m.in. dotyczących badań technologicznych obrazu z warsztatu

Rembrandta *Portret młodzieńca w kapeluszu* z kolekcji MNW pt. *Bildnis eines jungen Mannes mit Hut*” aus Rembrandt – Werkstatt im Lichte physikalisch-chemischer Untersuchungen („Bulletin du Musée National de Varsovie” 1997, R. 38, nr 1–4, wspólnie z Andrzejem Laskiem).

Dr Olga Syta – pracuje w prywatnej firmie zajmującej się badaniami konserwatorskimi oraz na Wydziale Chemii UW, gdzie obsługuje skaningowy i transmisyjny mikroskop elektronowy. Absolwentka Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych UW (2012) oraz Centrum Studiów Latinoamerykańskich UW (2014). Na tej samej uczelni w 2019 uzyskała stopień doktora nauk chemicznych (tytuł dysertacji: „Niejednorodność chemiczna ciał stałych w badaniach archeometrycznych metodami spektralnymi ze szczególnym uwzględnieniem metody LA-ICP-MS”). Jej praca naukowo-badawcza dotyczy zastosowania metod fizyko-chemicznych w analizie obiektów zabytkowych.

Dr hab. Barbara Wagner, prof. ucz. – profesor w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego; chemik (1997), magister sztuki po Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie ze specjalizacją konserwator starodruków, grafiki i skóry zabytkowej (1995). Jej zainteresowania badawcze to mikro- i nieniszczące metody spektralne. Od 2016 kieruje Interdyscyplinarnym Laboratorium Badań Archeometrycznych w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW; działa w polskim konsorcjum dla badań obiektów zabytkowych metodami fizyko-chemicznymi E-RIHS.pl (<http://www.e-rihs.pl/>), organizuje konferencję Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków, AChwOZ (<http://analizazabytkow.pl/>).

Dr Bartłomiej Witkowski – chemik-analitik, absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, od 2016 zatrudniony na stanowisku adiunkta. Posiada ponad 15-letnie doświadczenie w wykorzystaniu chromatografii gazowej (GC) i cieczowej (LC) połączonych ze spektrometrią mas (MS) w analizach związków organicznych w złożonych matrycach. Kierownik i wykonawca projektów badawczych obejmujących chemię atmosfery i analizę zabytków. Autor szeregu ekspertyz wykorzystujących GC/MS i LC/MS wykonanych na zlecenie podmiotów z sektora prywatnego oraz publicznego. Jego dorobek naukowy to ponad 20 publikacji w czasopiśmie recenzowanych, opisujących m.in. analizy obiektów zabytkowych za pomocą autorskich metod GC/MS i LC/MS.

Dr Magdalena Wróbel-Szypuła – doktor nauk chemicznych, absolwentka Uniwersytetu w Leeds w Wielkiej Brytanii oraz Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, członek zespołu Pracowni Badań i Ochrony Muzealiów w Dziale Konserwacji Muzeum Narodowego w Warszawie. Autorka publikacji w międzynarodowych czasopiśmie: „Journal of Physical Chemistry B”, „Biophysical Journal”, „Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies”, „Journal of Planar Chromatography – Modern TLC, Acta Chromatographica”. Jej głównym obszarem zainteresowań są badania zmian chemicznych zachodzących na obiektach muzealnych, jak również identyfikacja syntetycznych barwników za pomocą nieniszczących metod spektroskopowych.