

## ANALIZA WARSTW MALARSKICH POCHODZĄCYCH Z IKON Z CERKWI W KORYTNIKACH

### ANALYSIS OF PAINTING LAYERS IN ORTHODOX CHURCH ICON PAINTINGS AT KORYTNIKI (SOUTHEASTERN POLAND)

MAGDALENA PAŃCZYK<sup>1</sup>, EWA PAŃCZYK<sup>2</sup>, JAROSŁAW GIEMZA<sup>3</sup>, ELŻBIETA GAŹDZICKA<sup>1</sup>,  
JUSTYNA OLSZEWSKA-ŚWIETLIK<sup>4</sup>, LESZEK GIRO<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Głównym celem pracy jest identyfikacja zapraw i pigmentów mineralnych pochodzących z ikon z cerkwi w Korytnikach koło Przemyśla, ze zbiorów Działu Sztuki Cerkiewnej Muzeum Zamek w Łańcucie. Do ustalenia stratygrafii warstw malarskich zastosowano mikroskopię optyczną, mikroskopię elektronową (SEM-EDS) i instrumentalną neutronową analizę aktywacyjną (INAA). Szczegółowa analiza warstw malarskich pozwoliła na identyfikację pigmentów brązowych, czerwonych, zielonych, niebieskich i żółtych.

**Słowa kluczowe:** ikony, pigmenty, zaprawy, warstwy malarskie, SEM-EDS, INAA, technologia i technika malarska.

**Abstract.** The main aim of this work is to identify the grounds and mineral pigments in icons from ST Demetrius Orthodox Church at Korytniki near Przemyśl, collected at the Orthodox Art Department of the Castle Museum in Łańcut. The samples were analysed by optical microscopy, electron microscopy SEM-EDS and INAA in order to determine the stratigraphy of the artworks. The detailed analyses of painting layers allowed to identify the brown, red, green, blue and yellow pigments.

**Key words:** icons, pigments, grounds, painting layers, SEM-EDS, INAA, painting technology and technics.

## WSTĘP

Przedmiotem badań jest grupa niezwykle interesujących ikon z cerkwi pw. Świętego Dymitra w podprzemyskiej wsi Korytniki. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że te duże klasy dzieła dawnej sztuki cerkiewnej (XVI–XVII w.) nie stanowią jednorodnego stylistycznie zespołu. Wskazuje to na ich wtórne umieszczenie w prowincjonalnej świątyni. Naturalnym miejscem ich pierwotnej lokalizacji wydają się być miejskie i klasztorne cerkwie Przemyśla. W przypadku ikon XVI-wiecznych do translokacji mogło dojść już w XVII lub

XVIII w., kiedy upowszechnił się typ wysokiego wielostrefowego ikonostasu, charakterystyczny dla sztuki cerkiewnej ukraińskiego kręgu kulturowego. Wysokie przegrody ołtarzowe w pierwszej kolejności były wprowadzane do świątyń, które mogły sprostać dużym kosztom fundacji. Jednocześnie stare wyposażenie trafiało najczęściej do pobliskich wiejskich cerkwi. Podobne nasilenie translokacji wyposażenia (wobec nowych stylistycznych i ideowych prądów kształtujących oblicze świątyni) miało miejsce pod koniec XIX w.

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: magdalena.panczyk@pgi.gov.pl, elzbieta.gazdzicka@pgi.gov.pl, leszek.giro@pgi.gov.pl

<sup>2</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa; e-mail: e.panczyk@ichtj.waw.pl

<sup>3</sup> Muzeum Zamek w Łańcucie, ul. Zamkowa 1, 37-100 Łańcut; e-mail: ikony@zamek-lancut.pl

<sup>4</sup> Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, Sienkiewicza 30/32, 87-100 Toruń; e-mail: justyna.olszewska-swietlik@umk.pl



**Fig. 1. Cerkiew w Korytnikach (obecnie kościół katolicki)**

Orthodox Church in Korytniki (now catholic church)

Do najcenniejszych ikon, które przywieziono do Łańcuta z Korytnik należą trzy XVI wieczne ikony: Św. Jan Ewangelista, Sąd Ostateczny (dwa fragmenty) i Chrzest Pański. Dwie ostatnie zostały uszkodzone przez przecięcie (XIX/XX w.) i wykorzystane jako elementy konstrukcyjne do wykonania innego wyposażenia cerkwi, co sugeruje, że musiały być własnością parafii od dłuższego czasu, a w opinii wiernych nie przedstawiały większej wartości. Wszystkie trzy ikony powstały na początku XVI w. Ikona Chrzest Chrystusa (Objawienia Pańskiego), biorąc pod uwagę temat przedstawienia i rozmiary, najprawdopodobniej była obrazem chramowym (mówiącym o wezwaniu cerkwi) przegrody ołtarzowej. Jeśli tak było w istocie, to wskazanie miejsca jej pierwotnego pochodzenia nie nastęrcza kłopotów, ponieważ na obszarze dekanatów przemyskiego i pruchnickiego cerkwie pw. Objawienia Pańskiego istniały tylko w Przemyślu i Krównikach. Cerkiew przemyska (odległa o 8 km i położona na tym samym brzegu Sanu co Korytniki) została zniesiona i rozebrana w końcu XVIII wieku. To zapewne z niej przeniesiono wówczas do Korytnik ikonę Chrztu Chrystusa (lub wszystkie trzy) (Giemza, 2003).

Istniejącą obecnie murowaną cerkiew w Korytnikach (fig. 1) wzniesiono w 1866 r., na miejscu starej drewnianej świątyni (pierwsze wzmianki z 1436 r.), zachowując dawne wezwanie. Cerkiew korytnicka należała początkowo do dekanatu niżankowskiego, później do przemyskiego (miejskiego). Jej filią była drewniana cerkiew w Krasicach (odległa o 5 km). Do 1945 r. służyła grekokatolikom (ostatnim grekokatolickim proboszczem był ks. Teodor Zelenyj). Po wysiedleniu ludności ukraińskiej, od lata 1945 r. pozostawała opuszczona. Od 1970 r. pełni funkcję kościoła rzymskokatolickiego. W 1965 i 1966 r., ruchome wyposażenie cerkwi zostało przewiezione do Wojewódzkiej Składnicy Zabytków Ruchomych w Łańcucie (obecnie Dział Sztuki Cerkiewnej Muzeum Zamku w Łańcucie), w celu zabezpieczenia go przed dewastacją i poddania pracom konserwatorskim. Oprócz wspomnianych wcześniej XVI-wiecznych ikon, w zbiorach Muzeum Zamek w Łańcucie znajdują się jeszcze dwie ikony z Korytnik: pochodząca z początku XVII wieku ikona Święty Onufry i XV-wieczna ikona Święta Paraskewa Tyrnowska, które również były obiektem prezentowanych badań.

## METODYKA I MATERIAŁ BADAWCZY

Interdyscyplinarne badania porównawcze malarstwa cerkiewnego z dawnej Rzeczypospolitej mogą stanowić niezwykle cenne źródło informacji dla historyków sztuki i konserwatorów malarstwa ikonowego. Do szczegółowych badań warstw malarzkich wytypowano cztery ikony pochodzące z cerkwi w Korytnikach, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1: Św. Jan Ewangelista (fig. 2A, B), Św. Onufry (fig. 2C), Św. Paraskewa Tyrnowska (fig. 2D)

i Sąd Ostateczny (fig. 2E, F). W celach porównawczych wykorzystano wyniki wcześniejszej analizy warstw malarzkich pochodzących z ikony Chrzest Chrystusa (M. Pańczyk i in., 2010; tab. 1). Z każdej ikony, o ile było to możliwe, pobrano reprezentatywne próbki zapraw, bieli ołowiowej, pigmentów żelazowych (ochry, sieny, umbry), czerwieni, błękitów i zieleni. Z wszystkich wytypowanych punktów pobrano dwa rodzaje próbek: (1) przekroje przez warstwy malarzkie do ba-



**Fig. 2. Fotografie ikon z cerkwi w Korytnikach z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek**

A, B – ikona Św. Jan Ewangelista; C – ikona Św. Onufry; D – ikona Św. Paraskewa Tyrnowska; E, F – ikona Sąd Ostateczny

Pictures of icon from Korytniki Orthodox Church with sampling points indicated

A, B – St. John Evangelist icone; C – St. Onufry icone; D – St. Parasevi Tyrnowska icone; E, F – Last Judgment icone

dań mikroskopowych i (2) próbki czystego pigmentu do badań chemicznych metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej. Listę pobranych próbek zamieszczono w tabeli 2, a miejsca ich pobrania na figurze 2.

Do ustalenia stratygrafii warstw malarskich i identyfikacji pigmentów i zapraw zastosowano:

- mikroskopię optyczną w świetle odbitym;
- skaningową mikroskopię elektronową (SEM-EDS);
- instrumentalną neutronową analizę aktywacyjną (INAA).

Badania te umożliwiły jakościową i ilościową analizę fazową występujących w ikonach materiałów oraz oznaczenie pierwiastków śladowych w bieli ołowiowej, zaprawach, pigmentach żelazowych (czerwienie i brązy), pigmentach błękitnych i zielonych. W szczególności zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej i instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej doprowadziło do dokładnej identyfikacji najdrobniejszych warstw malarskich i użytych przez malarzy pigmentów.



Tabela 2

**Lista pobranych i badanych próbek**  
The list of collected and investigated samples

Nazwa ikony i jej numer katalogowy	Numer próbki	Lokalizacja
Św. Jan Ewangelista (fig. 2A, B) MZL-SZR-985	1	zieleń, szata
	2	karnacja, stopa
	3	brąz, szata
	4	czerwień, szata
	5	żółcień, szata
	6	zielonoszara, szata
Św. Onufry (fig. 2C) MZL-SZR-977	1	ciemny brąz, skała
	2	ciemna zieleń, las
	3	jasna zieleń, las na pagórkach
	4	błękit, księga
	5	jasny brąz, gleba
Św. Paraskewa Tyrnowska (fig. 2D) D.990 MŁ	1	karnacja, twarz
	2	czerwień, szata
	3	brąz, szata
Sąd Ostateczny (fig. 2E, F) MZL-SZR-979	1	jasny brąz, architektura
	2	błękit, szata
	3	czerwień, szata
	4	brąz, szata
	5	ciemny brąz, szata anioła
	6	brąz, skrzydło
Chrzest Chrystusa (fig. 1A w: M. Pańczyk i in., 2010) MZL-SZR-987	1	błękit, wody Jordanu
	2	karnacja, twarz Jana Chrzciciela
	3	brąz, anioł
	4	srebrzenie, nimb
	5	czerwień, szata anioła

Podjęto próbę ustalenia składu mineralogicznego ochr, sien i umbr z zastosowaniem spektroskopii efektu Mössbauera, jednak ze względu na niewielki rozmiar próbek i bardzo duże rozcieńczenie samego pigmentu w obrębie warstwy malarskiej, okazało się to niemożliwe.

Analizy chemiczne w mikroobszarze wraz z dokumentacją graficzną (zdjęcia SE i BSE) wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1430 wyposażonego w detektor dyspersji energii (EDS) Oxford ISIS 300. Podczas badań stosowano napięcie przyspieszające 20KV, natężenie 50A i prąd na powierzchni próbki 171–348 pA. Średnica wiązki wynosiła od 2 do 5 μm.

Analizę składu chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem oznaczenia koncentracji pierwiastków śladowych, przeprowadzono stosując niedestrukcyjną metodę neutronowej analizy aktywacyjnej bez wydzielania chemicznego, z wykorzystaniem wzorców analitycznych pierwiastków i dodatkowych wzorców Au i Sc spełniających rolę monitora strumienia neutronów termicznych. Napromienianie próbek przeprowadzono w reaktorze MARIA w Instytucie Energii Atomowej w Świerku k. Warszawy, natomiast pomiar widm promieniowania gamma – w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (szczegóły metody w: E. Pańczyk i in., 1992, 2000a, b).

## WYNIKI

## IKONA ŚW. JAN EWANGELISTA

**Warstwa malarska zielona – szata świętego (fig. 2A; próbka nr 1).** Próbką jest złożona z zaprawy, dwóch jednorodnych chronologicznie oryginalnych warstw malarskich, przemalowania i dwóch warstw werniksu na powierzchni każdej z nich<sup>5</sup>. Kalcytowa zaprawa<sup>6</sup> zawiera obfitą florę kokkolitową (tab. 3, fig. 3J–L), a także otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej i o budowie trochospiralnej. Pierwsza (oryginalna) warstwa malarska składa się z dwóch nakładających się na siebie warstw: niebieskiej i białej (fig. 4A, B). W obrębie pierwszej – niebieskiej, stwierdzono obecność organicznego pigmentu niebieskiego (urzet lub indygo), śladowe ilości związków miedzi oraz rozjaśnienie bielą ołowiową. Druga biała warstwa zawiera czystą biel ołowiową. Kolejna chronologicznie, druga warstwa malarska – przemalowanie ogranicza się do jednej, zielonej warstwy, w obrębie której stwierdzono związki miedzi (tlenki, siarczki, octany – zieleń hiszpańska). Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają znacznie podwyższone zawartości miedzi w próbce.

**Warstwa malarska brązowa – karnacja, stopa świętego (fig. 2A; próbka nr 2).** Próbką jest złożona z zaprawy, jednorodnej chronologicznie oryginalnej warstwy malarskiej złożonej z trzech nałożonych na siebie warstw barwnych i warstwy werniksu. Na białej, kalcytowej zaprawie leży jasnobrązowa warstwa malarska, w której dominującym składnikiem są tlenki i wodorotlenki żelaza (ochra), lokalnie z pojedynczymi skupieniami bieli ołowiowej. Druga czerwona warstwa malarska zawiera mieszaninę cynobru (vermilion), tlenków i wodorotlenków żelaza (ochra) rozjaśnionych bielą ołowiową. Wierzchnia, biała warstwa malarska zawiera czystą biel ołowiową.

**Warstwa malarska brązowa – szata świętego (fig. 2B; próbka nr 3).** Próbką składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie oryginalnej warstwy malarskiej złożonej z dwóch częściowo nałożonych na siebie warstw barwnych i warstwy werniksu. Obie czerwone warstwy w obrazie BSE są nie do rozróżnienia. Głównym składnikiem jest minia lub czerwień organiczna, co nie jest możliwe do zidentyfikowania ze względu na obecność bieli ołowiowej.

**Warstwa malarska czerwona – szata świętego (fig. 2A; próbka nr 4).** Próbką składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie oryginalnej warstwy malarskiej złożonej z czterech częściowo nałożonych na siebie warstw barwnych oraz

miejscami zachowanej warstwy srebrzenia i warstwy werniksu. Bezpośrednio na zaprawie leży pierwsza czerwona (jasnoczerwona/pomarańczowa) warstwa, składająca się z bardzo nierównomiernie rozłożonej bieli ołowiowej i prawdopodobnie pigmentu czerwonego pochodzenia organicznego lub ?minii. Warstwy barwne druga i wierzchnia, obie w kolorze ciemnoczerwonym, są również trudne do identyfikacji. Miejscami występująca pomiędzy nimi biała warstwa zawiera biel ołowiową. Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej nie pozwalają rozstrzygnąć rodzaju użytego pigmentu, wskazują na niewielkie domieszki prawdopodobnie tlenków i wodorotlenków żelaza (ochry).

**Warstwa malarska żółta – szata świętego (fig. 2A; próbka nr 5).** Próbką składa się z zaprawy i jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej zawierającej cztery częściowo nałożone na siebie warstwy barwne. Bezpośrednio na zaprawie leży jasnoczerwona warstwa malarska najprawdopodobniej z minią lub czerwiecią organiczną, rozjaśniona bielą ołowiową. Druga czerwona warstwa malarska zawiera pigment czerwony pochodzenia organicznego. Trzecia w kolorze jasnoczerwonym ma zbliżony skład do pierwszej. Wierzchnia żółta warstwa malarska charakteryzuje się drobnoziarnistością, dobrym wysortowaniem ziaren pigmentu oraz wypełniaczy i zawiera żółty pigment ołowiowo-cynowy. Wyniki analizy aktywacyjnej wskazują na obecność w próbce domieszek cynobru, którego nie udało się zidentyfikować na obrazach BSE.

**Warstwa malarska zielonoszara – szata świętego (fig. 2B; próbka nr 6).** Próbką składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej zawierającej cztery częściowo nałożone na siebie warstwy i warstwy werniksu. Na białej zaprawie występuje pierwsza warstwa malarska w kolorze niebieskim, zawierająca pigment niebieski pochodzenia organicznego (indygo lub urzet) rozjaśniony bielą ołowiową. Kolejna, druga warstwa malarska, w kolorze zielonym, zawiera liczne związki miedzi (zieleń hiszpańska – octan miedzi z zanieczyszczeniami siarczkami i tlenkami miedzi) oraz niewielką domieszkę żółtego pigmentu ołowiowo-cynowego. Na jej powierzchni zaobserwowano najprawdopodobniej relikt werniksu. Trzecia zielona warstwa malarska (?przemalowanie) zawiera głównie związki miedzi i najprawdopodobniej jest pokryta werniksem. Czwarta brązowa warstwa malarska, miejscami przechodząca w białą (?kolejne przemalowanie), zawiera głównie związki Cu i lokalne skupienia bieli ołowiowej.

<sup>5</sup> Kolejność warstw malarskich w całym artykule jest numerowana od zaprawy do werniksu, zgodnie z ich stratygrafią. Przyjęto rozróżnienie dotyczące warstw oryginalnych, przyjmując jako pierwotny układ stratygrafii podział na zaprawę, warstwę malarską (bez względu na to, w ilu warstwach została położona) i werniks oraz przemalowanie (bez względu na liczbę występujących warstw). Opisy poszczególnych próbek wykonano zgodnie ze stratygrafią warstw malarskich.

<sup>6</sup> Szczegółowy opis zaprawy jest zamieszczony przy opisie pierwszej próbki z poszczególnych ikon

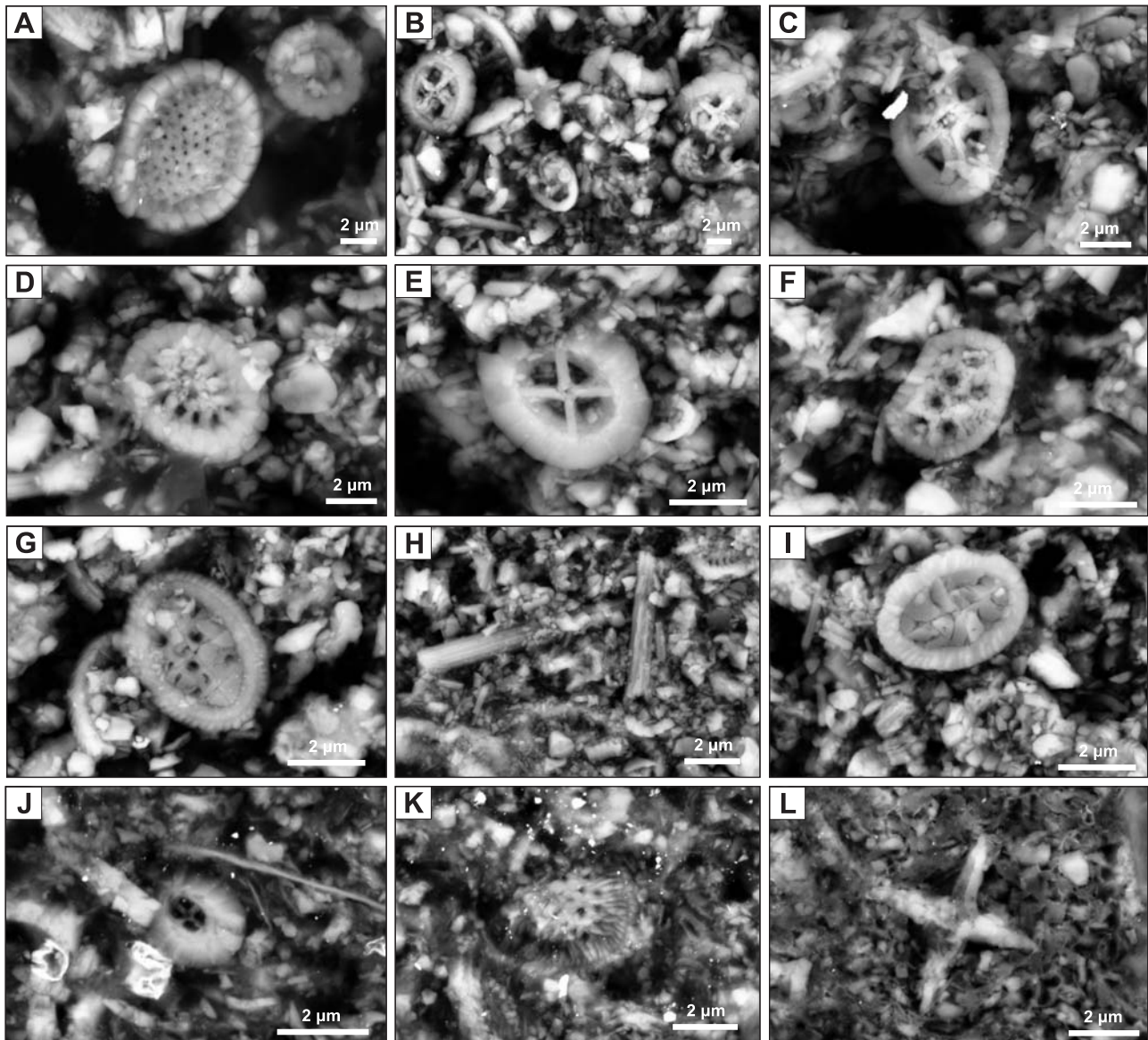


Fig. 3. Obraz BSE zaprawy z kokolitami z ikon Sądu Ostateczny (A–I) i Św. Jan Ewangelista (J–L)

A – *Cribrosphaerella ehrenbergii* (Arkhangelsky); B – *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky); C – *Ahmuellerella octoradiata* (Górka); D – *Retacapsa crenulata* (Bramlette et Martini); E – *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky); F – *Nephrolithus frequens* Górka; G – *Arkhangelskiella cymbiformis* Vekshina; H – *Microrhabdulus crenulatus* Deflandre; I – *Arkhangelskiella cymbiformis* Vekshina; J – *Prediscosphaera bukryi* Perch-Nielsen; K – *Kamptnerius magnificus* Deflandre; L – *Uniplanarius sissinghii* Perch-Nielsen

BSE image of grounds with cocoliths from Last Judgment icone (A–I) and St. John Evangelista icone (J–L)

A – *Cribrosphaerella ehrenbergii* (Arkhangelsky); B – *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky); C – *Ahmuellerella octoradiata* (Górka); D – *Retacapsa crenulata* (Bramlette et Martini); E – *Prediscosphaera cretacea* (Arkhangelsky); F – *Nephrolithus frequens* Górka; G – *Arkhangelskiella cymbiformis* Vekshina; H – *Microrhabdulus crenulatus* Deflandre; I – *Arkhangelskiella cymbiformis* Vekshina; J – *Prediscosphaera bukryi* Perch-Nielsen; K – *Kamptnerius magnificus* Deflandre; L – *Uniplanarius sissinghii* Perch-Nielsen

### IKONA ŚW. ONUFRY

Warstwa malarska ciemnobrązowa – skała (fig. 2C; próbka nr 1). Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu. W obrazie BSE w obrębie białej, kalcytowej zaprawy występują liczne kokkolity (tab. 3), materiał jest słabo wysortowany, spotyka się pojedyncze okruchy kalcytu dochodzące do

50 µm średnicy. Warstwa malarska składa się z mieszaniny kilku pigmentów. W jej obrębie stwierdzono obecność cynobru (vermilion), aury pigmentu, tlenków i wodorotlenków żelaza (ochra), a także czerni (prawdopodobnie sadza), ponadto występują domieszki kwarcu, kalcytu i niezidentyfikowanych glinokrzemianów. Wyniki neutronowej aktywacyjnej potwierdzają obecność cynobru i aury pigmentu, jak również nieznaczną domieszkę ochry.

Tabela 3

## Lista zidentyfikowanych mikroorganizmów

The list of identified microorganisms

Ikona	Kokkolity	Pozostałe mikroskamieniałości
Św. Jan Ewangelista	<i>Ahmuellerella octoradiata</i> (Górka) <i>Arkhangelskiella cymbiformis</i> (Vekshina) <i>Kamptnerius magnificus</i> Deflandre <i>Prediscosphaera bukryi</i> Perch-Nielsen <i>Retacapsa crenulata</i> (Bramlette et Martini) <i>Rhagodiscus cf. splendens</i> (Deflandre) <i>Staurolithites imbricatus</i> (Gartner) <i>Uniplanarius sissinghi</i> Perch-Nielsen <i>Zeugrhabdotus erectus</i> (Deflandre)	otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej otwornice planktoniczne o budowie trochospiralnej
Św. Onufry	<i>Arkhangelskiella cymbiformis</i> (Vekshina) <i>Microrhabdulus decoratus</i> Deflandre <i>Micula swastica</i> Stradner et Steinmetz <i>Prediscosphaera cretacea</i> (Arkhangelsky)	
Św. Paraskewa Tyrnowska	<i>Arkhangelskiella cymbiformis</i> (Vekshina) <i>Chiastozygus litterarius</i> (Górka) <i>Gartnerago obliquum</i> (Stradner) <i>Helicolithus trabeculatus</i> (Górka) <i>Prediscosphaera cretacea</i> (Arkhangelsky) <i>Zeugrhabdotus erectus</i> (Deflandre)	otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej (? <i>Heterohelix</i> sp.) otwornice planktoniczne o budowie planispiralnej
Sąd Ostateczny	<i>Ahmuellerella octoradiata</i> (Górka) <i>Arkhangelskiella cymbiformis</i> (Vekshina) <i>Biscutum constans</i> (Górka) <i>Cretarhabdus conicus</i> Bramlette et Martini <i>Cribrosphaerella ehrenbergii</i> (Arkhangelsky) <i>Gartnerago obliquum</i> (Stradner) <i>Kamptnerius magnificus</i> Deflandre <i>Marthasterites inconspicuus</i> Deflandre <i>Micula decussata</i> Vekshina <i>Micula swastica</i> Stradner et Steinmetz <i>Nephrolithus frequens</i> Górka <i>Prediscosphaera bukryi</i> Perch-Nielsen <i>Prediscosphaera cretacea</i> (Arkhangelsky) <i>Retacapsa crenulata</i> (Bramlette et Martini) <i>Staurolithites crux</i> (Deflandre) <i>Staurolithites imbricatus</i> (Gartner) <i>Tranolithus</i> sp. <i>Uniplanarius sissinghi</i> Perch-Nielsen <i>Zeugrhabdotus erectus</i> (Deflandre) <i>Zeugrhabdotus spiralis</i> (Bramlette et Martini)	otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej (? <i>Heterohelix</i> sp.)
Chrzest Chrystusa (M. Pańczyk i in., 2010)	<i>Ahmuellerella octoradiata</i> (Górka) <i>Arkhangelskiella cymbiformis</i> (Vekshina) <i>Bidiscus ignotus</i> (Górka), <i>Biscutum constans</i> (Górka), <i>Helicolithus anceps</i> (Górka) <i>Micula decussata</i> Vekshina <i>Prediscosphaera cretacea</i> (Arkhangelsky) <i>Prediscosphaera spinosa</i> (Bramlette et Martini) <i>Kamptnerius magnificus</i> Deflandre <i>Reinhardtite anthophorus</i> (Deflandre) <i>Rotelapillus crenulatus</i> <i>Watznaueria barnesae</i> (Black) <i>Zeugrhabdotus diplogrammus</i> (Deflandre) <i>Zygodiscus acanthus</i> Reinhardt	otwornice planktoniczne o budowie seryjnej, mogące należeć do rodzaju <i>Heterohelix</i> sp., i o budowie trójseryjnej małże gruboskorupowe z rodzaju <i>Inoceramus</i>

**Warstwa malarska ciemnozielona – roślinność** (fig. 2C; próbka nr 2). Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu. Zielona warstwa malarska, leżąca bezpośrednio na zaprawie, zawiera związki miedzi (prawdopodobnie octan miedzi i powstałe w procesie produkcyjnym pigmentu inne

zanieczyszczenia, takie jak siarczki i tlenki – zieleń hiszpańska). Skupienia związków miedzi osiągają średnicę nawet do 20 µm, są rozproszone w kalcycie identycznym, jak stwierdzony w zaprawie. Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają obecność dużych zawartości miedzi w próbce.

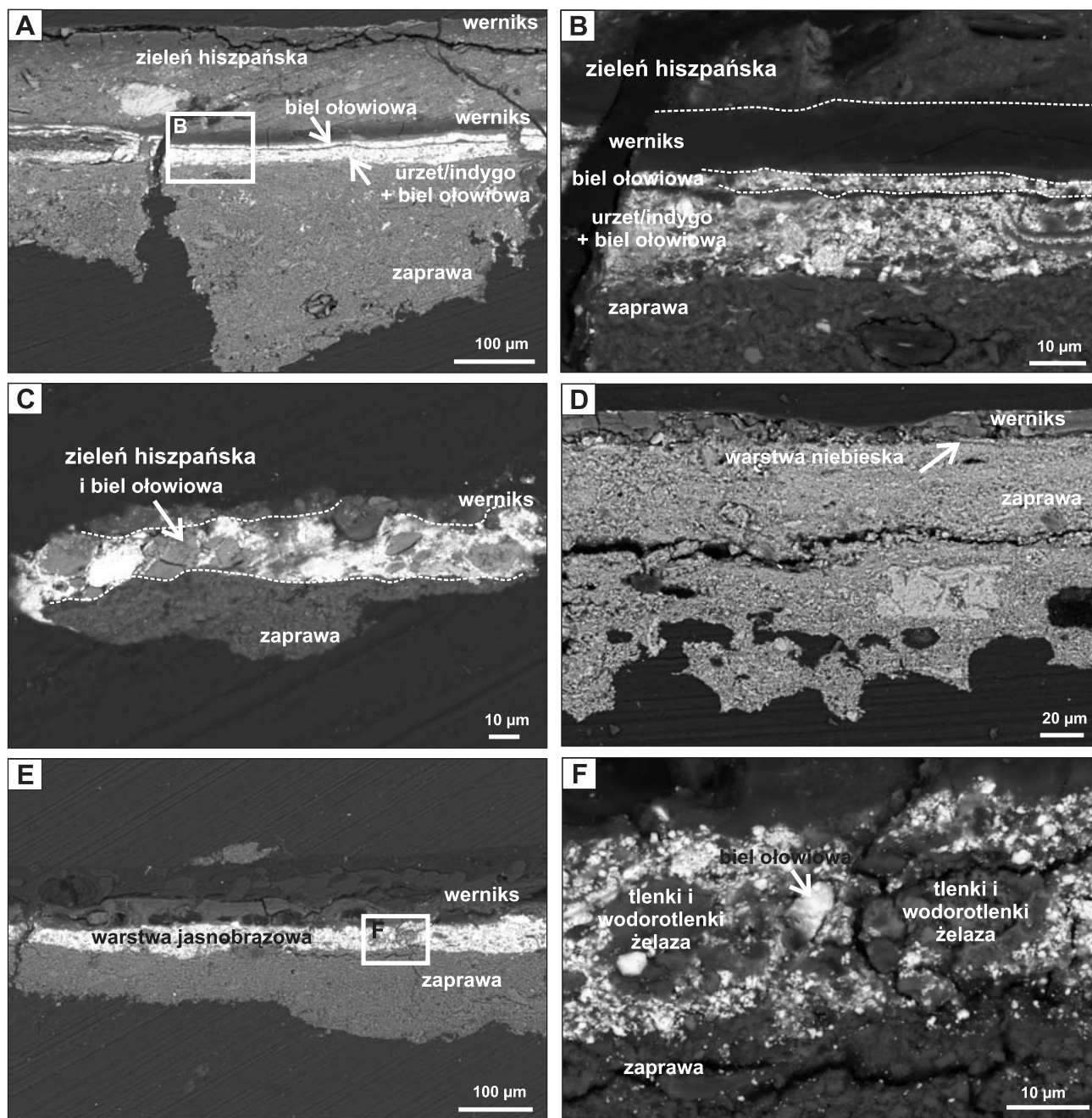


Fig. 4. Obrazy w świetle elektronów wtórnie rozproszonych (BSE) warstw malarskich

A, B – warstwa malarska zielona (ikona Św. Jan Ewangelista); C – warstwa malarska zielona (ikona Św. Onufry); D – warstwa malarska niebieska (ikona Św. Onufry); E, F – warstwa malarska jasnobrązowa (ikona Sąd Ostateczny)

Back-scatter electron image (BSE) of painting layers

A, B – green layer (St. John Evangelist icon); C – green layer (St. Onufry icon); D – blue layer (St. Onufry icon); E, F – brown layer (Last Judgment icon)

**Warstwa malarska, jasnozielona – roślinność porastająca wzgórza** (fig. 2C; próbka nr 3) Próbka złożona jest z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu (fig. 4C). Zielona warstwa malarska, leżąca bezpośrednio na zaprawie, zawiera zielony pigment (zieleń hiszpańska) i biel ołowiową. Okruchy naj-

prawdopodobniej octanu miedzi (analizy chemiczne w mikroobszarze EDX wykazały obecność Cu, C i O), siarczków miedzi i bieli ołowiowej charakteryzują się dużą średnicą, miejscami osiągającą nawet 15 μm. Przestrzeń pomiędzy nimi jest wypełniona drobnoziarnistą bielą ołowiową. Wyni-

ki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają obecność dużych zawartości miedzi w próbce.

**Warstwa malarska błękitna – księga (fig. 2C; próbka nr 4).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu (fig. 4D). Na zaprawie występuje bardzo cienka warstwa malarska, poniżej 10  $\mu\text{m}$  o barwie niebieskiej. Najprawdopodobniej został zastosowany niebieski pigment pochodzenia organicznego (urzet lub indygo), który jest rozproszony w mieszaninie niezidentyfikowanych krzemianów i kalcytu identycznego z występującym w zaprawie.

**Warstwa malarska jasnobrazowa – gleba (fig. 2C; próbka nr 5).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu. Na zaprawie występuje bardzo cienka, do 10  $\mu\text{m}$  grubości, brązowa warstwa malarska. W obrębie tej warstwy stwierdzono obecność aury pigmentu, tlenków i wodorotlenków żelaza, pojedyncze ziarna bieli ołowiowej, które są rozproszone w mieszaninie kalcytu i niezidentyfikowanych (ze względu na bardzo duże rozdrobnienie) glinokrzemianów. Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają obecność rtęci, arsenu i żelaza w próbce.

#### IKONA ŚW. PARASKEWA TYRNOWSKA

**Warstwa malarska jasnobrazowa – karnacja, twarz świętej (fig. 2D; próbka nr 1).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej zawierającej dwie nałożone na siebie warstwy barwne i występującej miejscami na ich powierzchni cienkiej warstwy złota. Na jasnokremowej, kalcytowej zaprawie zawierającej liczne kokkolyty (tab. 3) oraz otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej (?*Heterohelix* sp.) i o budowie planispiralnej, widoczne są dwie warstwy malarskie – ciemnobrazowa/czarna i czerwona. Na obrazie BSE obie warstwy są prawie nierozróżnialne. W obrębie warstwy leżącej bezpośrednio na zaprawie występuje rozproszony węgiel, miejscami o średnicy dochodzącej nawet do 30  $\mu\text{m}$ . Czerwona warstwa malarska składa się głównie z minii z domieszką realgaru i cynobru (vermilion).

**Warstwa malarska czerwona – szata świętej (fig. 2D; próbka nr 2).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej zawierającej trzy nałożone na siebie warstwy barwne i warstwy werniksu. Bezpośrednio na zaprawie występuje czerwona warstwa malarska, której dominującym składnikiem jest minia. Składu kolejnej warstwy, prawdopodobnie pochodzenia organicznego, w kolorze ciemnobrazowym/czarnym nie udało się zidentyfikować. Wierzchnia biała warstwa malarska zawiera czystą biel ołowiową. Wyniki analizy aktywacyjnej wskazują na obecność domieszki ochry w próbce, której nie udało się zidentyfikować metodami mikroskopowymi.

**Warstwa malarska brązowa – szata świętej (fig. 2D; próbka nr 3).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej złożonej z ?dwóch nałożonych na siebie warstw barwnych i warstwy werniksu. Bez-

pośrednio na jasnokremowej, kalcytowej zaprawie z licznymi kokkolitami występuje czerwona warstwa malarska, której dominującym składnikiem jest minia. Miejscami na powierzchni występuje cienka warstwa (kilka  $\mu\text{m}$  grubości) czerni.

#### IKONA SĄD OSTATECZNY

**Warstwa malarska jasnobrazowa – architektura (fig. 2F; próbka nr 1).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu (fig. 4E, F). W obrazie BSE w obrębie białej zaprawy obserwowana jest bardzo obfita flora kokkolitowa (tab. 3), a także spotykane są otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej (?*Heterohelix* sp.). W obrębie jasnobrazowej warstwy malarskiej, która zawiera pigment o miąższości ok. 20  $\mu\text{m}$ , zidentyfikowano tlenki i wodorotlenki żelaza (ziarna o średnicy do 15–20  $\mu\text{m}$  – ochra) z domieszką kwarcu, łuszczyków, plagioklazów i niezidentyfikowanych glinokrzemianów. Oprócz ochry stwierdzono obecność bieli ołowiowej i węgla. Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają obecność znacznie podwyższonych zawartości żelaza w próbce, co wskazuje na ochry.

**Warstwa malarska błękitna – szata (fig. 2F; próbka nr 2).** Próbkę składa się z zaprawy dodatkowo wzmocnionej naniesioną warstwą kleju, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej złożonej z ?dwóch nałożonych na siebie warstw barwnych i z warstwy werniksu. W obrębie białej, węglanowej zaprawy stwierdzono obecność otwornic i licznych kokkolitów. Pierwsza warstwa malarska stanowi mieszaninę niebieskiego pigmentu organicznego (indygo lub urzet) i bieli ołowiowej, z niewielką domieszką kwarcu. Intensywność barwy niebieskiej jest zróżnicowana od jasnoniebieskiej do ciemnoniebieskiej (obserwacje w świetle odbitym) i zależy od zawartości bieli ołowiowej. Powyżej miejscami występująca biała warstwa malarska składa się głównie z bieli ołowiowej.

**Warstwa malarska czerwona – szata (fig. 2F; próbka nr 3).** Próbkę składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej zawierającej dwie nałożone na siebie warstwy barwne i warstwy werniksu. Na białej, kalcytowej zaprawie leży czerwona warstwa, której barwa pochodzi od minii. Obserwowana w świetle odbitym leżąca powyżej biała warstwa malarska nie jest jednorodna. W obrębie niezidentyfikowanej substancji organicznej występują pojedyncze ziarna bieli ołowiowej.

**Warstwa malarska brązowa – szata (fig. 4F; próbka nr 4)** Próbkę składa się z zaprawy, miejscami występującego na niej czarnego rysunku, jednorodnej chronologicznie jednej warstwy malarskiej i warstwy werniksu na powierzchni. Na białej, kalcytowej zaprawie, miejscami zachował się czarny rysunek niewidoczny na obrazie BSE. Brązowa warstwa malarska składa się z mieszaniny tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu (umbra), pojedynczych okruczków tlenków i wodorotlenków żelaza (ochra), a także rozproszonej bieli ołowiowej.

**Warstwa malarska ciemnobrązowa – szata anioła, cień** (fig. 4E; próbka nr 5). Próbka składa się z zaprawy, jednorodnej chronologicznie warstwy malarskiej złożonej z dwóch nałożonych na siebie warstw barwnych i warstwy werniksu. Na białej, kalcytowej zaprawie występuje cieniutka czarna warstwa malarska (prawdopodobnie sadza), na której leży brązowa warstwa zawierająca liczne ziarna tlenków i wodorotlenków Fe (ochra), węgiel i domieszki kalcytu identycznego, jak stwierdzony w zaprawie. Wyniki neutronowej analizy aktywacyjnej potwierdzają obecność żelaza w próbce i wskazują na cynober, którego nie udało się stwierdzić metodami mikroskopowymi.

**Warstwa malarska brązowa – skrzydło anioła** (fig. 2E; próbka nr 6). Próbka składa się z zaprawy, miejscami występującego na niej czarnego rysunku, jednorodnej chronolo-

gicznie warstwy malarskiej składającej się z trzech warstw barwnych nałożonych na siebie oraz warstwy werniksu. Bezpośrednio na białej kalcytowej zaprawie występuje czarny rysunek, na nim położona jest pierwsza warstwa malarska w kolorze czerwonym (do 20  $\mu\text{m}$  grubości). Zawiera ona skupienia tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu (umbra/siena), tlenki i wodorotlenki żelaza (ochra), a także domieszki skalenia potasowego, albitu i kwarcu. Położona na niej miejscowo warstwa biała zawiera głównie biel ołowiową i pojedyncze ziarna kwarcu, osiągając grubość nawet do 20  $\mu\text{m}$ . Analizy chemiczne w mikroobszarze (EDX) ujawniły w obrębie wierzchniego czarnego laserunku malarskiego oprócz węgla obecność fosforu, co może wskazywać na czerń z palonych kości.

## DYSKUSJA I WNIOSKI

Warstwy malarskie żółte, brązowe i czerwone były tworzone różnymi odmianami pigmentów żelazowych. Niestety pełna identyfikacja tych pigmentów zakończyła się tylko połowicznym sukcesem. Spowodowane było to głównie małą objętością próbek, które były pobrane z ikon i niewystarczającą czułością zastosowanych metod. Do malowania partii czerwonych używano także minii i cynobru, który przeważnie był stosowany do tworzenia karnacji w połączeniu z pigmentami żelazowymi. Prawdopodobnie stosowano czerwienie organiczne, jednak najczęściej nie można ich odróżnić na obrazach BSE od minii, gdyż powszechnie rozjaśniano je bielą ołowiową. W jednej z ikon stwierdzono obecność żółcieni ołowiowo-cynowej.

Barwę niebieską w badanych ikonach otrzymywano stosując głównie pigmenty organiczne, czyli indygo lub urzet, które często mieszano z bielą ołowiową w celu uzyskania barwy błękitnej. Ze względu na zbyt wysoką cenę nie stosowano azurytu, smalty czy ultramaryny. Różne odcienie barwy zielonej otrzymywano stosując najprawdopodobniej octan miedzi (zieleń hiszpańska), który zawierał liczne zanieczyszczenia siarczkami i tlenkami miedzi powstałymi w procesie technologicznym. W badanych ikonach nie stwierdzono stosowania jako zielonego pigmentu malachitu, ani mieszaniny aury pigmentu z indygiem. Jako czerń stosowano sadzę lub czerń z palonych kości.

Analiza zapraw z czterech ikon z cerkwi w Korytnikach ujawniła, że ich podstawowym składnikiem, podobnie jak to było w przypadku ikony Chrzeszt Chrystusa (M. Pańczyk i in., 2010), jest węglan wapnia w postaci mikroskopijnych elementów (płytek) pochodzenia organicznego. Dominującym składnikiem wszystkich czterech zapraw są kokkolity (*coccoliths*), czyli wapienne płytki wytwarzane przez jednokomórkowe organizmy planktoniczne z gromady Chrysophyta (glony złociste in. chrysofity). Glony te, znane od triasu górnego, żyją masowo w morzach i oceanach, przyczyniając się do tworzenia na dnie zbiorników pokładów skał wapiennych (mułów wapiennych). W minionych epo-

kach geologicznych kokkolitowce podlegały szybkim zmianom ewolucyjnym, wytwarzając kolejne formy morfologiczne. Analiza zespołów kokkolitów występujących w skałach wapiennych mezo- i kenozoiku pozwala na stosunkowo precyzyjne określenie ich wieku, czyli pozycji stratygraficznej.

W zaprawach trzech ikon (Św. Paraskewa Tyrnowska, Św. Onufry, Sąd Ostateczny), jak również w obrębie zaprawy pochodzącej z wcześniej badanej ikony Chrzeszt Pański, stwierdzono podobny skład gatunkowy zespołów kokkolitów (tab. 3, fig. 3A–I) oraz liczne otwornice planktoniczne o budowie dwuseryjnej, które mogą należeć do rodzaju *Heterohelix*. Zaprawa z ikony Sąd Ostateczny charakteryzuje się najlepszym stanem zachowania kokkolitów (tab. 3, fig. 3A–I), toteż zidentyfikowano tu liczniejszy zespół, zawierający m.in. gatunek przewodni dla najwyższego mastrychtu – *Nephrolithus frequens* Górka (fig. 3D).

Ikona przedstawiająca Św. Jana Ewangelistę charakteryzuje się nieco innym zespołem nanoplanktonu, któremu towarzyszą liczne otwornice planktoniczne o budowie spiralnej. Stan zachowania kokkolitów jest też trochę gorszy (fig. 3J–L). Liczne formy są pokruszone i noszą ślady rozpuszczenia. Najistotniejsze jest jednak występowanie taksonów, które mogą wskazywać na starszy interwał geologiczny (górną kampan) w stosunku do trzech wcześniej scharakteryzowanych, takich jak *Uniplanarius sissinghi* Perch-Nielsen. Gatunek ten jest znany ze stosunkowo krótkiego interwału geologicznego obejmującego górną kampan i najniższy mastrycht, w obrębie nanoplanktonowych poziomów stratygraficznych CC21–CC 23 (Sissingh, 1977).

Materiałem wyjściowym, na bazie którego przygotowywane były zaprawy, mogły być osadowe skały wapienne pochodzenia morskiego, charakteryzujące się niezbyt silną diagenezą (kompakcją i rekrytalizacją). Były to prawdopodobnie margle reprezentujące dwa najwyższe piętra kredy – kampan i mastrycht.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy (Nr N N507 584738).*

## LITERATURA

- GIEMZA J., 2003 — Ikony XVI i XVII wieku w zbiorach Muzeum Zamku w Łańcucie. *W: Zachodnioukraińska sztuka cerkiewna – dzieła – twórcy – ośrodki – techniki* (red. J. Giemza). Mat. konf. Łańcut: 17–52.
- PAŃCZYK E., LIGEŻA M., WALIŚ L., 1992 — Trace elements in lead white from sacral paintings of the fifteenth century determined by instrumental neutron activation analysis. *Nukleonika*, **37**: 29–41.
- PAŃCZYK E., LIGEŻA M., WALIŚ L., 2000a — Techniki jądrowe w ochronie zabytków. *Biul. Inform. Konserwatorów Dzieł Sztuki*, **11**: 5–13.
- PAŃCZYK E., LIGEŻA M., WALIŚ L., 2000b — Application of INAA to the Examination of Art. Objects. Research in Poland. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **201**: 320–330.
- PAŃCZYK M., PAŃCZYK E., GIRO L., GAŹDZICKA E., GIEMZA J., OLSZEWSKA-ŚWIETLIK J., 2010 — Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej i instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej do identyfikacji pigmentów z ikony Chrześcijaństwa (Objawienia Pańskiego). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**: 459–468.
- SISSINGH W., 1977 — Biostratigraphy of Cretaceous calcareous nannoplankton. *Geol. Mijnbouw*, **56**: 37–65.

## SUMMARY

The main aim of this study is petrological, chemical and micropaleontological analysis of nonorganic pigments and grounds from the icons of St. Demetrius orthodox church at Korytniki near Przemyśl (southeastern Poland), now collected at the Orthodox Art Department at the Castle Museum in Łańcut. The samples were taken from the 14<sup>th</sup>–18<sup>th</sup> centuries icon paintings representing the so-called South-eastern Polish school. The following icons were selected for analysis: St. John Evangelist, St. Paraskewa Tyrnowska, St. Onufry and Last Judgment. These paintings of high artistic value are representative for this regional iconographic style.

The authors had applied for analysis the following methods:

- optical microscopy – for description and identification of grounds and painting layers as well as for character-

ization of potential source rocks (chalk) collected from the outcrops located in southeastern Poland;

- scanning electron microscopy (SEM-EDX) – for morphology, distribution and chemistry of minerals as well as for identification of microfossils in grounds and chalk;
- instrumental neutron activation analysis (INAA) – for identification and concentration of elementary and trace elements.

The detailed analyses of painting layers allowed to identify the brown, red, green, blue and yellow pigments. Together with common brown-red pigments, such as ochras, sienas, umbras, minium, vermilion (cinnabar), one unusual material was identified – lead tin yellow. The organic blue pigments (very often with lead white) and Spanish green were usually used. The calcitic grounds contain the coccolithes.