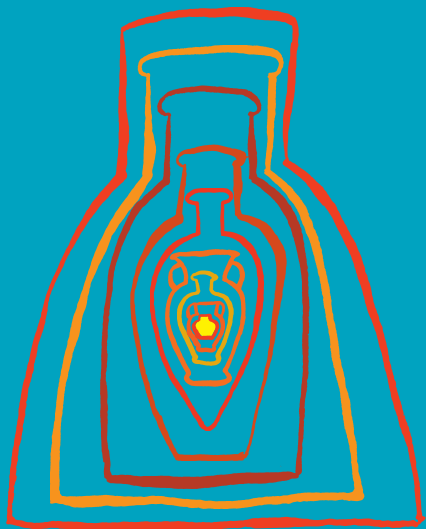


**ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTKÓW**

XIII



ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTKÓW

XIII konferencja



5 – 6 grudnia 2013

Warszawa

Patronat honorowy

Pani Prezydent m.st. Warszawy

Hanny Gronkiewicz-Waltz



PATRONAT HONOROWY PREZYDENTA
MIASTA STOLECZNEGO WARSZAWY

XIII konferencja

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

Konferencja jest organizowana i dofinansowana
przez Komitet Chemii Analitycznej PAN

KOMITET ORGANIZACYJNY:



Wydział Chemii UW



Zespół Analizy Spektralnej Komitetu Chemii Analitycznej PAN



Państwowe Muzeum Archeologiczne
w Warszawie



Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich, Oddział Warszawa

KOMITET NAUKOWY:

Prof. dr hab. Ewa Bułska
Dorota Ignatowicz-Woźniakowska

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Przewodnicząca:
dr hab. Barbara Wagner

Vice- Przewodniczący:
Władysław Weker

Sekretarze:
Regina Dziklińska
Olga Syta
Luiza Linowska

ACh.03'23

Spotkanie chemików

analityków z historykami

oraz konserwatorami

dzieł sztuki są

organizowane od

trzynastu lat i jesteśmy

przekonani, że jest

to niezmiernie ważny

element budowania

interdyscyplinarnej

współpracy.

Organizatorzy

czwartek, 5 XII 2013

- Państwowe Muzeum Archeologiczne, ul. Długa 52
- 15.30–16.00** Rejestracja
- 16.00–16.15** Otwarcie konferencji
- 16.15–17.00** P.Targowski (UMK, Toruń) *Optyczna Tomografia Koherencyjna (OCT) dla konserwacji/restauracji zabytków – przegląd zastosowań*
- 17.00–17.45** A. Wichser (EMPA, Szwajcaria) *In Memory of Dr Andrea Ulrich: Chemical analysis of ancient metal objects – Prospects and limitations of trace metal investigation using plasma mass spectrometry*
- 17.45–18.05** Zdeňka Čermáková (University in Prague, Republika Czeska) *Vivianite: a historic blue pigment and its degradation*
- od 18.05** Spotkanie uczestników konferencji przy lampce wina

piątek, 6 XII 2013

- Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych Wydziału Chemii UW, ul. Żwirki i Wigury 101

- 9.00–9.15** Rozpoczęcie konferencji, powitanie
- 9.15–9.30** Wystąpienie Przedstawiciela Urzędu m.st. Warszawy Aleksandra Szwed, Naczelnik wydziału Rozwoju Gospodarczego w Biurze Funduszy Europejskich i Rozwoju Gospodarczego „Wartość transferu technologii w rozwoju gospodarczym kraju”

sesja I:

- 9.30–9.55** J. Kałużna–Czaplińska (Politechnika Łódzka) *Badania pozostałości organicznych zachowanych w zabytkowej ceramice nieszkliwionej z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas*
- 9.55–10.10** B. Miazga (Uniwersytet Wrocławski) *Badania spektralne zdobionych zabytków skórzanych z Wrocławia*
- 10.10–10.25** E. Miśta (NCBJ, Otwock–Świerk) *Archeometryczne badania ludzkich szczątków kostnych jako źródło wiedzy na temat obrządku pogrzebowego paraneolitycznej kultury Zedmar*
- 10.25–10.45** M. Koperska (Uniwersytet Jagielloński) *Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni jako metoda analizy stopnia zdegradowania jedwabnych tkanin muzealnych*
- 10.45–11.00** przerwa na kawę

sesja II:

- 11.00–11.20** I. Szmelter (ASP, Warszawa) *Nowe informacje na temat tryptyku “Sąd Ostateczny” przypisywanemu Hansowi Memlingowi uzyskane w wyniku badań analitycznych. Cz.2.*

PROGRAM
Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

- 11.20–11.40** T. Łojewski (Uniwersytet Jagielloński) *Obrazowanie hiperspektralne w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki*
- 11.40–12.00** B. Tydźba–Kopczyńska (Uniwersytet Wrocławski), G.Bastek (MN w Warszawie) *„Święta Rodzina ze Świętą Katarzyną” Gianfrancesco Penni – wersje z Bostonu i z Warszawy – fizykochemiczne badania atrybucji*
- 12.00–12.15** M. Walczak (ASP, Kraków) *Nieniszczące badania analityczne sześciu obrazów na drewnie autorstwa Hansa Süssa z Kulmbachu(1480–1522), ze zbiorów Bazyliki Mariackiej w Krakowie – przyczynek do rozpoznania warsztatu mistrza*
- 12.15–12.30** B. Rozum (MS Spectrum, Warszawa) *Spektroskopia molekularna w badaniach obiektów zabytkowych*
- 12.30–13.45** **sesja plakatowa**
od–13.00 lunch
- sesja III:**
- 13.45–14.05** T. Purowski (IAiE PAN, Warszawa) *Badania fizykochemiczne tworzyw szklistych z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza*
- 14.05–14.20** M. Kamińska (ASP, Kraków) *Metodyka badań technologicznych witraży na przykładzie sześciu średniowiecznych kwater z Muzeum Narodowego we Wrocławiu należących do grupy witraży z Grodzca*
- 14.20–14.35** E. Greiner–Wronowa (AGH, Kraków) *Inżynieria materiałowa w badaniu korozji połączeń emalia – metal*
- 14.35–14.50** G. Trykowski (UMK, Toruń) *Metody instrumentalne SEM, SEM–EDS, TG, XRD, FTIR, ICPMS, AAS w badaniach obiektów zabytkowych*
- 14.50–15.05** przerwa na kawę
- sesja IV:**
- 15.05–15.20** M. Wachowiak (UMK, Toruń) *XRF, SEM–EDX – komplementarne metody badań warstw malarskich*
- 15.20–15.35** I. Żmuda–Trzebiatowska (PAN, Gdańsk) *Badania składu pierwiastkowego zabytków metalowych z cmentarzyska w N. Targu k/Malborka techniką XRF*
- 15.35–15.50** E. Pańczyk (ICHJT, Warszawa) *Analiza składu chemicznego denarów krzyżowych metodami XRF, PIXE i PGAA*
- 15.50–16.05** O. Syta (Uniwersytet Warszawski) *Analiza chemiczna malowideł z Faras*
- 16.05–16.15** Podsumowanie konferencji i wręczenie nagrody za najlepszy plakat
- 16.15–16.30** Zakończenie Konferencji

Słowo wstępne

Konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” organizowana jest od kilkunastu lat. Pierwsze konferencje odbywały się na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, potem do grona współorganizatorów dołączyło Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie i Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich z Oddziału Warszawskiego. W tym roku, po raz pierwszy wykłady inauguracyjne oraz spotkanie towarzyskie odbędą się w gmachu Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie, natomiast wykłady zaplanowane na drugi dzień konferencji wygłoszone zostaną w nowo oddanym do użytku budynku Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. To miejsce znakomicie pasuje do atmosfery konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków”, gdyż jak, podczas uroczystego otwarcia, podkreślał Rektor UW Prof. Marcin Pałys, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW ma być platformą do badań interdyscyplinarnych i transdyscyplinarnych. Platformą, która będzie łączyć ludzi pracujących w różnych dziedzinach nauki, a nie dzielić ich i budować granice poprzez przypisywanie do poszczególnych wydziałów.

Celem „Analizy Chemicznej w Ochronie Zabytków” było właśnie stworzenie interdyscyplinarnego forum wymiany informacji pomiędzy przedstawicielami nauk ścisłych i humanistycznych zajmujących się ochroną zabytków. Oglądając się wstecz, widzimy w jaki sposób zmienił się stosunek naukowców do problemów istotnych dla materii zabytkowej i jak ewoluował język przekazu, stając się coraz bardziej przystępny dla konserwatorów, archeologów i historyków sztuki.

Z drugiej strony, referaty poświęcone konserwacji zdecydowanie coraz częściej odwołują się do wyników profesjonalnych badań naukowych, które pozwalają na szczegółowe poznanie materialnej natury analizowanych obiektów zabytkowych. Mamy szczerą nadzieję, że otwarta formuła spotkania sprzyja prowadzeniu autentycznego dialogu środowisk reprezentujących z jednej strony nauki ścisłe, a z drugiej strony humanistów, zajmujących się archeologią i sztuką konserwacji. Obie strony prezentują odmienne spojrzenie na te same zjawiska, co stanowi znakomitą podstawę do budowania interdyscyplinarnej współpracy.

Zdajemy sobie sprawę z tego, że i tym razem nie odpowiemy na wszystkie nurtujące nas pytania, ale wierzymy, że kolejne spotkania będą miejscem dysputy naukowej i wymiany doświadczeń.

Szczegółowe informacje na temat tegorocznej konferencji oraz na temat poprzednich spotkań znajdują się na stronie:

www.chem.uw.edu.pl/archeometria/

W imieniu Komitetu Naukowego i Organizacyjnego
Ewa Bułska i Barbara Wagner

Optyczna Tomografia Koherencyjna (OCT) dla konserwacji/restauracji zabytków – przegląd zastosowań

Piotr Targowski^{1*}, Magdalena Iwanicka²

1) Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Grudziądzka 5, 87–100 Toruń

2) Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Gagarina 7, 87–100 Toruń

*ptarg@fizyka.umk.pl

Tomografia optyczna OCT (*Optical Coherence Tomography*) jest nieinwazyjną techniką badawczą pozwalającą uzyskiwać obrazy przekrojów obiektów przezroczystych i częściowo przezroczystych z mikrometrową rozdzielczością. Metoda ta wykorzystuje interferometrię światła białego o małym natężeniu. Dzięki temu mogła być z powodzeniem zastosowana przede wszystkim w diagnostyce medycznej, ale też w konserwacji i inwentaryzacji zabytków ruchomych, szczególnie malarstwa sztalugowego, przedmiotów ze szkła i ceramiki, jadeitu i innych. W większości doniesień technika ta wykorzystywana jest do badania struktury wewnętrznej dzieła sztuki w celu oceny jego stanu zachowania, szczegółów warsztatu twórcy, rozpoznania i oceny stanu wcześniejszych konserwacji itp. Pozostałe prace dotyczą zastosowania tomografii optycznej do monitorowania prowadzonych zabiegów konserwatorskich w czasie rzeczywistym oraz reakcji obiektu na zmiany parametrów środowiska jego przechowywania.

W moim referacie zamierzam po zwięzłym wprowadzeniu do podstaw techniki OCT i omówieniu najważniejszych cech użytkowych stosowanych współcześnie tomografów przedstawić konkretne, pochodzące z naszych doświadczeń podczas realizacji projektu CHARISMA, przykłady wykorzystania OCT w badaniach dzieł sztuki w celach inwentaryzacyjnych, dla poznania jego historii jak również wspomaganie procesu restauracji. Omówię również przypadki zastosowania OCT do monitorowania działań konserwatorskich, a w szczególności do wspomaganie procesu doboru właściwych materiałów i procedur do tych zabiegów.

In Memory of Dr Andrea Ulrich: Chemical analysis of ancient metal objects – Prospects and limitations of trace metal investigation using plasma mass spectrometry

A. Ulrich¹, D. Walaszek^{1,2}, Adrian Wichser^{1*}, M. Senn¹, M. Faller¹, L. Philips¹, B. Wagner², E. Bulska²

1) Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland

2) Faculty of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

*adrian.wichser@empa.ch

Element patterns and isotopic ratios are important criteria for the dating, for the identification of origins and for authenticity verification. These data are also helpful to define appropriate restoration methods. The chemical characterization requires an exact quantification in concentration ranges of lower ppm levels (impurities) to % levels of the main alloy element components. Non- or low destructive analytical methods are preferable in terms of preserving antique objects.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) is a powerful technique which allows fast and sensitive multi-element analysis as well as the determination of isotopic ratios. A coupling of ICPMS with a LASER ablation system (LA) enables micro-analysis and when mountable LASER cell designs are used, even relatively large objects can be directly analysed in a low destructive way. Prospects and limitations of the analysis using digestion with subsequent bulk or isotopic ratios analysis as well as LA-ICPMS analysis will be discussed and compared to other analytical techniques commonly used in archaeometallurgy such as micro probe, x-ray spectrometry or neutron activation analysis. Selected examples will be presented for silver, bronze, brass, gold and iron objects in context to the archaeometric questions.

Vivianite: a historic blue pigment and its degradation

Zdeňka Čermáková^{1,2,3*}, Silvie Švarcová^{2,3}, Pavla Bauerová³, Janka Hradilová³, Petr Bezdička², David Hradil^{2,3}

1) Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science of Charles University in Prague, Czech Republic

2) Institute of Inorganic Chemistry of the AS CR, v.v.i., ALMA laboratory, Czech Republic

3) Academy of Fine Arts in Prague, ALMA laboratory, Czech Republic

*cermakova@iic.cas.cz

Vivianite, a monoclinic mineral with ideal composition $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, is a rare blue pigment with documented use between 1050–1780. So far, it has been identified in only about 70 artworks, but this number increases every year. In some of these works, vivianite has changed its colour from the original blue to greyish, yellowish or brownish. In the mineralogical literature, the degradation of vivianite is explained by its oxidation. However, there has been much discussion about its degradation series; the most recent paper describes it as: vivianite – metavivianite – Fe^{3+} -rich "metavivianite" – santabarbarite. Natural (meta)vivianite samples were studied and the results were compared with the micro-samples of the artworks, which were characterized by various methods: optical microscopy, SEM-EDS, μ -XRD, Raman and μ -infrared spectroscopy. A methodology for the identification of vivianite and its degradation products in the colour layers of the micro-samples has been elaborated.

To study the causes of vivianite's degradation in colour layers (natural oxidation/degradation initiated by external agents (light, humidity, increased temperature)/reaction with organic binders), various degradation experiments have been performed. An unoxidized synthetic vivianite was used for the preparation of model samples with four different historic binders (water, linseed oil, rabbit glue, egg yolk) and applied on glass slides, which can be easily analyzed by transmission optical microscopy. These samples were subjected to artificial ageing in a climate chamber by several agents – intense UV light, increased humidity and increased temperature. The occurring changes were monitored by FT-IR spectrometry, XRD and UV-VIS spectrophotometry. Initial characterization of vivianite's thermal behavior was performed using HT-XRD.

Badania pozostałości organicznych zachowanych w zabytkowej ceramice nieszkliwionej z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Joanna Kałużna-Czaplińska

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
jkaluzna@p.lodz.pl

W czasie prowadzenia wykopalisk archeologicznych najczęściej znajdowanymi przedmiotami są wyroby ceramiczne. Przed epoką neolitu nie stosowano naczyń ceramicznych, ludność bowiem prowadziła wędrowny tryb życia. W związku z tym ciężkie garnki z wypalanej gliny miałyby dla ludności ograniczoną przydatność w codziennym życiu. Wprowadzenie ceramiki związane było z osiadłym trybem życia. Wzrosło zapotrzebowanie na trwałe i mocne naczynia. Przed wynalezieniem metod datowania bezwzględnego, archeolodzy wykorzystywali ceramikę jako wskaźnik chronologiczny i na podstawie zmian kształtu i dekoracji naczynia tworzyli typologię. Obecnie badając ceramikę archeologiczną, można nie tylko identyfikować źródła pochodzenia surowca ale także pozostałości organiczne, których wnikięcie nastąpiło w wewnętrzną strukturę naczynia. Najlepiej zachowanymi substancjami organicznymi są lipidy, które mogą przetrwać bardzo długo, ponieważ ich właściwości hydrofobowe ograniczają dostęp wody a tym samym wymywanie ich ze struktury naczynia. W porowatej powierzchni ceramiki występują także inne związki organiczne, które mogą pochodzić z przygotowanych potraw lub z produktów przechowywanych w naczyniach. Na podstawie analiz organicznych pozostałości można próbować odtworzyć dietę charakterystyczną dla ludności z danego obszaru. W jaki sposób można to zrobić? Na to pytanie spróbuję odpowiedzieć podczas wykładu.

Literatura:

1. Kałużna-Czaplińska J., Młodecka H., *Badania organicznych pozostałości w ceramice archeologicznej techniką GC-MS*, PMA Nauka i Zabytki, 105-110, 2008.
2. Kałużna-Czaplińska, J., Kobylińska, U., Kobyliński, Z., *The content of fatty acids in pottery from strongholds at Kamionka, Mozgowo and Boreczno in Hawa county*, Archaeologica Hereditas, Wydawnictwo Fundacji Archeologicznej, Zielona Góra and Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, 457-466, 2013.

Badania spektralne zdobionych zabytków skórzanych z Wrocławia

Beata Miazga

Uniwersytet Wrocławski, Instytut Archeologii

* beata.miazga@archoe.uni.wroc.pl

Działalność rzemieślnicza w średniowieczu znajdowała się na wysokim poziomie zaawansowania, co pozwalało na łączenie funkcji użytkowej ze zdobnictwem [1]. Skala występowania tego zjawiska jest ogromna i obejmuje zasięgiem nie tylko Europę Zachodnią (wówczas bardziej cywilizacyjnie rozwiniętą), ale także tereny obecnych ziem polskich (w tym także Dolny Śląsk). Potwierdzeniem wysokiego poziomu średniowiecznej technologii rzemieślniczej (w tym także metalurgicznej) są odnawiane przez archeologów liczne znaleziska przedmiotów bogato zdobionych. Wśród nich znajdują się wyroby rzemieślnicze, jednoznacznie kojarzone z wysokimi wartościami estetycznymi (biżuteria), ale także przedmioty o wysokiej funkcjonalności, jak narzędzia czy przedmioty codziennego użytku (np. noże, klucze, plombownice). W zbiorze zdobionych wyrobów średniowiecznych niemałą grupę stanowią wyroby skórzane, różnorodnie zdobione. Zdobienia skóry dotyczą różnych przedmiotów: odzieży (np. butów), dodatkowych elementów wyposażenia stroju (sakiewek, pasków, pochetek na noże), a także manuskryptów i dzieł sztuki [2]. Dekoracje na takich przedmiotach wykonywano różnymi technikami. W średniowiecznym Wrocławiu znaleziono artefakty wyszywane nićmi tak lnianymi jak i metalowymi, malowane farbami mineralnymi, zdobione ażurowo, różnymi aplikacjami (cynowymi ćwiekami) czy płatkami metalicznymi [3]. Niniejsze badania obejmują bogaty zbiór średniowiecznych wrocławskich znalezisk skórzanych, pochodzących głównie z najnowszych badań archeologicznych, a ich wyniki wniosą nowe informacje ilościowe odnośnie rozwoju rzemiosła we Wrocławiu, jak również poziomu życia średniowiecznych Wrocławian.

Badania zabytków zdobionych z Wrocławia zostaną wykonane metodami spektralnymi (spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera i rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną z dyspersją energii). Wybrane metody spektroskopowe często są stosowane do badań przedmiotów historycznych, począwszy od zabytków metalowych [4], ceramiki, aż do zabytków kościanych [5]. Metody te są także pomocne w poznaniu składu chemicznego zdobionych elementów skórzanych [6], zarówno dla celów archeometrycznych, jak i konserwatorskich (np. przy doborze odpowiednich materiałów i procedury dla zabytków). Jednocześnie dzięki wyborowi tych technik uwzględniony zostanie warunek o niskim stopniu inwazji w zabytkową strukturę badanych przedmiotów skórzanych, a możliwość "analizy punktowej" (obszar o średnicy ok. 1mm) jest bardzo przydatna w analizie małych części obiektów (np. inkrustacje, luty, nity), stanowiących elementy kompozycyjne zdobień.

Literatura:

1. G. Egan, F. Pritchard *Dress accessories. c.1150-c.1450 in Medieval Finds from Excavations in London*. The Boydell Press, Woodbridge, 2008, 18-19
2. L. Mannina, A. Lombardo: Diagnostic analyses for the study of materials, technique and state of preservation of a gilt and painted leather of the XVIII Century. *Procedia Chemistry* 8 (2013) 202 - 211
3. J. Kaźmierczyk *Wrocław lewobrzeżny w wczesnym średniowieczu*. cz. 2. Wrocław, 1970

4. R. Linke, M. Schreiner, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis and X-Ray Microanalysis of Medieval Silver Coins. An Analytical Approach for Non-Destructive Investigation of Corroded Metallic Artifacts. *Mikrochim. Acta* 133, (2000), 165–170

5. L. Musilek, T. Čechák, T. Trojek X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds. *Applied Radiation and Isotopes*, 70, 7, (2012), 1193–1202

6. V. Ganitis, E. Pavlidou, F. Zorba, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris: A post-Byzantine icon of St Nicholas painted on a leather support. Microanalysis and characterisation of technique. *Journal of Cultural Heritage* 5 (2004) 349–360

Archeometryczne badania ludzkich szczątków kostnych jako źródło wiedzy na temat obrządku pogrzebowego paraneolitycznej kultury Zedmar

Ewelina Agnieszka Miśta^{1*}, Barbara Wagner², Witold Gumiński³

- 1) Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock–Świerk
 - 2) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
 - 3) Instytut Archeologii, Uniwersytet Warszawski, Instytut Archeologii i Etnologii PAN
- *ewelina.mista@ncbj.gov.pl

Celem podjętych badań interdyscyplinarnych było określenie proveniencji zielonych przebarwień obecnych na niektórych szczątkach kostnych pochodzących ze stanowiska archeologicznego Dudka i Szczepanki. Stanowisko to datowane jest na ok. 5600–4700 BP, dlatego uzyskanie wiarygodnych wyników analiz mogłoby przybliżyć obrządek pogrzebowy wspólnot paraneolitycznych z terenu Polski. W tym okresie wspomniany obszar zasiedlony był przez łowiecko-zbieracką kulturę Zedmar, o której nadal niewiele wiadomo. Zaobserwowano, że zielony nalot występuje wyłącznie na fragmentach kałot oraz na nieprzebadanych dotąd fragmentach piszczieli (znalezionych na stanowisku Szczepanki), co świadczyć może o pewnym nieznanym dotąd rytuale religijnym panującym w kulturze Zedmar.

Zgromadzony depozyt kostny oraz materiały odniesienia, w tym grudki ochry zdeponowane intencjonalnie w grobach, badane były pod kątem składu nieorganicznego przy użyciu z zastosowaniem metod: ICPMS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) oraz LA-ICPMS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)¹. Ponieważ uzyskane wyniki nie pozwoliły na pełne potwierdzenie żadnej z wysnuwanych roboczych hipotez o pochodzeniu zielonych nalotów, na obecnym etapie badań zastosowano dodatkowo Spektroskopię Mössbauera, planowane jest uzupełnienie oznaczeń przy pomocy XRD.

Przebarwienia kostne charakteryzują się podwyższoną zawartością żelaza i proporcjami pozostałych pierwiastków głównych podobnymi do proporcji występujących w próbkach ochry z jam grobowych. Wyniki uzyskane z zastosowaniem spektroskopii Mössbauera wskazują wyraźnie na podobieństwo otoczenia chemicznego żelaza zarówno w ochrze, jak i przebarwieniach kostnych. Ostateczne wyniki pozwalają na podtrzymanie hipotezy o tym, że niektóre ciała przed kremacją intencjonalnie pokrywane mogły być ochrą.

¹ W.Gumiński, B.Wagner, E.Bulska, Zastosowanie spektrometrii mas w analizie szczątków kostnych ze stanowiska archeologicznego Dudka na Mazurach, *Analityka* (2008) 2: 29–35

Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni jako metoda analizy stopnia zdegradowania jedwabnych tkanin muzealnych

Monika A. Koperska¹, Dominika Pawcenis¹, Maciej Sitarz², Konrad Świerczek³, Joanna Lojewska¹

- 1) Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30–060 Kraków
 - 2) Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Al. Mickiewicza 30 30–059, Kraków
 - 3) Wydział Energetyki i Paliw, AGH, Al. Mickiewicza 30 30–059, Kraków
- *mkoperska@gmail.com

Stając naprzeciw potrzebie znalezienia wiarygodnej, szybkiej i jak najmniej niszczącej metody oceny ryzyka degradacji i ewaluacji stopnia rozpadu jedwabnych obiektów zabytkowych przestudiowaliśmy możliwości analityczne spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR–FTIR). Ta mikro-niszcząca metoda, w którą wyposażone jest coraz więcej muzeów w Polsce, pozwala analizować obiekty na galerii lub, w przypadku konieczności pobrania próbki i przetransportowania do laboratorium, wymaga próbki rzędu jednej nitki jedwabnej.

Mając na uwadze możliwe ścieżki rozpadu fibroiny, głównego składnika nici jedwabnych, wybrano estymatory (wylcane z widm ATR–FTIR) [1–3]. Dzięki nim monitorowano reakcje hydrolizy wiązań peptydowych i utleniania grup funkcyjnych białka oraz zmianę w jego krystaliczności, a wyniki zweryfikowano innymi technikami analitycznymi (wiskozymetria, spektroskopia w świetle widzialnym i ultrafioletowym, rentgenografia strukturalna). Śledzono zmianę tych estymatorów podczas sztucznego postarzania modelowych próbek jedwabiu; zaprojektowano tak, by symulować 3 główne chemiczne zagrożenia jedwabnych kolekcji: wilgoć, lotne związki organiczne oraz tlen. Następnie przebadano 8 próbek jedwabiu z obiektów muzealnych: 3 z XIX, 2 z XVIII, 1 z XVII i 2 z XVI wieku, w tym 3 chorągwie z zasobów magazynowych z Zamku Królewskiego na Wawelu w Krakowie.

Nasze badania pokazują, że proces degradacji jedwabiu jest procesem symultanicznym i wzajemnie przyspieszających się reakcji chemicznych. Dlatego zdegradowania próbek nigdy nie należy oceniać na podstawie pojedynczych pasm na widmie. Nasze wyniki dokumentują przykład wpływu procesu hydrolizy i utleniania białka na estymatory krystaliczności. Dopiero kompleksowa analiza widma pozwala ocenić stan zdegradowania materiału. Przykładem jest możliwość odróżnienia awersu od rewersu, jeśli tkanina przez długi czas miała zdefiniowaną „prawą” i „lewą” stronę.

1. Garside, P & Wyeth, P, 2007. Crystallinity and degradation of silk: correlations between analytical signatures and physical condition on ageing. *Applied Physics A*, 89(4), pp.871–876.
2. Zhang, Xiao-mei & Yuan, S., 2004. Research on the infrared spectrometry of aging silk fabrics. *Guang pu xue yu guang pu fen xi* *Guang pu fen xi*, 24(12), pp.1528–1532.
3. Shao, J. et al., 2004. Fourier Transform Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of Silk Fibroin. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(6), pp.1999–2004.

Nowe informacje na temat tryptyku „Sąd Ostateczny” przypisywanemu Hansowi Memlingowi uzyskane w wyniku badań analitycznych. Cz.2.

Iwona Szmelter*

Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie

*iwona.szmelter@asp.waw.pl

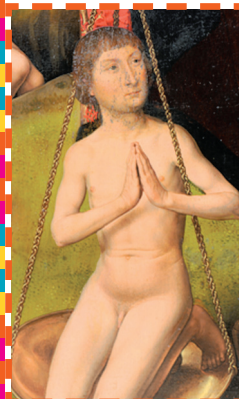
W latach 2010–2013 prowadzono systematyczne badania materiałów malarskich i technik artystycznych tryptyku „Sąd Ostateczny” z Muzeum Narodowego w Gdańsku. Badania zostały przeprowadzone przez grupę naukowców z Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie oraz międzynarodowy zespół Mobilnego Laboratorium (MoLab) w ramach europejskiego projektu CHARISMA koordynowanego przez Centrum Doskonałości SMAArt z Uniwersytetu w Perugii. Ta kampania badawcza została zorganizowana w dwóch kolejnych cyklach badań diagnostycznych: w pierwszym prowadzone były rozległe analityczne badanie tryptyku wynikające z nieinwazyjnego podejścia z pomiarów *in situ* w urządzeniu MoLab, opisane w cz. I. w edycji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” AChwOZ¹ w 2012 r.

Obecnie przedstawiony jest drugi etap z 2013 r.; to badania analityczne i ukie-runkowane pobieranie próbek, które przeprowadzono w kilku punktach, aby odpowiedzieć na konkretne problemy, które zostały odkryte w trakcie badania nieinwazyjnego a dotyczyły głównie stratygraficznych informacji. Korzystano także z doświadczeń CHARISMY i porównywania wyników z wynikami uzyskanymi w poprzednim badaniu MoLab innego ważnego obrazu przypisywanemu Hansowi Memlingowi i asystentom, pt: „Chrystus i muzykujący Aniołowie” (z ok. 1487/90, to jest u końca kariery artysty) z Królewskiego Muzeum Sztuk Pięknych w Antwerpii.²

Wielodyscyplinarne badania *in situ* stanowiły wielopunktowe analizy spektroskopii w podczerwieni, bliskich i średniej odbicia (near- FTIR i mid- FTIR, odpowiednio), fluorescencji rentgenowskiej (XRF), UV-Vis odbicia i spektroskopii fluorescencyjnej, pomiary luminescencji (czas skorelowany,

zliczania pojedynczych fotonów TCSPC) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Nowe informacje uzyskano z wielo-spektralnych badań reflektografii w podczerwieni – SMIRR. Po raz pierwszy w historii badania objęły tryptyk w całości, awers i rewers. Użyto prototyp instrumentu opracowany przez Istituto Nazionale di Ottica – INO z Florencji z włoskiej Narodowej Rady Badawczej, która jest częścią międzynarodowej MoLab. Technika ta stanowi nowe narzędzie do badania obrazów pozwalające na wykrycie wielu kolejnych warstw podrysowań, zmienianie kompozycji pod kolorowymi warstwami malarskimi. W odniesieniu do szerokości pasma IR konwencjonalną metodą tu użyta wielo-spektralna opcja zwiększa zdolność do wykrywania cech ukrytych przez dobór najbardziej skutecznych zespołów NIR w wielo-spektralnych zakresach.³ Wyniki dotyczące Tryptyku Gdańskiego okazały się nadzwyczaj ciekawe. W głównej kompozycji „Sądu Ostatecznego” uwidoczniło trzy kolejne fazy projektu malarskiego i materiały rysunkowe o różnym charakterze, poczynając od płynnych i delikatnych pociągnięć pędzla z delikatnych kropek na końcu i charakterystycznych szrafowań, do późniejszych dużo prostszych i schematycznych rysunków wykonanych suchym materiałem. Dzięki temu są rozpoznawalne etapy projektu artystycznego. W górnej lewej i prawej górnej części panelu centralnego rejestracje ukazały pierwszą kompozycję, odmienną od końcowej – pokazując aniołów z Arma Christi w tych obszarach, gdzie później były malowane grupy Apostołów. Zmian pomniejszych odkryto kilkadziesiąt a generalnie mogą być związane z analogią spotykaną we wcześniejszych pracach Rogiera van der Weyden i jego pracowni, np. „Sąd Ostateczny” (1443 – 1452) w Hôtel – Dieu w Beaune we Francji.

Analizy materiałów malarskich zostały przeprowadzone na centralnym panelu i bocznych skrzydłach tryptyku. Szczegółowy opis MoLab instrumentów oraz ich konfiguracji roboczej znajduje się w literaturze.⁴ Analityczne informacje dostarczone przez łączne stosowanie różnych technik badawczych pozwoliły na nasze pogłębione rozumienie dzieła w zakresie charakterystyki palety artysty, analizy składników organicznych (pigmenty, spoiwa) i techniki malarskiej (stratygrafii). W identyfikacji spoiwa ustalono obecność zarówno lipidów jak i składników białkowych. Wyniki dotyczące palety malarskie obejmują: biel ołowiową, żółcień ołowiowo-cynową, cynober, krakapl, niebieski kolor w większości jest azurytem, ale stosunkowo licznie w wykończeniu brosz, biżuterii występuje cenna ultramaryna (*lapis lazuli*). Zielenie są miedziane, fioletoy zbudowane z niebieskiego azurytu i czerwieni cynobrowej, laserunki czerwone są z dwóch organicznych komponentów. Złoto płatkowe w badanych fragmentach kładzione było na *mixtion*. *Imprimatura* wykonana była w oparciu



o biel ołowiową w całym obrazie. Te informacje klasyfikują tryptyk w malarskiej tradycji wczesnego stylu flamandzkiego w drugiej połowie XV wieku. Ponadto badania potwierdziły ustalenia ogólnego dobrego stanu obrazu (poprzez wykrywanie możliwych produktów degradacji) oraz posłużyły do oceny uprzednich interwencji konserwatorskich. Przelamowanie późniejszego błękitem pruskim są głównie w prawej kwaterze (Piełko) oraz w partii niebieskiego horyzontu w centralnym panelu. Werniksy są wtórne, w tym ostatni jest syntetyczny. Wiedza ta pozwoliła na znalezienie właściwych strategii dla ochrony i zachowania tego arcydzieła. Uwaga badaczy skupiła się także na badaniu portretu Zbawiciela zwanego "Portretem Portinari'ego", namalowanego na cynie i wklejonego w tryptyk a wykazującego alarmująco zły stan zachowania. Odpadanie warstw mal. nad folią metalu jest skutkiem braku przyczepności warstw wsku-tku tzw. choroby cyny. Dlatego portret był rekonstruowany w XIX wieku. Stratygraficzne badania ujawniły spodnią warstwę malarską złożoną z różnych pigmentów (biel Pb, ołowiu cyny żółty, azuryt i cynober) poniżej folii cynowej. Dodawanie portretów na folii metalowej do wielkoformatowego tryptyku na drewnie jest podobne do ówczesnych praktyk, m.in. opisane w dziele Rogier'a van der Weyden w obrazie "Siedem Sakramentów" w Antwerpii.⁵ Z kolei badania tomografii optycznej (OCT) wykonywane przez zespół fizyków z Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu pod kierownictwem prof. Piotra Targowskiego pokazały stan wierzchnich warstw testowanych w wielu miejscach tryptyku i stosowanie wielu warstw werniksu i laserunków w technice obrazu.

W konkluzji wielo-dyscyplinarnych badań, począwszy od dendrochronologii i określenia przygotowania dębowego podłoża tryptyku najwcześniej na 1460r.⁶ i przytoczonych wyżej wyników badań stwierdzono, że tryptyk prawdopodobnie powstał z udziałem wielu autorów, jak wiele dzieł z tej epoki, przy której obecnie popularna nowożytna koncepcja jedno-osobowego przypisania twórcy nie ma sensu. Ponadto porównania z analogicznymi obiektami powodują, że "Śąd Ostateczny" pod względem artystycznym i technologicznym znajduje się w miejscu przejścia sztuki gotyckiej i proto-renesansu północnego, równoległego do rodzącego się włoskiego renesansu.

² Van der Snick G., Miliani C., Janssens K., Brunetti B.G., Romani A., Rosi F., Walter P., Castaing J., De Nolf W., Klaassen L., Labarquee I., Wittermann R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2216;

³ Daffara C., Pampaloni E., Pezzati L., Barucci M., Fontana R. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 847;

⁴ Miliani C., Rosi F., Brunetti B. G. and Sgamellotti A., *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 728; Romani A., Clementi C., Miliani C. and Favaro G., *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 837; Rosi F., Miliani C., Braun R., Harig R., Sali D., Brunetti B.G. Sgamellotti A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5258;

⁵ Staeyert G., 'The 'Seven Sacraments' Some Technical Aspects Observed During Restoration', in : *Rogier van der Weyden in Context*, ed. Cambell, L. et all, Peeters Publishers, Paris-Leuven, 2012, 124-127

⁶ Szmelter, I., Ważny, T., 'Interdisciplinary approach to the identification and authorship of the "Last Judgement" triptych from the National Museum in Gdańsk attributed to Hans Memling', in: *"Wood Heritage: Research and Conservation in 21st century"*, ICOM-CC papers, NIMOZ Publisher, Warsaw, 2013, 62-63, 173-174

Obrazowanie hiperspektralne w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki

Tomasz Łojewski^{*1}, Witold Zawadzki², Damian Chlebda¹

1) Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

2) Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków

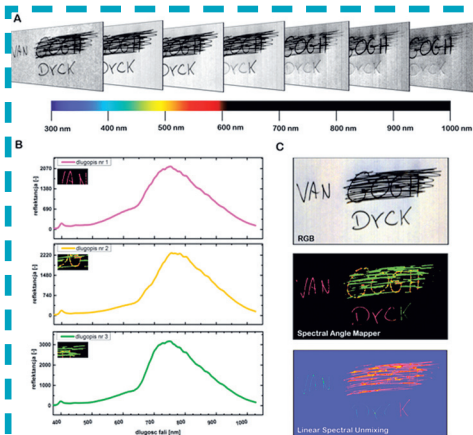
*lojewski@chemia.uj.edu.pl

Spośród szerokiego spektrum fizykochemicznych metod analizy materiałów w badaniach na rzecz konserwacji dzieł sztuki i zabytków szczególną rolę odgrywa ją metody nieinwazyjne. Obrazowanie hiperspektralne (*Hyperspectral Imaging*, HSI) pozwala uzyskiwać cenne dane analityczne w sposób bezkontaktowy, dla całego obiektu, niezależnie od jego wymiarów (od mikro do makro skali). W technice HSI rejestruje się widmo ciągłe dla każdego piksela tworzącego obraz cyfrowy. W zależności od stosowanego rozwiązania technicznego (detektor, źródło światła) zakres spektralny może obejmować długości fali od ultrafioletu do średniej podczerwieni. W pojedynczym pomiarze uzyskuje się olbrzymi zespół danych (*datacube*), który można poddawać następnie obróbce i analizie jakościowej oraz ilościowej, pozwalającej – w zależności od badanego obiektu – m.in. na zróznicowanie i identyfikację kolorantów, uczynienie treści badanego dokumentu, ujawnienie elementów zakrytych itd. HSI umożliwia wykrywanie zmian w obiektach, zanim będą one widoczne ludzkiem okiem, co umożliwia ocenę i optymalizację procedur konserwatorskich oraz monitorowanie wpływu warunków przechowywania i ekspozycji na obiekt.

W laboratorium na Wydziale Chemii UJ uruchomiono w ostatnim czasie stanowisko pomiarowe, wyposażone w kamerę HSI pracującą w zakresie spektralnym 375 – 1050 nm. Urządzenie wykorzystywane jest do analizy efektów ubocznych dezynfekcji dokumentów plazmą niskotemperaturową. W prezentacji zostaną również pokazane możliwości techniki HSI w zakresie analizy materiałów pisańskich oraz badania przekrojów warstw malarskich.

RYСУNEK 1. OBRAZOWANIE HIPERSPEKTRALNE MOŻE SŁUżyć M.IN UCZYTELNIANIU PISMA, ROZRÓŻNIANIU BARWNIKÓW I UWIDOCZNIANIU UKRYTYCH ELEMENTÓW – (A) REJESTRACJA OBRAZU DLA KILKUSET KANAŁÓW SPEKTRALNYCH W SZEREGU PRZYPADKÓW UMOŻLIWIA NATYCHMIASTOWE WSKAZANIE ELEMENTÓW WYKONANYCH Z UŻYCIEM RÓŻNYCH BARWNIKÓW; (B) ODCZYTUJĄC REFLEKTACJĘ DLA WYBRANYCH PUNKTÓW LUB OBSZARÓW (REGIONS OF INTEREST, ROI) OBRAZU OTRZYMujemy WIDMA CHARAKTERYSTYCZNE DLA POSZCZEGÓLNYCH SKŁADNIKÓW OBIEKTU; (C) OBRAZ RGB ANALIZOWANEJ PRÓBKII ORAZ WYNIKI ANALIZY DANYCH HIPERSPEKTRALNYCH Z ZASTOSOWANIEM METOD SPECTRAL ANGLE MAPPER ORAZ LINEAR SPECTRAL UNMIXING (WYSZUKIWANIE ELEMENTÓW SPEKTRALNIE ZGODNYCH ZE WSKAZANYMI ROI).

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC–2011/03/B/H52/05221.



„Święta Rodzina ze Świętą Katarzyną” Gianfrancesco Penni - wersje z Bostonu i z Warszawy – fizykochemiczne badania atrybucji

Barbara Łydzba-Kopczyńska,^{1*}, Grażyna Bastek^{2*}

1) Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego,
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

2) Muzeum Narodowe w Warszawie

^{1*}barbara.lydzba@chem.uni.wroc.pl

^{2*}GBastek@mnw.art.pl

14 stycznia 2013 roku w paryskim Luwrze zakończyła się wystawa Późny Rafael, która wcześniej pokazywana była w Museo del Prado w Madrycie. Organizatorzy wystawy zabiegali o wypożyczenie na tę ekspozycję obrazu „Święta Rodzina” Gianfrancesca Penniego z Muzeum Narodowego w Warszawie. Kompozycja ta słusznie uchodzi za jedno z najciekawszych dzieł z kręgu Rafaela. Z powodów prawnych nie mogło jednak zostać wypożyczone ani do Madrytu, ani do Paryża.

Po zakończeniu wystawy, z inicjatywą jednego z kuratorów wystawy – prof. Paula Joannidesa i dzięki uprzejmości Childs Gallery w Bostonie, przejechała do Muzeum Narodowego w Warszawie inna wersja „Świętej Rodziny” Penniego. Oba dzieła wykonane w tym samym czasie i w tym samym warsztacie spotkały się ponownie po pięciu latach. Dzieła były eksponowane w Galerii Dawnej Sztuki Europejskiej od 5 lutego do końca marca 2013 roku.

Prezentowane dwie „Święte Rodziny” – z Warszawy i z Bostonu – oparte na Rafaelowskich wzorach, zostały wykonane najprawdopodobniej w Rzymie ok. 1521–1522 roku. Oba obrazy ukazują ich autora nie tylko jako zdolnego asystenta, ale również artystę zdolnego do realizacji samodzielnych zleceń. Jednakże pojawiły się istotne przesłanki sugerujące, iż autorami obrazów jest nie jeden, ale dwaj uczniowie Rafaela: Gianfrancesco Penni i Julio Romano. W celu rozstrzygnięcia atrybucji obu obrazów 4 lutego 2013 w MNW odbyło się robocze seminarium naukowe⁷ poświęcone porównaniu obu wersji i zestawieniu dotychczas przeprowadzonych badań technologicznych⁸. Badania fizykochemiczne obrazu warszawskiego obejmują: rentgenografię, reflektografię w podczerwini, fotografię luminescencji powierzchni obrazu w UV oraz nieinwazyjne badania z zastosowaniem XRF. Natomiast badania fizykochemiczne obrazu bostońskiego zostały przeprowadzone w Harvard Art Museums/Straus Center for Conservation and Technical Studies, Cambridge, (Massachusetts), USA. Aby możliwe było wykonanie analizy porównawczej wyników badania XRF uzyskanych dla obu obrazów, punkty pomiarowe dla obrazu warszawskiego zostały ustalone w miesiącach analogicznych do miejsc w których wykonano badania obrazu „Bostońskiego”. Również dokończono wszelkich starań aby warunki pomiarowe były porównywalne.

Kolejnym etapem badań przeprowadzonym wiosną 2013 było pobranie próbek z obu obrazów w celu przeprowadzenia badań stratygraficznych z zastosowaniem mikroskopii optycznej oraz badań SEM-EDS. Jednym z wyników było uzupełnienie informacji dotyczących techniki malarskiej zastosowanej w obu obrazach. Natomiast

niezwykle cenna była możliwość porównania dwóch technik badawczych wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie oraz pozwalających na analizę elementarną, które zostały zastosowane podczas niniejszych badań obrazu oraz próbek. Analiza zebranych danych pozwoliła na określenie na ile precyzyjne dane są uzyskiwane w analizie *in situ* obiektu w zestawieniu z rezultatami uzyskanymi w wyniku badania próbek.

Obraz warszawski i bostoński nieco się różnią i to nie tylko kompozycyjnie – odmiennymi pejzażami po lewej stronie – lecz również sposobem malarskiej realizacji. Warszawskie malowidło powstało na desce – materiale powszechnie stosowanym przez Rafaela i jego naśladowców. Ukazuje również bogatsze efekty artystyczne, np. subtelniejsze opracowanie światłocieniowe, wyrafinowany modelunek *cangiantie* (rękaw św. Katarzyny malowany jest w cieniach purpura, a w światłach błękitem, naśladując mieniącą się taftę), refleksy pomiędzy barwami (na białej satynowej poduszce odbija się błękit sąsiadujących szat). Obraz bostoński wykonany jest na płótnie i nieco bardziej oszczędny środkami malarskimi. Badania potwierdziły, że oba obrazy powstały w tej samej pracowni, na podstawie tego samego kartonu oraz zastosowano takie same materiały malarskie do ich wykonania. Ponadto w odpowiednich partiach obrazów w celu uzyskania zamierzonego efektu kolorystycznego wykorzystane zostały takie same pigmenty. Wskazywałoby to na to, że obraz z Warszawy był głównym zamówieniem, a dzieło z Bostonu jego równoległe powstającą, nieco tańszą wersją.⁹

Podziękowania

Autorzy dziękują R. Stasiukowi z ASP w Warszawie za wykonanie rentgenografii, reflektografii w podczerwieni, fotografii luminescencji powierzchni obrazu w świetle ultrafioletowym; P. Linke z firmy Bruker za ogromne zaangażowanie oraz wykonanie badań XRF; R. Howlett za udostępnienie do badań wyników analizy wykonanych przez Harvard Art Museums/Straus Center for Conservation and Technical Studies, Cambridge, (Massachusetts), USA.

⁷ W seminarium uczestniczyli: Roger Howlett, przedstawiciel *Childs Gallery* z Bostonu, prof. Paul Joannides z uniwersytetu w Cambridge, David Love, niezależny historyk sztuki z Londynu, dr Józef Grabski, dr Barbara Tydzba-Kopczyńska z Uniwersytetu Wrocławskiego oraz pracownicy MNW: dr Grażyna Bastek, dr Elżbieta Pilecka-Pietrusińska, Iwona Stefańska, prof. Antoni Ziemia oraz konserwatorzy malarstwa sztalugowego MNW i pracownicy Zbiorów Dawnej Sztuki Europejskiej.

⁸ Podczas seminarium dr Grażyna Bastek zestawiała badania rentgenowskie (RTG), w podczerwieni (IRR), luminescencję powierzchni warszawskiego obrazu wzbudzoną promieniowaniem ultrafioletowym (UV); dr Barbara Tydzba-Kopczyńska omówiła analizę pigmentów wykonaną za pomocą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF), dr Elżbieta Pilecka-Pietrusińska i Iwona Stefańska przedstawiły stan zachowania obrazu warszawskiego i wysunęły hipotezę, że polichromia obrazu bostońskiego została przeniesiona z deski na płótno.

⁹ Wyniki tych badań zostaną ogłoszone w numerze *Rocznika Muzeum Narodowego* w Warszawie.

Nieniszczące badania analityczne sześciu obrazów na drewnie autorstwa Hansa Süssa z Kulmbachu (1480–1522), ze zbiorów Bazyliki Mariackiej w Krakowie – przyczynek do rozpoznania warsztatu mistrza

Małgorzata Walczak*, Michał Plotek, Anna Mikołajska, Jacek Bagnik, Zofia Kaszowska, Jarosław Adamowicz, Aleksandra Hola
Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Smoleńsk 9, 31–108 Kraków
*mwalczak@asp.krakow.pl

W maju 2012 roku Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie rozpoczął realizację projektu, mającego na celu przeprowadzenie pełnej konserwacji sześciu obrazów sztalugowych na drewnie autorstwa Hansa Süssa z Kulmbachu, namalowanych w latach 1514–1515 na zamówienie Jana Bonera do Bazyliki Mariackiej w Krakowie. Projekt należy do grupy międzynarodowych grantów, przyznanych przez Fundację Getty'ego w ramach Panel Paintings Initiative, na ratowanie zaliczanych do najcenniejszych na świecie malowideł sztalugowych na drewnie. Przetrwały 500 lat w krakowskiej Bazylice Mariackiej cykl obrazów, zaliczany jest do najwybitniejszych i najbardziej dojrzałych prac Kulmbacha, on sam zaś zyskał sławę najzdolniejszego i najbardziej przełomowego twórcy z kręgu Albrechta Dürera. Zgłębienie wiedzy na temat warsztatu artysty jest zatem ze wszech miar pożądane. Ze względu na unikatową, najwyższą klasę artystyczną dzieł oraz dobry stan zachowania warstwy malarskiej podjęto decyzję o wykluczeniu inwazyjnych metod badawczych i zastosowaniu jedynie nieniszczących technik. Wyniki dokładnej analizy technologicznej wszystkich sześciu obrazów są tematem niniejszej prezentacji.

W celu precyzyjnego określenia stanu zachowania drewnianych podobrazii wykonano radiografię rentgenowską. Reflektografia IR ujawniła oryginalny rysunek, natomiast fotografia luminescencji wzbudzonej UV uwidoczniła miejsca przemalowań i wcześniejszych prac konserwatorskich. Badania pigmentów oraz spoiw wykonano za pomocą przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz spektrometru FTIR wraz z modułem refleksyjnym, pozwalającym na analizę obiektów *in situ*. Między innymi wykryto biel ołowiową, azuryt, zieleni miedziową, cynober, żółta cynowo ołowiową, aurypigment oraz pigmenty ziemne. W widmach FTIR zinterpretowano pasma odpowiadające olejowi, werniksowi oraz białkowi. Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację zastosowanych przez artystę materiałów malarskich i istotnie poszerzyły wiedzę na temat warsztatu tego XVI-wiecznego mistrza.

Spektroskopia molekularna w badaniach obiektów zabytkowych

Beata Rozum^{1*}

1) MS Spektrum Szkolmowski Sp. j., Ul. Lubomira 4/4, 04-002 Warszawa

*br@msspektrum.pl

Spektroskopia molekularna obejmuje różne aspekty oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, w wyniku którego możliwe jest uzyskanie informacji jakościowej, jak również ilościowej o analizowanej próbce. W ostatnich latach, szczególnie spektrofotometria w zakresie promieniowania ultrafioletowego, widzialnego i bliskiej podczerwieni oraz spektrometria w podczerwieni (UV/Vis-NIR oraz FTIR), coraz częściej wykorzystywane są w badaniach obiektów zabytkowych w konserwacji/restauracji zabytków oraz w archeologii.

Podczas prezentacji przedstawione zostaną ogólne podstawy fizykochemiczne oddziaływania promieniowania z zakresu UV, widzialnego i podczerwieni ze związkami chemicznymi, ze zwróceniem szczególnej uwagi na możliwości wykorzystania spektrometrów UV/Vis-NIR i FTIR firmy Agilent Technologies do badania obiektów zabytkowych. Aparatura ta może służyć do badania obrazów, dokumentów, manuskryptów, fotografii historycznej, rzeźby, tkanin dekoracyjnych, mozaiki i innych obiektów. Pozwala na badanie procesu starzenia się obiektów, pod wpływem promieniowania UV, czynników termicznych i środowiskowych. Umożliwia identyfikację pigmentów zarówno naturalnych/syntetycznych, jak i organicznych/nieorganicznych barwników, spoiw, lakierów, żywic, klejów, czy włókien.

Jako przykład omówione zostanie użycie m.in: spektrofotometru z przystawką DRA (ang. Diffuse Reflectance Accessory, akcesorium do badania odbicia rozproszonego) i ręcznego spektrometru FTIR ExoScan w nieniszczących badaniach dzieł sztuki i obiektów zabytkowych *in situ*. Zaprezentowane będzie także użycie mikroskopu w podczerwieni do określania przestrzennego rozmieszczenia różnorodnych składników w wielowarstwowej próbce.

Badania fizykochemiczne tworzyw szklistych z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza

Tomasz Purowski^{1*}, Barbara Wagner², Ewa Bułska², Olga Syta²

1) Instytut Archeologii i Etnologii PAN

2) Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW

*tomasz@iaepan.edu.pl

Tworzywa szkliste znane z Europy z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza dzieli się na: „fajans”, „szklisty fajans” i „szkło” właściwe. Kryterium podziału jest ich budowa fizyczna, tj. proporcje pomiędzy szkłem a nieroztopionymi ziarnami krystalicznymi. Klasyfikacja wyników badań składu chemicznego samego szkła z tego czasu opiera się najczęściej na porównaniu składników (K_2O , MgO) wskazujących na źródło topnika masy szklanej (soda naturalna lub popiół roślin).

Metodą LA-ICPMS wykonano analizę 153 próbek szkła ze 100 przedmiotów odkrytych w Polsce (97 paciorków, 2 główki brązowych szpil oraz paciur zawieszony na kabłąku brązowej zapinki). Większość szkieł pobrano z okazów łączonych z ludnością kultury łużyckiej z okresu halsztackiego (HaC i HaD), mniej liczne – z ludnością kultury łużyckiej z epoki brązu oraz kultury pomorskiej z podokresu halsztackiego D (HaD) lub z okresu lateńskiego. W celach porównawczych zbadano też szkło kultury lateńskiej ze środkowego okresu lateńskiego. Wybrano przedmioty różniące się formą, przezroczystością i barwą szkła.

Wśród tworzyw szklistych z Polski wyróżniono: 1. „szkła” właściwe i 2. „szklisty fajans”. Zawartość potasu i magnezu pozwala podzielić pierwsze z nich na szkła: 1.1. niskomagnezowe i wysokopotasowe (LMHK), 1.2. wysokomagnezowe (HMG), 1.3. niskomagnezowe (LMG), zaś drugie na: 2.1. niskomagnezowe i średniopotasowe (LMMK), 2.2. niskomagnezowe (LMG_{GF}).

Badane przedmioty wykonane ze „szklatego fajansu” odkryto na stanowiskach datowanych na podokres HaC (ewentualnie jeszcze na początek HaD). Szkła LMHK znane są wyłącznie z epoki brązu, a szkła HMG odnotowano na stanowisku z HaC. Szkła LMG pojawiają się w Polsce w podokresie HaC i spotykane są w podokresie HaD oraz w okresie lateńskim.

Badania finansowane były ze środków projektu badawczego MNiSW nr N N109 20213W

Metodyka badań technologicznych witraży na przykładzie sześciu średniowiecznych kwater z Muzeum Narodowego we Wrocławiu należących do grupy witraży z Grodzca

Marta Kamińska¹, Małgorzata Walczak^{1*}, Michał Płotek¹, Paweł Karaszkiewicz², Elżbieta Gajewska-Prorok², Zofia Kaszowska¹

1) Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Smoleńsk 9, 31–108 Kraków

2) Muzeum Narodowe we Wrocławiu, pl. Powstańców Warszawy 5, 50–153 Wrocław
*mwalczak@asp.krakow.pl

Witraże z Grodzca to zespół czternastu figuralnych witraży przedstawiających postacie świętych. Osiem z nich znajduje się obecnie w Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego Collegium Maius w Krakowie, a pozostałe sześć kwater należy do Muzeum Narodowego we Wrocławiu. Prawdopodobnie są to witraże pochodzące lub wykonane w Niemczech i należą do jednego zespołu, składowanego po II wojnie światowej na zamku w Grodzcu, gdzie mieściła się składnica dzieł sztuki. Witraże krakowskie, przeszły konserwację i są obecnie eksploatowane w Muzeum, witraże wrocławskie natomiast nie były jeszcze konserwowane. Możliwość pracy

z tak dużym zespołem witrażowym, pozostającym w różnym stanie zachowania oraz brak dokumentacji świadczącej o pierwotnym miejscu pochodzenia obiektów, dało możliwość przeprowadzenia wyjątkowo interesujących badań naukowych i wyciągnięcia ogólnych wniosków, dotyczących pracy z witrażami średniowiecznymi.

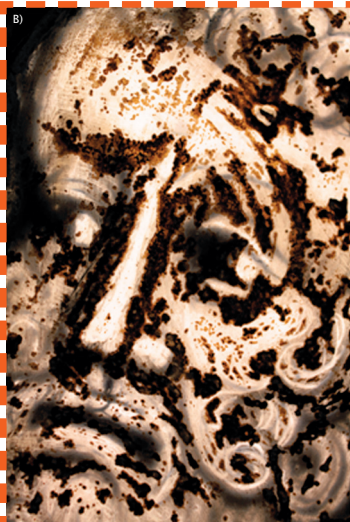
Ze względu na skład szkła, jego delikatną strukturę oraz złożoność problemów technologicznych badania fizyko-chemiczne obiektów zostały przeprowadzone za pomocą nieniszczących technik jak spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF), wykonana w atmosferze helu oraz koherentnej tomografii optycznej (OCT). Jako uzupełnienie, zastosowane zostały klasyczne metody analiz mikropróbek: skanująca mikroskopia elektronowa z mikroanalizatorem rentgenowskim (SEM EDS) i klasyczna spektroskopia FTIR. Uzyskane wyniki potwierdziły średniowieczne pochodzenie

badanego zespołu oraz pozwoliły na podjęcie decyzji, dotyczących dalszych zabiegów konserwatorskich przy witrażach.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC – 2012 / 05 / E / HS 2 / 03867.

FOTOGRAFIE PRZEDSTAWIAJĄ
GŁOWĘ ŚWIĘTEGO Z WITRAŻA
ŚW. PIOTR:

A) STRONA WEWNĘTRZNA,
WARSTWA MALARSKA;
B) STRONA ZEWNĘTRZNA, KOROZJA.



Inżynieria materiałowa w badaniu korozji połączeń emalia -metal

Elżbieta Greiner-Wronowa

AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

egrwrona@agh.edu.pl

Połączenia dwóch materiałów, stanowią złożony problem dla konserwatorów. Powstające zmiany korozyjne są ściśle uzależnione nie tylko od składu chemicznego i stanu zachowania obiektu, ale również od fizyczno-chemicznych parametrów bliskiego i dalszego środowiska.

W pracy ograniczono się do badań emalii z Limoges na miedziorytce – Fig.1.

Badania finansowano z badań statutowych AGH nr 11.11.160.365.

FIG.1. CZĘŚĆ MIEDZIORYTU ZATYTULOWANEGO „PLAQUE OF BETRAYAL OF CHRISTY” Z UWZGLĘDNIENIEM UBYTKU EMALII ZIELONEJ Z UWAGI NA BRAK ORYGINALNEGO MATERIAŁU DO BADAŃ, ANALIZY PROCESU DESTRUKCJI EMALII BYŁY PROWADZONE PRZY UŻYCIU NASTĘPUJĄCYCH METOD: SENSORÓW EMALII, SEM, EDS, MIKROSKOPIU KONFOKALNEGO, SIMS, RS.

UZYSKANE WYNIKI BADAŃ POZWOLIŁY NA WSTĘPNE USTALENIE PRZYCZYNY POWSTAŁYCH ZMIAN OBIEKTU, JAK TEŻ SUGESTII CO DO WARUNKÓW JEGO DALSZEGO EKSPONOWANIA.



Metody instrumentalne SEM, SEM-EDX, TG, XRD, FTIR, ICP-MS, AAS w badaniach obiektów zabytkowych

Grzegorz Trykowski

Zespół Analiz Usługowych, Wydział Chemii:

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

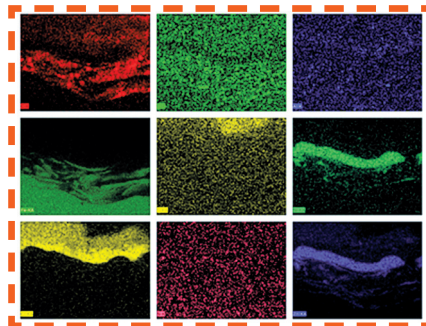
zau@chem.umk.pl tel. 603-691-129

Zaprezentowano możliwości badawcze zaawansowanych metody instrumentalnych, dostępnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, które znajdują zastosowanie w badaniach wspomagających konserwację różnego rodzaju obiektów zabytkowych, takich jak papier, drewno, skóra, kamień, farba, tkanina oraz metale i stopy.

Przedstawiono następujące techniki: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), skaningową mikroskopię elektronową sprzężoną z spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej (SEM-EDX), analizę termiczną (TG), rentgenowską analizę dyfrakcyjną (XRD), spektroskopię w podczerwieni (FTIR), spektroskopię mas (ICP-MS) oraz absorpcyjną spektroskopię atomową (AAS).

Omówiono możliwości pomiarowe zaprezentowanych technik, elementy preparatyki próbek i obróbki wyników. Poinformowano o dostępności zaprezentowanych technik oraz podzielono się doświadczeniami z wykonywania analiz zleconych na odległość z wykorzystaniem technologii informatycznych.

PRZYKŁADOWA MAPA ROZKŁADU PIERWIASTKÓW WYKONANA TECHNIKĄ ŁĄCZONĄ SEM-EDX.



XRF i SEM-EDX – komplementarne metody badań warstw malarskich

Mirosław Wachowiak^{1*}, Grzegorz Trykowski²

1) Zakład Konserwacji i Restauracji Sztuki Nowoczesnej:

2) Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii:

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

*miroszwach@umk.pl

Prezentowane badania prowadzone są w ramach projektu *Nowe pigmenty XIX wieku*, podejmującego problematykę składu farb stosowanych przez artystów polskich w latach 1850–1900, z naciskiem na zbudowanie bazy danych składu pierwiastkowego poszczególnych kolorów warstwy malarskiej z uwzględnieniem jego ewolucji w tym okresie, umożliwiającej w przyszłości wstępne orzekanie o autentyczności i datowaniu obrazów w oparciu głównie o nieinwazyjną technikę XRF z wykorzystaniem przenośnej aparatury. By informacje uzyskane w ten sposób były możliwe miarodajne, są na etapie realizacji projektu weryfikowane licznymi metodami komplementarnymi.

Obecnie prezentowane badania przeprowadzono na próbkach farb olejnych Jana Matejki, pochodzących z kolekcji materiałów malarskich artysty, będących własnością Muzeum Narodowego w Krakowie. Farby te produkcji francuskiej firmy Richard Aines, Eduard/Mulard, Paris, pochodzą z lat około 1880–1893. Kolekcja licząca ponad 300 tub obejmuje blisko 50 różnych kolorów w obrębie tej firmy. Do badań wytypowano 46 różnych farb, bazujących zarówno na pigmentach nieorganicznych, jak i na barwnikach osadzonych na możliwych do scharakteryzowania powyższymi metodami nośnikach, rozszerzanych o wypełniacze.

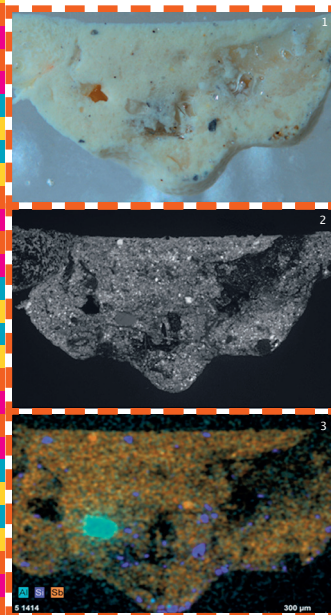
W badaniach warstw malarskich zastosowano dwie metody fluorescencji rentgenowskiej: **XRF** – fluorescencyjną spektroskopię rentgenowską (ang. X-Ray Fluorescence) oraz **SEM-EDX** – połączenie skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscope) z energodispersyjnym spektroskopem fluorescencji rentgenowskiej (ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

W efekcie wykorzystania powyższych metod uzyskano informacje o uśrednionym składzie chemicznym warstw malarskich (metoda XRF) oraz zidentyfikowano poszczególne pierwiastki w mikroobszarach, z jednoczesną archiwizacją obrazów badanych powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (metoda SEM-EDX). W wyniku łącznej metody SEM i EDX uzyskano „mapping” czyli mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków, które porównano z obrazami wykonanymi mikroskopem optycznym – OM (ang. Optical Microscope).

Na poniższych ilustracjach zaprezentowano przykładowe zdjęcia jednej z przebadanych próbek, tego samego obszaru, wykonane mikroskopem optycznym (rys. 1), skaningowym mikroskopem elektronowym z wykorzystaniem detektora BSE (ang. Back Scattered Electrons) (rys. 2) oraz mikroskopem SEM sprzężonym z detektorem EDX, czyli mapy rozkładu pierwiastków (rys. 3).

Poniżej tabela zestawiająca skład pierwiastkowy określony metodami EDX oraz XRF.

TECHNIKA INSTRUMENTALNA	ZIDENTYFIKOWANE PIERWIASKI									
EDX	C	O	Mg	Al	Si	K	Sb	Pb		
XRF							Sb	Pb	Zn	Co



Podsumowując można stwierdzić, że jednocześnie zastosowanie techniki XRF, SEM-EDX i OM pozwoliło na dokonanie rozróżnienia poszczególnych pigmentów i wypełniaczy na podstawie ich składu pierwiastkowego.

Podziękowania

Autorzy dziękują NCN za dofinansowanie w ramach projektu Sonata wniosku nr 2012/05/D/H52/03385 pt. **NOWE PIGMENTY XIX w.**

RYŚ 1. PRÓBKA 1, ZDJĘCIE OM
RYŚ 2. PRÓBKA 1, ZDJĘCIE SEM
RYŚ 3. PRÓBKA 1, ZDJĘCIE SEM-EDX

Badania składu pierwiastkowego zabytków metalowych z cmentarzyska w N. Targu k/Malborka techniką XRF

Iwona Żmuda-Trzebiatowska^{1*}, Ewa Fudzińska², Gerard Śliwiński³

1) Zakład Fotografii, Instytut im. R. Szewalskiego PAN, Gdańsk

2) Pracownia Archeologii – Dział Historii, Muzeum Zamkowe w Malborku

*izmuda@imp.gda.pl

W ramach projektu „Wielokulturowe Cmentarzysko w Nowym Targu” wykonano badania składu pierwiastkowego zbioru 21 archeologicznych zabytków metalowych z cmentarzyska nr 6 w miejscowości Nowy Targ k. Malborka techniką fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Badania miały na celu utworzenie bazy materiału porównawczego dla zainteresowanych problematyką pradziejów tej części Polski i dotyczyły obiektów pochodzących z prac wykopaliskowych wykonanych w latach 1974 – 1980. Zidentyfikowano główne składniki badanych materiałów, oraz domieszki i zanieczyszczenia, w tym również powierzchniowe. Uzyskane wyniki potwierdzają wyodrębnione trzy grupy obiektów: z żelaza, srebra oraz brązu. W obiektach z żelaza stwierdzono charakterystyczne domieszki/zanieczyszczenia takie jak: Cu, Pb, Ni. W grupie obiektów ze srebra wykryto głównie domieszki Fe, Cu, Zn i śladowe ilości Ni, Au, Pb. W obiektach z brązu (Cu+Sn) stwierdzono niewielkie ilości Zn, oraz Ag a w dwóch z nich (klamra (8) i zapinka (13)) również istotną domieszkę Pb. W kilku badanych obiektach stwierdzono ponadto również śladowe ilości: Cr, Mn, Bi, Br, As oraz Sb, a siarkę identyfikowaną w zapince (poz. 13 zbioru) przypisano do zanieczyszczeń powierzchniowych i produktów korozji. Porównanie natężeń linii widmowych głównych składników materiałowych: Fe, Sn, Cu, Ag – w wymienionych wyżej grupach badanych obiektów, wskazuje na stosunkowo niewielkie zawartości domieszek i zanieczyszczeń i pozwala wnioskować o dobrze opanowanych ówczesnych technologiach odlewniczych. Wyniki pomiarów XRF w znacznej mierze potwierdzają opis badanych obiektów i mogą być punktem wyjścia do badań ich pochodzenia i technologii wykonania.

NÓZ SIERPIKOWATY, DATOWANIE: KULTURA OKSYWSKA, OKRES LATENSKI; IV/V w. p.n.e.–I w. n.e., ZE ZBIORU 21 ARCHEOLOGICZNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH



Analiza składu chemicznego denarów krzyżowych metodami XRF, PIXE i PGAA

Ewa Pańczyk^{1*}, Lech Waliś¹, Joachim Kierzek¹, Jakub Dudek¹, Bożena Sartowska¹,

Władysław Weker², Maciej Widawski², Zsolt Kasztowski³, Imre Kovacs⁴

1) Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

2) Państwowe Muzeum Archeologiczne, Warszawa

3) MTA Centre for Energy Research, Budapeszt

4) MTA Wigner Institute of Nuclear Physics, Budapeszt

*e.panczyk@ichtj.waw.pl

Głównym celem pracy było dokonanie ustaleń dotyczących historii wczesnośrednio-wiecznego pieniądza w Europie Środkowej. Badaniami objęto monety srebrne stanowiące ważną część kulturowego spuścizny z początków naszej państwowości.

Przedmiotem badań były średniowieczne monety srebrne tzw. denary krzyżowe bite od połowy X w. do końca XI w. – około 220 sztuk. Ponadto jako materiał porównawczy zostały przebadane monety saskie – tzw. denary Ottona i Adelajdy, arabskie dirhemy oraz monety polskie Władysława Hermana i Bolesława Śmiałego. Wszystkie wymienione monety pochodzą ze zbiorów Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie i Muzeum Okręgowego Ziemi Kaliskiej w Kaliszu.

Uwzględniając ograniczenia jakie stwarza badanie obiektów zabytkowych i złożoną ich strukturę do badań zastosowano następujące metody analityczne, rentgenowską analizę fluorescencyjną (XRF), PIXE (Proton Induced X-Ray Emission), i PGAA (Prompt Gamma Activation Analysis). Badania ilościowe przeprowadzone metodą XRF, oraz części monet metodą PIXE dały bardzo ciekawe wyniki zawartości cynku i bizmutu w różnych grupach monet. Wysoką zawartość cynku notujemy w kilku denarach krzyżowych typu V, większości denarów typu VI oraz wszystkich czterech monetach Sieciecha, reprezentujących dwa odmienne typy ikonograficzne. Istotny jest fakt, że monety Sieciecha wykazują taki sam skład pierwiastkowy jak późne odmiany denarów krzyżowych typu VI ze skarbów znalezionej w Śluzkowie (~54% Ag i ~1,3% Zn).

Podwyższoną zawartość bizmutu wykazały dwie grupy monet – były to wszystkie egzemplarze arabskich dirhemów (średnia z siedmiu sztuk 0,541%) i większa część denarów Ottona i Adelajdy (średnia z 13 sztuk 0,338%). Równie wysokiej zawartości bizmutu nie stwierdzono w żadnym z ok. 180 przebadanych denarów krzyżowych, gdzie przeciętne wartości dla bizmutu mieściły się w granicach od 0,02% do 0,11% w zależności od typu monety. Jest bardzo prawdopodobne, że monety te były wykonane z innego surowca niż denary Ottona i Adelajdy lub technologia pozyskiwania srebra była mniej doskonała – w trakcie przerobu rud nie wydzielono cynku. Może na to również wskazywać podwyższona zawartość arsenu w skarbach z Cieszykowa, Jastrzębników, denarach Kazimierza Wielkiego czy ołowiu w monetach Sieciecha, Bolesława Śmiałego i znaleziskach Cieszyków i Jastrzębników.

Wyniki uzyskane różnymi metodami badawczymi przeanalizowano pod kątem korelacji pomiędzy zaobserwowanymi właściwościami. W tym celu zastosowano wieloparametrową analizę statystyczną, jak analizę składników głównych i analizę skupień, która miała na celu potwierdzenie słuszności (lub nie) ustaleń atrybucji obiektów na podstawie badań technologicznych, historycznych i stylistycznych.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2013 jako projekt badawczy (N N507 427239)

Analiza chemiczna malowideł z Faras przy użyciu pXRF

Olga Syta^{1*}, Karol Rozum¹, Barbara Wagner¹, Agnieszka Kijowska², Dobrochna Zielińska³

- 1) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
 - 2) Pracownia Konserwacji Sztuki Starożytnej, Muzeum Narodowe w Warszawie
 - 3) Instytut Archeologii, Wydział Historyczny, Uniwersytet Warszawski
- *osyta@chem.uw.edu.pl

Odkrycie relikwii kultur cywilizacji Nubii (VII – XIV wiek) zamieszkujących tereny współczesnego południowego Egiptu i północnego Sudanu było w dużej mierze dziełem polskiej misji archeologicznej. Kilkadziesiąt odsonowanych w latach 60–tych XX wieku malowideł ściennych ze Starej Dongoli oraz wczesnochrześcijańskiej katedry z Faras zostało przewiezionych do Polski i obecnie znajduje się w Muzeum Narodowym w Warszawie. Pośpiech w przenoszeniu malowideł związany był z akcją ratowania zabytków Dolnej Nubii pod patronatem UNESCO, ale spowodował, że nie zostały wtedy przeprowadzone żadne analizy chemiczne, a metody zabezpieczeń oraz konserwacji tych obiektów ustalane były intuicyjnie.

Celem interdyscyplinarnego projektu, z pogranicza archeologii, chemii i konserwacji, jest poznanie technologii oraz stopnia zaawansowania warsztatu malarskiego Nubijczyków, jak również analiza wpływów okolicznych ośrodków kulturowych (na przykład bizantyjskiego Egiptu) na stylizację malarstwa nubijskiego. Porównanie technologii użytych na poszczególnych stanowiskach ma na celu ocenę różnorodności stosowanych technik malarskich oraz przesłedzenie ich zmian w czasie, a także uwzględnienie zasięgu obcych wpływów i rdzennych tradycji.

Podstawą do uzyskania powyższych informacji są wyniki analiz pierwiastkowych, które przeprowadzono przy użyciu przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF, X-ray Fluorescence Spectrometry). XRF jest metodą nieinwazyjną i nieniszczącą, dlatego w prezentowanym projekcie była zastosowana podczas analizy *in situ* składu pierwiastkowego pigmentów z malowideł z Faras bez konieczności pobierania próbek tych cennych obiektów.

Badania finansowane są ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektów: 2011/01/D/HS3/06119 oraz 2011/01/B/ST4/00478

Wstępne badania palety Szymona Czechowicza (1698-1775) za pomocą techniki fałszywych kolorów, energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikrosondy elektronowej (SEM-EDS) i przenośnego spektrometru XRF

Ewa Doleżyńska-Sewerniak
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
ewokado@poczta.onet.pl

Szymon Czechowicz (1689–1775) był jednym z najwybitniejszych malarzy późnego baroku w Polsce. Kształcił się we Włoszech, w Rzymie. Spędził tam 20 lat (ok. 1711– ok. 1731). Pobyt w tym środowisku pozwolił artyście na kontakt z najlepszym malarstwem i studia dzieł takich twórców jak Rafael, Reni, Barocci, Rubens i van Dyck i in. Lat spędzone w Rzymie i odebrana tam edukacja wpłynęły mu doskonale opanowanie warsztatu, czego brakowało zwykłym malarzom rodzimym. W 1731 roku Szymon Czechowicz wrócił do Polski i bezskutecznie starał się o tytuł nadwornego malarza królewskiego.

Jest autorem głównie obrazów o tematyce religijnej, ale także portretów. Był twórcą „niezależnym” pracującym dla różnych zleceniodawców kościelnych i świeckich. W swej twórczości wielokrotnie odwoływał się do rozwiązań kompozycyjnych innych artystów. Niektóre tematy powtarzał w oparciu o ten sam schemat kompozycyjny. Najlepiej wypowiadał się w scenach wieloosobowych.

Pozostawił po sobie kilkaset obrazów. Był to artysta wzięty, zwłaszcza jako malarz religijny. Obarczony licznymi zamówieniami, które otrzymywał z całego kraju, tworzył dużo i pośpiesznie, co wpłynęło na jakość niektórych jego prac. Twórczość tego artysty jest eklektyczna w stosunku do ówczesnego malarstwa europejskiego, ale odegrał on wybitną rolę w dziejach sztuki polskiej. Wychował generację malarzy, którzy działali w 3. ćwierci XVIII wieku.

Pomimo, iż Szymon Czechowicz uznawany jest za jednego z najwybitniejszych artystów polskich XVIII wieku, wiedza na temat jego dorobku jest niewystarczająca. Twórczość artysty jest nadal słabo opracowana, a jego w warsztat malarski nierozpoznany. Brakuje opracowania twórczości artysty pogłębionego o analizy i specjalistyczne badania konserwatorskie.

Przedstawione wyniki wstępnych analiz palety artysty są częścią szerokiego programu badań dotyczącego techniki i technologii jego malarstwa. Autorka projektu wykonała badania nieinwazyjne wybranych obrazów Czechowicza za pomocą techniki „fałszywych kolorów”, oraz przenośnego spektrometru XRF. Przekroje poprzeczne próbek pobranych z prac artysty poddano analizom za pomocą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikrosondy elektronowej (SEM-EDS).

Te początkowe, wymagające kontynuacji, badania pozwoliły na wstępne rozpoznanie palety artysty stosowanej na przestrzeni lat spędzonych w Polsce po powrocie z Włoch w 1731 roku do jego śmierci w 1775 roku. Na podstawie przeprowadzonych

analiz należy stwierdzić, że paleta artysty wydaje się być stała w tym czasie i jednocześnie niezwykle skromna. Okazuje się, że Czechowicz swoje wielobarwne i ekspresyjne kompozycje wykonywał stosując zaledwie kilka pigmentów. Były to przeważnie naturalne pigmenty żelazowe. Spośród bieli artysta stosował czystą biel ołowiową, niekiedy zagęszczał ją kredą lub gipsem. Stosował dwie czernie: kostną i węglową. Zielenie uzyskiwał z mieszanin żółcieni z czernią i błękitem pruskim. Sporadycznie stosował zielenie zieloną. Do uzyskania kolorów czerwonych stosował czerwień żelazową, cynober oraz barwnik czerwony osadzony na kredzie. Wykorzystywał też żółcienie żelazowe, ale również neapolitańską i cynowo-ołowiową. Błękitem identyfikowanym w jego malarstwie jest błękit pruski rozjaśniany najprawdopodobniej białą gliną. Brązy to brązy żelazowe.

Wstępne, nieniszczące badania materiałów rysunkowych użytych w szkicach Szymona Czechowicza (1689-1775)

Ewa Doleżyńska-Sewerniak

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
ewokado@poczta.onet.pl

Poster prezentuje wstępne badania szkiców autorstwa Szymona Czechowicza (1689–1775) – jednego z najwybitniejszych malarzy późnego baroku w Polsce. Przedstawione wyniki analiz materiałów rysunkowych artysty są częścią szerokiego programu badań dotyczącego techniki i technologii jego dorobku twórczego. Autorka projektu wykonała badania nieinwazyjne za pomocą bliskiej podczerwieni oraz przy użyciu przenośnego spektrometru XRF prac artysty ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie oraz badania w bliskiej podczerwieni szkiców ze zbiorów Muzeum Narodowego w Krakowie i Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Na podstawie analiz wizualnych można wyodrębnić zasadnicze typy rysunków: 1. wykonane linearnie brązowym lub czarnym tuszem; 2. wstępnie lawowane czarnym lub brązowym tuszem i wykończone linearnie piórkiem; 3. prace wykonane ołówkiem; 4. prace wykonane czerwoną kredką. Artysta często miesza wszystkie wymienione techniki ze sobą np. podrysowuje kompozycje ołówkiem, następnie lawuje światłocieniowo tuszem i wykańcza linearnie piórkiem.

Artysta szkicował na podbarwianym, ciepłym lub błękitnym w kolorze papierze. Do wykonania notatek rysunkowych stosował pióro, pędzel, ołówek, kredki i farby akwarelowe. Używał dwa rodzaje tuszu – brązowy i czarny zawierający w swym składzie węgiel oraz związki żelaza i miedzi. Niektóre rysunki rozjaśniał białą kredą lub bielą ołowiową. Szkice dopełniał niekiedy farbami akwarelowymi – czerwonymi cynobrowymi i żółtymi żelazowymi. Do wykonania swoich prac stosował również chętnie sangwinę i czerwoną kredkę, w której składzie zidentyfikowano ołów, żelazo i rtęć.

Wczesnonowoczesna ceramika artystyczna z Wrocławia w świetle analiz fizykochemicznych

Monika Elečková^{1*}, Maksym Mackiewicz²

1) Instytut Prahistorii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

2) Instytut Archeologii, Uniwersytet Wrocławski

*monika.eleckova@gmail.com

W okresie nowożytnym, wskutek silnej rywalizacji ceramiki z produktami ze szkła i cyny upowszechniającymi się na rynku towarów luksusowych, produkcję naczyń o wysokiej jakości wykonania i o niebanalnej ornamentyce zapoczątkowały lokalne, śląskie warsztaty garncarskie. Trzeba przyznać, że o produkcji tej wiemy niewiele. Nie wiemy czy pracownie te były wyspecjalizowane i ograniczały się do produkcji wyłącznie ceramiki artystycznej, czy stanowiła ona jedynie część oferowanego asortymentu, nie wiemy czy rzemieślnicy wykształcili się z lokalnego środowiska, czy pojawienie się nowych wyrobów wiązać możemy z napięciem mistrzów z Zachodu, nie wiemy nawet gdzie konkretnie te warsztaty się znajdowały i jak długo funkcjonowały.

W świetle znalezisk pozyskiwanych w trakcie badań archeologicznych, możemy wysunąć hipotezę o funkcjonowaniu na Śląsku warsztatów produkujących bardzo charakterystyczną, spójną stylistycznie, ceramikę szklioną zdobioną plastycznymi aplikacjami nakładkowymi. Można przypuszczać, że produkcja ta odbywała się w Głogowie, Wrocławiu i Brzegu, choć nie możemy wskazać produkowanych przez konkretne warsztaty wyrobów czy też precyzyjnie określić okresu jej trwania. Kolejną, dość enigmatyczną grupą znalezisk, są naczynia zaliczane do tzw. półmajoliki, czyli malowane za pomocą różka używając różnokolorowych szkliv. Mimo (pozornego?) podobieństwa stosowanej w obu przypadkach masy i polewy, relacja tych kategorii wyrobów pozostaje niejasna.

Podczas wystąpienia zaprezentowane zostaną wstępne wyniki badań fizykochemicznych XVI- i XVII-wiecznej ceramiki artystycznej pozyskanej podczas badań przy ulicy Katedralnej 4 we Wrocławiu. Analizie metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) z użyciem przenośnego spektrometru Tracer IV SD firmy Bruker, poddano 16 fragmentów naczyń, wykonując łącznie 139 pomiarów obejmujących zarówno masę garncarską, jak i różne barwy polewy. Badania te umożliwiły określenie składu chemicznego badanych substancji, pozwalając ocenić ich podobieństwa, wskazując być może na użycie tego samego zaplecza surowcowego i wykorzystanie podobnej receptury.

Chociaż próba poddana analizie była niewielka, posłużyła do oceny przydatności metody podczas badań nowożytnych materiałów ceramicznych, a jej wyniki będą stanowiły istotny materiał porównawczy na dalszych etapach badań nad śląską ceramiką artystyczną.

Tworzywa sztuczne w dziełach sztuki w Polsce – interdyscyplinarny projekt badawczy

Monika Jadžzińska*, Paweł Parzuchowski²

1) Afiliacja: Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ASP w Warszawie

2) Afiliacja: Wydział Chemii, Politechnika Warszawska

*monika.jadzinska@gmail.com

Tworzywa sztuczne, towarzyszące nam w życiu codziennym od prawie stu pięćdziesięciu lat, wykorzystywane były, są i przypuszczalnie będą także przez artystów sztuk wizualnych i sztuki użytkowej. Materiały te, budujące dzieło sztuki czy obiekt użytkowy, zazwyczaj uznawane są za nowoczesne, nowe, a więc trwałe i stabilne. W wielu przypadkach jest wręcz odwrotnie. Procesy degradacji, niekiedy nieodwracalne, zakodowane są poprzez użycie danego materiału w dany sposób, ale wpływ na nie mają również warunki w jakich dzieło jest magazynowane, transportowane, ekspozowane, jak było konserwowane. Materiału, technologii i techniki jego zastosowania w obiekcie nie jesteśmy w stanie zmienić, na czynniki zewnętrzne możemy mieć wpływ. Problem w tym, że każdy plastik potrzebuje innych warunków, co znów zależne jest od jego składu – polimeru i dodatków, kompatybilności elementów składowych dzieła, jego stanu zachowania ale również idei, którą artysta wiązał z danym elementem planując jego trwałość lub destrukcję. Powszechny brak wiedzy skutkuje nieprawidłowymi decyzjami. Konieczna jest więc indywidualna identyfikacja materiałów połączona z analizą i zrozumieniem intencji ich zastosowania, określenie ograniczeń i możliwości oraz przewidzenie przyczyn i skutków procesu starzenia, a także szukanie metod zaradczych dla zachowania spuścizny naszych czasów dla przyszłych pokoleń.

W Europie Zachodniej, USA i Kanadzie interdyscyplinarne badania nad tworzywami sztucznymi w dziełach sztuki prowadzone są od późnych lat 80-tych. Powstało wiele publikacji i prac naukowych w tym dziesiątki doktoratów, odbyło wiele konferencji i projektów. Wiedzy tej nie da się w prosty sposób przetransponować na grunt polski, ze względu na inną sytuację kulturową, ekonomiczną oraz inne materiały. W Polsce brak szerszego rozpoznania i opracowania tematu.

Aby uzupełnić tę lukę powstał projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Innowacje i nowe technologie konserwacji dotyczące badań i ochrony dzieł sztuki z tworzyw sztucznych. Zrównoważony rozwój poprzez zbudowanie bazy wiedzy dla badań identyfikacyjnych, metodyki konserwacji i ekspozycji w kolekcjach i przestrzeni publicznej” (2012–14).

Jest to projekt badawczy o znaczeniu naukowym, artystycznym, kulturowym i społecznym, określający technologie w rozwoju naukowej konserwacji wraz z możliwością zastosowania wyników w praktyce muzealnej, przestrzeni publicznej i prywatnej. Interdyscyplinarny charakter osiągnięty zostaje poprzez analizy i badania wykorzystujące możliwości różnych dyscyplin naukowych: chemii, fizyki, historii kultury oraz konserwacji. Pozwoli to na wyznaczenie standardów dobrej praktyki badawczej zgodnych z obecnymi tendencjami światowymi i rozwiązanie problemów ochrony dzieł sztuki z tworzyw sztucznych oraz ustalenie metodyki postępowania na polu opieki, konserwacji i ekspozycji. Budowana będzie, poprzez systematyzację, rozwój i dosto-

sowanie do potrzeb, platforma wiedzy dotycząca właściwości, technologii produkcji, historii wykorzystania w sztuce i konserwacji, metod identyfikacji materiałów syntetycznych, analiza mechanizmów starzenia, żywotności (*lifespan*) obiektów sztuki, analiza potrzeb i propozycji rozwiązań zachowawczych; metodyka konserwacji–restauracji, prewencji, przechowywania, transportu i ekspozycji w kolekcjach i przestrzeni publicznej. Efektem projektu będzie przygotowanie materiałów do monografii tematu oraz prostego przewodnika dla użytkowników – muzeów, galerii, kolekcjonerów prywatnych.

Badania i analizy przeprowadzane są na obiektach wybranych artystów: P. Althameira, J. Antonisza, M. Bałki, T. Borowskiego, S. Drózdza, T. Kantora, E. Krasińskiego, Z. Libery, A. Szapocznikow, L. Tarasewicza, J. Tarasina, J. Wójcik i K. Żarebskiego.

W referacie przedstawiany zostanie ogólny zarys projektu oraz przykłady obiektów poddanych badaniom: analizom mikrochemicznym, w świetle VIS i UV, badaniom ATR–FTIR, GPC, DSC, laserowej spektrometrii Ramanowskiej i innym.

Narażenie konserwatora malarstwa na szkodliwe substancje chemiczne występujące w środowisku pracy

Anna Jeżewska*, Małgorzata Szczęwnińska, Agnieszka Woźnica

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych,

Centralny Instytut Ochrony Pracy – PIB, Warszawa

*anjej@ciop.pl

Prawie na każdym etapie pracy przy obrazie konserwator stosuje substancje chemiczne, głównie rozpuszczalniki organiczne, takie jak: benzyna do lakierów, terpentyna, aceton, etanol, toluen, ksyleny, a także 1,4-dioksan i N, N-dimetyloformamid. Wszystkie te substancje mają ustalone wartości normatywów higienicznych (NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie, NDSC – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) w powietrzu na stanowiskach pracy, a więc są substancjami, które mogą powodować niekorzystne skutki zdrowotne (rozporządzenie MPiPS z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz. U. Nr 217, poz. 1833 ze zm.). Podczas pracy, strefa oddychania konserwatora znajduje się w niewielkiej odległości od strefy emisji niebezpiecznych czynników chemicznych, dlatego pary substancji i mieszanin chemicznych łatwo przedostają się przez układ oddechowy do organizmu.

W ramach zadania pt. „Ocena narażenia na szkodliwe substancje chemiczne występujące w powietrzu podczas konserwacji obrazów” programu wieloletniego pt. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” realizowanego w latach 2011 – 2013 w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – PIB, zostały przeprowadzone badania zawartości niebezpiecznych czynników chemicznych w powietrzu podczas wykonywania typowych czynności konserwatorskich. Badania prowadzono w sześciu pracowniach konserwacji malarstwa podczas czyszczenia (rys. 1), impregnowania, dublowania, wernikowania (rys. 2) i retuszowania malowideł. Badania wykazały znaczne przekroczenia wartości normatywów higienicznych substancji, takich jak: toluen, 1,4-dioksan, terpentyna i benzyna do lakierów.



Rys. 1. CZYSZCZENIE LICA OBRAZU

NARAŻENIE NA TE SAME CZYNNIKI CHEMICZNE PODCZAS WYKONYWANIA PODOBNYCH CZYNNOŚCI W BADANYCH PRACOWNIACH BYŁO RÓŻNE. TO ZRÓŻNICOWANIE WYNIKA ZE SPOSOBU WYMIANY POWIETRZA W POMIESZCZENIACH (RODZAJ WENTYLACJI I JEJ SPRAWNOŚĆ), WIELKOŚCI OBIEKTU PODDAWANEGO KONSERWACJI, ALE TAKŻE OD SPOSOBU PROWADZENIA PRAC PRZEZ KONSERWATORÓW I STOSOWANYCH ŚRODKÓW PREWENCJI.



Rys. 2. WERNIKSOWANIE

DLUGOTRWALE NARAŻENIE NA DZIAŁANIE NAWET NISKICH STEŻEŃ ŻYWIĆ, FARB, LAKIERÓW ZAWIERAJĄCYCH BENZYNĘ, CZY ROZPUSCZALNIKÓW, TAKICH JAK: ACETON, OCTAN METYLU, OCTAN ETYLU, BENZEN, TOLUEN, KSYLEN, DICHLOROMETAN, KTÓRE ODDZIAŁUJĄ NA CZYNNOŚĆ OŚRODKOWEGO UKŁADU NERWOWEGO, MOŻE POWODOWAĆ ZABURZENIA SNU, PAMIĘCI, ZMIENNOŚĆ NASTROJÓW, BÓLE GŁOWY, SPOWOLNIENIE CZYNNOŚCI PERCEPCYJNO–MOTORYCZNYCH, A W NERWACH OBWODOWYCH (NP.: ŁOKCIOWYM) ZWOLNIENIE PRZEWODZENIA BODZCÓW.

Praca wykonana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011–2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Biostatyczny materiał opakowaniowy: aktywna ochrona dzieł sztuki

Roman J. Jędrzejczyk^{1*}, Tomasz Łojewski¹, Katarzyna Turnau², Barbara Gil¹, Dominika Pawcenis¹, Damian Chlebda¹, Joanna Łojewska¹

1) Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii,
ul. Ingardena 3, 30–060 Kraków

2) Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk o Środowisku,
ul. Gronostajowa 7, 30–387 Kraków

*roman.j.jedrzejczyk@gmail.com

Předstawiane badania dotyczą nowatorskiego materiału opakowaniowego, ograniczającego aktywność mikroorganizmów w produktach mających z nim kontakt. Papier, w którym jako wypełniacz mineralny zastosowano zeolit, do którego struktury wprowadzone zostało srebro, posiada właściwości biostatyczne i biobójcze zarówno wobec bakterii jak i grzybów. Opracowany materiał to tzw. *aktywny materiał opakowaniowy*, który jest w stanie zmniejszyć szybkość degradacji opakowanego obiektu i przedłużyć okres, w którym będzie można uznać, że jego stan zachowania jest zadowalający.

Badania wykonano stosując następujące organizmy testowe: *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus megatherium*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Mortierella alpinum*. Wobec wszystkich organizmów materiał wykazywał bardzo wysoką (ok. 95%) aktywność przeciwdrobnoustrojową. Nie stwierdzono natomiast wytworzenia strefy braku wzrostu wokół testowych krążków w żadnym z badanych przypadków, co oznacza brak migracji aktywnych składników materiału do otoczenia. Efekt ten uzyskano poprzez immobilizację srebra w strukturze zeolitu. Charakterystyka materiału w celu określenia jego składu i struktury została przeprowadzona z użyciem szeregu metod analitycznych: m.in. XRF, XPS, FTIR, SEM, XRD.

Zastosowanie metody GC-MS w badaniu obiektów archeologicznych

Jagoda Józwick^{1*}, Ewa Żurawicz^{* 1}, Joanna Kałużna– Czaplińska¹

1) Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90–924 Łódź

*jagodajozwick@gmail.com

Praca archeologa – badacza może być porównana z układaniem puzzli w celu stworzenia obrazu przeszłości. W obszar badań archeologicznych wpisuje się między innymi studiowanie elementów ubioru naszych przodków, zdobieni i noszonej biżuterii, dzieł sztuki (w tym stosowanych barwników i pigmentów) oraz wykopaliści, które wciąż dostarczają nowych informacji dotyczących życia przeszłych pokoleń. Niezwykle istotne w tym kontekście jest także badanie różnego rodzaju materiałów, których nasi przodkowie używali w życiu codziennym czy podczas wykonywania pracy.

Od ponad 200 lat archeolodzy wykorzystują różne narzędzia badawcze. W ostatnich latach z pomocą archeologom przychodzą chemicy- analitycy, którzy przy zastosowaniu różnorodnych metod analitycznych dostarczają często kluczowych informacji na temat studiowanych obiektów archeologicznych. Należy nadmienić, iż badane obiekty charakteryzują się bardzo złożonym składem, dlatego też w celu ich analizy konieczne jest zastosowanie odpowiednich technik rozdzielania połączonych z czuymi i selektywnymi technikami detekcji. Niezwykłe pomocną w tym zakresie jest metoda chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), która jest wykorzystywana w badaniu porcelany, elementów zdobienia, uzbrojenia [1], kości [2], a także pigmentów i barwników pochodzących zarówno z obrazów, malowideł ściennych, jak i tkanin [3,4]. Połączenie chromatografii gazowej i spektrometrii mas otwiera także wiele innych możliwości analitycznych w dziedzinie archeologii umożliwiając zgłębianie sekretów życia codziennego minionych cywilizacji. Analiza próbek naczyń ceramicznych i oznaczanie w nich organicznych pozostałości z zastosowaniem GC-MS dostarcza ważnych informacji dotyczących nawyków żywieniowych i diet przeszłych pokoleń [5].

Niniejsza praca prezentuje doniesienia literaturowe w zakresie wykorzystania chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS w badaniach różnych obiektów archeologicznych.

Literatura:

- [1] Helwig K., Monahan V., Poulin J., Andrews T. Ancient projectile weapons from ice patches in northwestern Canada: identification of resin and compound resin-ochre hafting adhesives. *Journal of Archaeological Science* 2014; 41: 655-665.
- [2] Copley M., Berstan R., Dudd S., Docherty G., Mukherjee A.J., Straker V., Payne S., Evershed R. Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 2003; 100(4): 1524-1529.
- [3] White R., Roy A. GC-MS and SEM studies on the effects of solvent cleaning on old master paintings from the National Gallery, London. *Studies of Conservation* 1998; 43: 159-176.
- [4] Perla Colombini M., Andreotti A., Lanterna G., Rizzi M. A novel approach for high selective micro-sampling of organic painting materials by Er:YAG laser ablation. *Journal of Cultural Heritage* 00 (2002) 000-000
- [5] Kałużna- Czaplinska J., Kobylińska U., Kobyliński Z. Zawartość kwasów tłuszczowych w ceramice z grodzisk w Kamionce, Mozgowie i Borecznie w powiecie ławskim. *Archeologica Hereditas* 2013; 2: 457-466.

Z badań nad składem chemicznym drewna archeologicznego z dwóch wraków żaglowców odkrytych na dnie Bałtyku

Magdalena Komorowicz^{1*}, Hanna Wróblewska¹, Iwona Pomian²

1) Instytut Technologii Drewna, ul. Winiarska 1, 60-654 Poznań

2) Centralne Muzeum Morskie, ul. Otowińska 9-13, 80-751 Gdańsk

*m_komorowicz@itd.poznan.pl

Celem badań było poznanie zmian składu chemicznego drewna pozyskanego z wraków statków odkrytych na dnie Bałtyku. Obiektem badań były próbki drewna pochodzące z dwóch żaglowców datowanych na XVIII i XIX wiek. Pierwszy z nich zbudowany był z drewna sosnowego (XVIII w.), a drugi z drewna dębowego (XIX w.). W próbkach badanego drewna oznaczono zawartość strukturalnych składników drewna jak lignina, celuloza i hemicelulozy oraz składników ubocznych (substancje rozpuszczalne w wodzie, etanolu, popiołu). Zawartość głównych i ubocznych składników drewna archeologicznego oznaczono klasycznymi metodami opisanymi przez Prosińskiego [1984]. Wilgotność oznaczono metodą suszarkowo - wagową, a substancje ekstrakcyjne metodą Soxhleta z zastosowaniem etanolu jako rozpuszczalnika. Zawartość celulozy oznaczono metodą Seiferta, zawartość ligniny według Klasona. Zawartość pentozanów oznaczono metodą Tollensa, a hemiceluloz w postaci substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym wodnym roztworze NaOH [Prosiński 1984]. Odczyn drewna (pH) oznaczono metodą Graya [1958], a popiół metodą prażenia w temperaturze 600°C [Prosiński 1984].

W badanych próbkach drewna oznaczono także zawartość wybranych pierwiastków: azot, fosfor, potas, wapń, magnez, siarka, sód, chlor, żelazo, mangan, cynk, miedź, bor, kadm, ołów i glin. Analizę chemiczną poprzedzono procesami mineralizacji „na mokro” lub „na sucho”. Mineralizacja „na mokro” z H_2SO_4 i H_2O_2 została zastosowana w celu oznaczenia ogólnych form fosforu, potasu, wapnia, magnezu i sodu. Mineralizacja z kwasem sulfosalicylowym i mieszaniną selenową poprzedziła oznaczenia azotu ogólnego [Kamińska, 1972], a z HNO_3 i $HClO_4$ (3:1 v/v) - oznaczenia ogólnych form siarki [Ostrowska i in., 1991]. Mineralizację substancji organicznej „na sucho” przeprowadzono w piecu muflowym w temp. 450°C w celu oznaczenia chloru [Kamińska, 1972]. Po mineralizacji, azot oznaczono metodą Kjeldahla, fosfor - kolorymetrycznie z wanadomolibdenianem amonu, potas, wapń, sód - fotometrycznie [Kamińska, 1972], magnez metodą ASA [Ostrowska i in. 1991; Nowosielski 1974], siarkę - nefelometrycznie z $BaCl_2$ i chlor - nefelometrycznie z $AgNO_3$ [Kamińska, 1972]. Pozostałe pierwiastki (Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cd, Pb, Al) oznaczono również metodą ASA.

Uzyskane wyniki badań drewna pochodzącego z wraków porównano z wynikami analiz składu chemicznego drewna dębowego i sosnowego pozyskanego współcześnie (kontrolnego).

Próbki drewna pobrane z wraków otrzymano w stanie suchym. Miały one silnie zmienioną barwę (bardzo ciemną) w stosunku do drewna kontrolnego. Charakteryzowały się stosunkowo dobrym stanem zachowania struktury drewna.

W drewnie sosnowym z XVIII - wiecznego żaglowca stwierdzono w odniesieniu do kontroli nieznaczne zmiany w zawartości składników strukturalnych (celulozy, ligniny

i hemiceluloz) i znaczne zmiany w zawartości składników ubocznych. Drewno sosnowe z wraku żaglowca zawierało mniej substancji ekstrakcyjnych (1,2%) w porównaniu z drewnem sosny współczesnej (2,9 – 17,1%) i substancji rozpuszczalnych w wodzie (2,1% wobec 6,0%). W odniesieniu do drewna kontrolnego, stwierdzono w nim także mniejszą zawartość substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym roztworze NaOH (12,4 wobec 28,6% odpowiednio). Zawartość substancji mineralnych (popiołu) kształtowała się na poziomie 10–krotnie wyższym (2,0%) niż w drewnie współczesnym (0,19%), a wartość pH sosny archeologicznej wynosiła 5,2 w stosunku do pH=4,1 dla drewna kontrolnego. Wysoka zawartość popiołu znalazła odzwierciedlenie w wysokiej zawartości badanych pierwiastków w drewnie żaglowca. Na uwagę zasługuje zawartość żelaza na poziomie ~5000 mg/kg suchej masy drewna z wraku wobec 20 mg/kg suchej masy drewna sosny współczesnej oraz zawartość glinu (1754 wobec 18 mg/kg s. m. odpowiednio).

W drewnie dębowym z XIX-wiecznego żaglowca również oznaczono mniej substancji ekstrakcyjnych, rozpuszczalnych w wodzie i w 1-procentowym NaOH w porównaniu z drewnem kontrolnym. Zawartość strukturalnych składników drewna kształtowała się na zbliżonym poziomie w drewnie wraku żaglowca i dębowym drewnie współczesnym. Zawartość popiołu w drewnie archeologicznym (4,1%) ponad 20–krotnie przewyższała wartość kontrolną (0,2%). Zawartość poszczególnych pierwiastków w drewnie dębowym z wraku była wielokrotnie wyższa niż w drewnie kontrolnym. Największe różnice odnotowano w zawartości żelaza (~6100 mg/kg s.m. drewna z wraku wobec 10 mg/kg s.m. drewna współczesnego), glinu (~2100 wobec ~70 mg/kg s.m.), chloru (0,411 wobec 0,010%), sodu i siarki (0,434 wobec 0,001% i 0,323 wobec 0,001% odpowiednio). Odczyn drewna dębu archeologicznego był mniej kwaśny (pH=5,0) niż odczyn drewna dębu kontrolnego (pH=3,9).

Badania wykazały, że zawartość głównych składników drewna sosnowego i dębowego pochodzącego z badanych wraków żaglowców nie uległa zasadniczym zmianom w stosunku do drewna pozyskanego współcześnie, mimo wieloletniego przebywania wraków na dnie Bałtyku.

W porównaniu z drewnem kontrolnym drewno sosnowe i dębowe z XVIII- i XIX-wiecznych żaglowców zawierało mniej substancji rozpuszczalnych w wodzie, etanolu i 1-procentowym NaOH a więcej substancji mineralnych. Podwodne środowisko morskie wpłynęło również na zmianę wartości pH drewna wraków z pH~4 na pH~5.

Uzyskane wyniki świadczą o dobrym stanie zachowania drewna wraków.

Literatura:

- Gray, V.R., 1958. The acidity of Wood. J. of the Institute of Wood Science 1, 58–64.
- Kamińska, W., 1972. Metody badań laboratoryjnych w stacjach chemiczno – rolniczych: Badanie materiału roślinnego, Część 2. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy.
- Nowosielski, O., 1974. Metody oznaczania potrzeb nawożenia. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Ostrowska, A., Gawliński, S., Szczubińska, Z., 1991. Metody analizy i oceny własności gleb i roślin. Katalog. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Prosiński, S., 1984. Chemia drewna. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.

Badania składu skorup wietrzeniowych piaskowców z elementów architektonicznych i naturalnych odsłonięć

Mariola Marszałek^{1*}, Grzegorz Rzepa¹, Zofia Alexandrowicz²

1) AGH-Akademia Górniczo-Hutnicza Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

2) Instytut Ochrony Przyrody PAN, al. A. Mickiewicza 33, 31-120 Kraków
*mmarszal@agh.edu.pl

Intensywność i charakter procesów wietrzenia oraz zachodzących w ich trakcie przemian zależą zarówno od czynników wewnętrznych tj. rodzaju skały (struktury, tekstury i składu mineralnego), jak i zewnętrznych tj. warunków klimatycznych, antropogenicznych i biogenicznych. Procesy te często prowadzą do powstania powierzchniowej skorupy, wykazującej różny stopień rozwoju w zależności od ekspozycji na czynniki klimatyczne (nasłonecznienie, opady atmosferyczne). Obecność tej warstwy może sprzyjać dalszemu postępowi niszczenia, może jednak także pełnić funkcję ochronną.

Badaniami objęto piaskowcowe elementy architektoniczne z zabytkowych budowli na terenie Krakowa (Muzeum Etnograficzne, Muzeum Czartoryskich, Pałac Czapskich) oraz będące pod prawną ochroną, naturalne formy skalne na Pogórzu Karpackim.

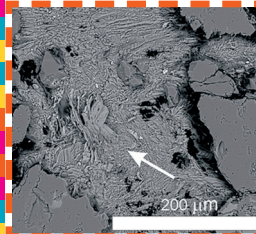
Wykorzystano metody: mikroskopii optycznej w świetle przechodzącym i elektronowej mikroskopii skaningowej z przystawką do analizy w mikroobszarze (SEM-EDS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i analizy termicznej (TG + DTA). Skład chemiczny skorup wietrzeniowych ustalono metodami spektrometrii emisyjnej (FUS-ICP, TD-ICP) i neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA).

Stwierdzono, że badane skorupy różnią się wykształceniem i składem mineralnym. W przeciwieństwie do skorup wietrzeniowych obserwowanych na piaskowcach z naturalnych odsłonięć, skorupy występujące na powierzchni elementów architektonicznych w środowisku miejskim nie zabezpieczają skały przed czynnikami atmosferycznymi. W przypadku tych ostatnich obecność soli, krystalizujących w spękaniach i przestrzeniach międzyziarnowych istotnie wpływa na przyspieszenie procesu niszczenia powierzchni

skały. Udział czynników antropogenicznych (głównie zanieczyszczeń powietrza) ma szczególnie wpływ na intensyfikację wietrzenia i obecność faz wtórnych (przede wszystkim soli, zarówno w postaci wykwitów na powierzchni jak i w warstwie podpowierzchniowej).

Badania finansowano z grantu KBN MNISW nr N N305 094635 oraz badań statutowych AGH nr 11.11.140.319.

GIPS ZASTĘPĄCY SPOIWO W PRÓBKACH PIASKOWCÓW Z DETALI ARCHITEKTONICZNYCH (OBRAZ MIKROSKOPOWY SEM).



Zastosowanie analizy chemicznej w badaniach efektywności procesu czyszczenia laserowego obiektów zabytkowych wykonanych z miedzi

Tomasz Onyszczyk^{1*}, Halina Garbac¹, Jan Marczak²

1) Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej,
ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

2) Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki,
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

*tonyszczyk@gmail.com

Metalowe dzieła sztuki poddane działaniu otaczającego je środowiska ulegają degradacji. Procesom tym, oprócz ubytku masy obiektów, towarzyszy pojawienie się na ich powierzchni warstw korozyjnych i zanieczyszczeń. Warstwy te powodują zatarcie historycznych cech oraz przyczyniają się do utraty walorów estetycznych obiektów. W celu ochrony przed dalszym niszczeniem, konieczne jest przeprowadzenie procesu konserwacji, który polega na usunięciu zalegających zanieczyszczeń i zastosowaniu warstw ochronnych. Z danych literaturowych wynika, że alternatywą dla obecnie stosowanych tradycyjnych metod konserwatorskich może być technika laserowa. Niestety konserwatorom zabytków do tej pory nie udało się opracować optymalnych parametrów czyszczenia laserowego, które zagwarantowałyby miedzią kolor, dużą gładkość powierzchni i brak przetopienia materiału podłoża.

W ramach niniejszej pracy podjęto próby optymalizacji procesu czyszczenia laserowego obiektów miedzianych. Jako materiał modelowy wybrano 100 letnią miedzianą blachę dachową pochodzącą z Pałacu w Wilanowie. Otrzymaane wyniki umożliwiają zastosowanie techniki laserowej w konserwacji obiektów zabytkowych wykonanych z miedzi.

Pierwszy etap badań polegał na scharakteryzowaniu występujących na powierzchni blachy warstw korozyjnych i zanieczyszczeń. Do ich analizy wykorzystano m.in. mikroskopię świetlną, SEM/EDS, FIB, kolorymetrie, profilometrię oraz spektroskopię Ramana. Następnie przeprowadzono proces czyszczenia blach przy użyciu lasera neodymowego o długości fali promieniowania 1064 nm i czasie trwania impulsu 100 ns. W trakcie procesu zmieniano szybkość skanowania wiązki w zakresie od 30 do 1000 cm/s oraz moc lasera od 50 do 100%. Efektywność procesu czyszczenia laserowego oceniano na podstawie obserwacji mikroskopowych, analizy składu chemicznego i fazowego oraz barwy naświetlanych obszarów.

Na podstawie przeprowadzonych badań wytypowano obszar, który spełnił wszystkie wymagania stawiane przez konserwatorów, dotyczące jakości czyszczonych powierzchni tj. miedziany kolor, mała chropowatość oraz brak oddziaływania promieniowania laserowego na materiał podłoża.

Prezentowane wyniki badań zostały uzyskane w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2011/03/N/ST/8/06033.

Analiza chemiczna dzieł sztuki – badania i pytania. Przykłady z zamku w Żółkwi na Ukrainie

Sylvia Pawełkowicz^{1*}, Pavla Bauerová²

1) Laboratorium Konserwacji, Polska

2) Institute of Physics, Czech Academy of Sciences; Czech Republic

*laboratoriumkonserwacji@gmail.com

Zamek w Żółkwi (obecnie południowo-zachodnia Ukraina) wzniesiony został w 1594 przez hetmana wielkiego koronnego Stanisława Żółkiewskiego. Wycho-
wywał się w nim i przez długie lata urzędował jego prawnuk – Jan III Sobieski. Stąd też Muzeum Pałacu Króla Jana III Sobieskiego w Wilanowie we współpracy i przy wsparciu finansowym Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego od dwóch lat prowadzi szeroko zakrojone prace badawcze nad jego wystrojem. Pojawia się pytanie: na ile można powiązać warsztaty pracujące w zamku w Żółkwi z tymi zdobiciami letnią rezydencję króla w Wilanowie? Aby uzyskać odpowiedź, sięgnięto po kilka metod analitycznych, między innymi mikroskopię optyczną OM/PLM, SEM/EDS/WDS, FTIR, XRD. Na przykładzie dwóch pigmentów – malachitu oraz smaltu, chcemy przedstawić, jakie analiza instrumentalna może przynieść odpowiedzi oraz jakie otwierać nowe ścieżki poszukiwań.

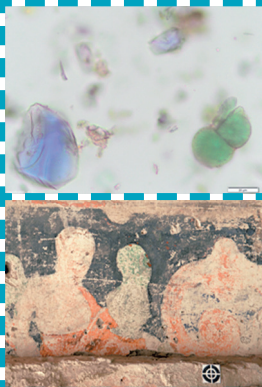
Na jednym z malowideł zidentyfikowano zielony pigment – malachit. Jednak kształt cząsteczek był inny niż zwykle – była to mieszanka ostrokrawędzistych i okrągłych cząstek. Nasunęło się pytanie: jak to możliwe? Skąd pochodzi pigment? Malachit to minerał wtórny występujący w strefach utleniania złóż kruszców miedzi. Ten pochodzenia naturalnego charakteryzuje się zwykle nieregularnymi cząsteczkami. Wiemy, że pigment ten był także sztucznie syntetyzowany, czego efektem były okrągłe cząsteczki [1]. Wreszcie malachit był wytrącany z wód kopalnianych i zbierany raz do roku [2]. W wyniku tego procesu tworzyły się dość duże, okrągłe cząstki, zmieszane czasami z nieregularnymi w kształcie kryształami [3]. Długotrwałe wytrącanie wydaje się więc być najbardziej prawdopodobnym źródłem pochodzenia malachitu w Żółkwi. Tego typu zielony malachit zwany chryzokolą lub zielenią górską wytrącany był przez setki lat z wód kopalnianych w rejonie Bańskiej Bystrzycy (dzisiejsza Słowacja) [4]. Na obecnym terytorium Polski najważniejsze kopalnie miedzi były wówczas uisytuowane na Śląsku (Karkonosze, Kaczawskie Góry – w XVII w. były to ziemie Cesarstwa Austriackiego), w Tatrach (m. in. Ornak, Monasterzec) i w Górach Świętokrzyskich (m. in. Miedzianka). Jednak brak jest przekonujących dowodów na wytrącanie tu malachitu z wód kopalnianych.

Kolejnym interesującym przykładem wyników badań, które stają się przyczynkiem do kolejnych pytań jest smalta zidentyfikowana w dwóch komnatach zamku. Smalta to zawierające potas szkło kobaltowe powszechnie stosowane jako pigment między XV a XVIII w. Złota kobaltu występują w kilku regionach Europy: Anglii, Hiszpanii, Szwecji i Niemczech (Saksonii). Saksonie uważa się za główne źródło kobaltu stosowanego w smalcie w przeszłości, chociaż sam pigment był produkowany także w Anglii i Holandii [5]. Co więcej, na rynku znajdowały się różne rodzaje pigmentu różniące się między sobą wielkością cząstek, odcieniem [6] i sposobem przygotowania [7].

Analiza EDS i WDS żółkiewskiej smalty potwierdziła występowanie jej dwóch odmian o różnym składzie pierwiastkowym. Typowe pierwiastki śladowe, jakie można znaleźć w smalcie to: Fe, Ni, As oraz Bi. Różne proporcje czy brak jednego z pierwiastków może być związane z pochodzeniem użytego surowca lub też ze sposobem produkcji. Czy znajdziemy rozwiązanie zagadki?

Aby odpowiedzieć na nowe pytania związane z pochodzeniem malachitu i smalty, a co za tym idzie z proveniencją malowideł, konieczne będzie wykonanie kolejnych badań. Kluczowe wydaje się lepsze zrozumienie technologii produkcji pigmentów oraz handlu nimi, w tym także przestudiowanie dokumentów źródłowych. Nasze plany na najbliższą przyszłość zakładają rozpoczęcie bliższej współpracy z historykami i znawcami archiwaliów, które mogą pomóc nam odkryć część faktów kryjących się za milczącymi murami żółkiewskiego zamku.

IL. 1 MALACHIT I SMALTA W ŚWIEŁLE PRZECHODZĄCYM. FOT. A. BORKOWSKI.
IL. 2 FRAGMENT FRYZY Z ZAMKU W ŻÓŁKWI.
FOT. W. HOLNICKI



Literatura:

1. Naumova M.M., Pisareva S.A., Nechiporenko G.O., Green copper pigments of old Russian frescoes, *Stud. Conserv.*, 1990 (35), 81–88.
2. Agricola G. (1556): *De re metallica libri XII.*, tłumaczenie czeskie Bohuslav Ježek, Josef Hummel. Ministerstvo hornictví a hutnictví, Prague, 1933, 497.
3. Billinge R., Some Panels from Sassetta's Sansepolcro Altarpiece' revisited. *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 30, 2009, 9–25.
4. Heydenreich G., Spring M., Stillhammerová M., Pina C. M., Malachite pigment of spherical particle. In: ICOM committee for conservation preprints of the 13th Triennial meeting, 12–16 September 2005, ed. Isabelle Verger, vol. 1, 480–488.
5. Kirkby J., Nash S., Cannon J. (ed.), *Trade in Artists' materials. Markets and Commerce in Europe to 1700.* Archetype Publications, London, 2010, 489.
6. Mühlethaler B., Thissen J., Smalt. In *Artists' Pigments. A Handbook of their history and characteristic*. Vol. 2 (ed. A. Roy), 113–130.
7. Robinet L., Spring M., Pagès-Camagna S., Vantelon D., Trcera N., Investigation of the Discoloration of Smalt Pigment in Historic Paintings by Micro-X-ray Absorption Spectroscopy at the Co K-Edge. *Anal. Chem.*, 2011, 83 (13), 5145–5152.

Wykorzystanie technik rentgenowskich do badań obiektów archeologicznych z Czerwna

Alicja Rafalska-Łasocha^{1,2}, Marta Grzesiak², Elżbieta Bielańska², Wiesław Łasocha^{1,2}

1) Wydział Chemii UJ, 30–060 Kraków, ul. Ingardena 3

2) Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN Kraków, ul. Niezapominajek 5

*rafalska@chemia.uj.edu.pl

W Wykorzystanie technik rentgenowskich w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego jest w obecnych czasach niemalże powszechne. Techniki te są nieniszczące, a coraz częściej również nieinwazyjne.

Badania techniką rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej pozwalają na dokładną identyfikację składników (związków chemicznych) zawartych w badanych preparatach, nawet w przypadkach gdy związki te mają podobny skład pierwiastkowy, lub ich zawartość jest bardzo niewielka.

W trakcie konferencji przedstawione będą wyniki badań metalowych buli, które archeolodzy odkryli w okolicach Czerwna – miejscowości należącej do kompleksu Grodów Czerwieńskich. Badania buli przeprowadzono bezpośrednio po ich odkryciu, następnie po konserwacji, a także w trakcie ich ekspozycji w gablotach muzealnych.

Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację materiału z którego wykonano bulle, określenie składników ich korozji, a także na określenie wpływu czynników środowiskowych na stabilność zakonserwowanych eksponatów.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem technik SEM/EDX oraz XRPD w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ oraz w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie.

Analiza mineralogiczna i badanie składu pozostałości organicznych w próbkach naczyń archeologicznych z Rosenhof w Saksonii-Anhalt

Angelina Rosiak^{1*}, Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Waldemar Maniukiewicz¹, Urszula Kobylińska², Zbigniew Kobyliński²

1) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

2) Instytut Archeologii i Etnologii PAN, Al. Solidarności 105, 00-140 Warszawa

*angelina.rosiak@gmail.com

Wprowadzenie nowoczesnych metod analitycznych do badań archeologicznych dało naukowcom nowe możliwości zdobywania cennych informacji. Szczególnie przydatne okazało się to w przypadku badań ceramiki niegdyś użytkowanej przez naszych przodków. Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszy się badanie pozostałości organicznych zachowanych w naczyniach archeologicznych.

W niniejszej pracy analizom poddano próbki ceramiki nieszkliwionej pochodzące z grodziska słowiańskiego (IX-X w.) w Rosenhof w Saksonii-Anhalt. Metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) oznaczono pozostałości organiczne. Dodatkowo za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zbadano skład mineralogiczny próbek. Ustalono, że głównymi składnikami gliny, z której wykonano naczynia były minerały z grupy glinokrzemianów. Analizując skład pozostałości organicznych oznaczono wybrane związki, tj. kwasy tłuszczowe, sterole roślinne i zwierzęce. Obliczono również stosunki kwasów, na podstawie których określono prawdopodobny rodzaj pożywienia przygotowanego i przechowywanego w naczyniu z którego pochodziły badane fragmenty.

Badanie pozostałości organicznych w ceramice archeologicznej pochodzącej z grodzisk Wieprz i Łodygowo

Angelina Rosiak^{1*}, Monika Wadlewska¹, Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Urszula Kobylińska², Zbigniew Kobyliński²

1) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

2) Instytut Archeologii i Etnologii PAN, Al. Solidarności 105, 00-140 Warszawa

*angelina.rosiak@gmail.com

Ceramika archeologiczna to bogate źródło informacji o życiu naszych przodków. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod analitycznych możliwe jest badanie nie tylko składu chemicznego i mineralogicznego gliny użytej do wyrobu naczyń [1], ale także oznaczanie substancji organicznych zachowanych na powierzchni oraz zaabsorbowanych wewnątrz ich ścianek [2].

W ramach pracy badaniom poddano próbki ceramiki nieszkliwionej pochodzące z dwóch stanowisk archeologicznych zlokalizowanych w woj. warmińsko-mazurskim: Wieprz - grodzisko z epoki wczesnego żelaza oraz Łodygowo - grodzisko na wyspie datowane na wczesne średniowiecze (XII-XIII w.). Analizę składu pozostałości organicznych przeprowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Szczególną uwagę zwrócono na zawartości kwasów tłuszczowych, będących podstawą do wnioskowania o przypuszczalnym przeznaczeniu naczyń. Interpretując otrzymane wyniki zwrócono również uwagę na podobieństwa i różnice w jakościowym składzie próbek pochodzących z obu grodzisk.

Literatura:

1. Riegiert D., Konopka K., Kobylińska U., *Analiza składu chemicznego i fazowego ceramicznych naczyń archeologicznych*, Materiały Ceramiczne, 64, 1, 103-107, 2012
2. Kałużna-Czaplińska J., Młodecka H., *Badania organicznych pozostałości w ceramice archeologicznej techniką GC-MS*, PMA Nauka i Zabytki, 105-110, 2008

Skład pierwiastkowy w mikroobszarach średniowiecznych denarów krzyżowych

Bożena Sartowska^{1*}, Lech Waliś¹, Ewa Pańczyk¹, Jakub Dudek¹, Władysław Weker², Maciej Widawski²

1) Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

2) Państwowe Muzeum Archeologiczne, Warszawa

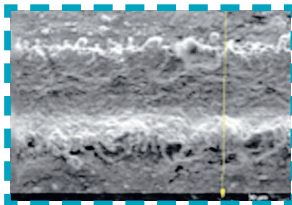
*b.sartowska@ichtj.waw.pl

Badaniom poddano denary krzyżowe z X i XI wieku wybrane z dużej grupy monet badanych kompleksowo w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Pochodzące z tak odległych czasów monety stanowią materiał bardzo trudny do badań. Monety przez setki lat znajdowały się w niekontrolowanych warunkach. Efektem zachodzących w tym czasie procesów korozji jest bardzo zniszczona i niejednorodna powierzchnia.

Wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) pozwoliło na ocenę stanu powierzchni monet. Głównym celem wykorzystania SEM było dokładne zlokalizowanie i precyzyjne wybranie interesującego mikroobszaru próbki. Analizy składu zostały przeprowadzone wewnątrz małego (ok. 50 µm szerokości) krateru pozostawionego po badaniach metodą LA-ICP-MS. Energodypersyjna mikroanaliza rentgenowska (EDS) pozwoliła na oznaczenie składu pierwiastkowego w mikroobszarach zarówno na powierzchni monety, jak i wewnątrz krateru. Uzyskane wyniki wyraźnie potwierdziły podwyższoną zawartość srebra na powierzchni monet w stosunku do jego zawartości wewnątrz materiału. Odwrotne zjawisko stwierdzono dla miedzi. Jest to efekt długotrwałych procesów korozji.

Uzyskane wyniki są ważnym wskazaniem dla planowania i przeprowadzenia kolejnych analiz tych obiektów przy wykorzystaniu innych metod badawczych.



Badania XVIII-wiecznej czerwonej kamionki z Miśni metodami LA-ICPMS i SEM-EDS

Barbara Wagner^{1,2}, Karolina Malinowska², Mikołaj Donten², Irma Fuchs³, Barbara Szelegej³

¹ Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski

² Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,

³ Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa

barbog@chem.uw.edu.pl

Pierwszy okres funkcjonowania słynnej miśnieńskiej manufaktury (tzw. „okres böttgerowski”) swoją nazwę zawdzięcza młodemu alchemikowi Johannowi Friedrichowi Böttgerowi, który pracował dla Augusta II Mocnego. Tajemnica produkcji czerwonej kamionki została odkryta przez Böttgera około 1707 roku, poprzedzając rozpoczęcie produkcji pierwszej europejskiej porcelany w oparciu o biały kaolin. Produkcja białej porcelany na zamku w Miśni ruszyła w 1710 roku. Popularność naczyń wykonanych z czerwonej kamionki rosła bardzo szybko i już w XVIII wieku była tak wysoka, że rozpoczęto wytwarzanie jej imitacji w warsztatach ulokowanych w Plau nad Hawelą.

Największą w Polsce kolekcją unikatowych przedmiotów kamionkowych, pochodzących z XVIII wieku i przypisywanych Böttgerowi, szczyty się obecnie Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie (Warszawa) i dlatego podjęto decyzję o oznaczeniu nieorganicznego składu wybranych obiektów ze zbioru kamionki, w celu porównania ich właściwości chemicznych. W badaniach wykorzystano dwie metody instrumentalne: (i) skaningową mikroskopię elektronową sprzężoną ze spektrometrią rentgenowską (SEM-EDS, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry), oraz (ii) spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej próbki uzyskanej w wyniku ablacji laserowej (LA-ICPMS, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Główny skład pierwiastkowy został oznaczony wraz z wykonaniem podstawowej dokumentacji wizualnej metodą SEM-EDS. Natomiast metoda LA-ICPMS wykorzystana została podczas oznaczenia zawartości pierwiastków towarzyszących i śladowych. Ablacja laserowa wykonana została bezpośrednio z obiektów zabytkowych z zastosowaniem otwartej komory o pojemności wewnętrznej ok. 4,5 cm³, bądź z wcześniej pobranych mikro-próbek z zastosowaniem standardowej komory zamkniętej o wewnętrznej pojemności ok. 60 cm³. Jakość uzyskanych wyników ilościowych oszacowana została na podstawie analizy certyfikowanego materiału odniesienia NIST 679, który w postaci sprasowanej pastylki, badany był w sposób analogiczny do wszystkich pozostałych próbek. Na podstawie uzyskanych wyników wydaje się możliwe wyznaczenie możliwych dokładnych wskazań różnic materiałowych naczyń wykonanych w manufakturze ulokowanej w Miśni od naczyń wiązanych z Plau.

Badania były finansowane częściowo przez Muzeum Pałacu w Wilanowie oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu 2011/01/B/ST4/00478.



Organizatorzy
składają
podziękowania
firmom,
których wsparcie
finansowe pozwoliło
zorganizować
tegoroczną
konferencję
**Analiza Chemiczna
w Ochronie
Zabytków XIII**

Spektrum nowych możliwości

aparatura | akcesoria | serwis

MS Spektrum



Agilent Technologies

Authorized Distributor



APPLIED SPECTRA

A Laser Solutions Company



PHOTRON PVT. LTD.

SCP SCIENCE



SGE Analytical Science



MS Spektrum

ul. Lubomira 4/4

04-002 Warszawa

biuro@msspektrum.pl

www.msspektrum.pl



Spektrometry AAS
Spektrometry ICP
Spektrometry MP
Spektrofotometry UV/Vis-NIR
Spektrometry FTIR



Systemy ablacji laserowej
Spektrometry LIBS wyposażone
w lasery femtosekundowe



Lampy katodowe HCL
Super lampy
Zasilacze do super lamp
Lampy deuterowe



Wzorce
Modyfikatory matrycy
Bloki grzewcze
Mineralizatory mikrofalowe



Akcesoria do GC i HPLC
Kolumny
Strzykawki
Detektory do MS



Wzorce
Certyfikowane materiały referencyjne
Młynki laboratoryjne
Praski laboratoryjne



Ponadto oferujemy:

Fotometry płomieniowe
Zmywarki laboratoryjne
Destylarki do ultraczystych kwasów
Stapiarki

Akcesoria do ICP: palniki, nebulizery, komory mgielne...
Akcesoria do AAS: kuwety grafitowe, naczynka...
Akcesoria do UV-Vis: filtry kalibracyjne, kuwety szklane, kwarcowe...
Akcesoria do XRF: folie, naczynka...
oraz akcesoria do innych technik analitycznych.

MS Spektrum

ul. Lubomira 4/4

04-002 Warszawa

tel.: (+48 22) 810 01 28

faks: (+48 22) 870 24 08

e-mail: biuro@msspektrum.pl

www.msspektrum.pl

BIBLIOTEKA ANALITYKA

KSIĄŻKI WYDAWNICTWA MALAMUT



Bruker Polska Sp. z o.o.



Handheld XRF for Art & Research

• Tracer III-SD

- Complete analysis/support package; perfect for art, archeology, and research
- Manual filter provides complete control for research applications
- High resolution and count rate capabilities
- Light element analysis without vacuum or He
- Increased light element sensitivity with patented vacuum technology

Innovation with Integrity

Handheld XRF

Więcej informacji: tel. 22 642 10 78 www.malamut.pl e-mail: malamut@malamut.pl

ul. Budziszyńska 69
60-179 Poznań

tel. + 48 61 868 90 08
fax + 48 61 868 90 96

www.bruker.pl
sekretariat@bruker.poznan.pl



CENTRUM METROLOGII CHEMICZNEJ
przy WYDZIALE CHEMII
UNIwersYTETU WARSZAWSKIEGO

zaprasza na:

STUDIA PODYPLOMOWE W ZAKRESIE METROLOGII CHEMICZNEJ

Studia skierowane są do:

Tematyka zajęć

Osób zawodowo związanych z pomiarami
chemicznymi

Zasady metrologii chemicznej

Szacowanie niepewności pomiarów

Doktorantów studiów chemicznych
i pokrewnych

Wymagania normy PN EN ISO/IEC 17025

Walidacja metod pomiarowych

Pracowników laboratoriów:
- Środowiskowych
- Przemysłowych
- Klinicznych

Spójność pomiarów chemicznych

Badania międzylaboratoryjne

Certyfikowane materiały odniesienia

Nauczycieli chemii

Elementy statystyki

www.chem.uw.edu.pl/metrologia

MIKROSKOPY

Nikon



**biologiczne,
stereoskopowe,
metalograficzne,
pomiarowe**

PRECOPTIC Co.

<http://www.precoptic.pl>

e-mail: precoptic@precoptic.pl

ul. Arkuszowa 60, 01-934 Warszawa

tel./fax (022) 834-12-25, 835-54-73



Zespół Analizy Spektralnej KOMITET CHEMII ANALITYCZNEJ PAN

Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich

powstało w 1989 roku.

Jest ono kontynuatorem

programowym Polskiego

Towarzystwa Archeologicznego

i Numidmatycznego w sferze

archeologicznej. Zrzesza ponad

650 członków zorganizowanych

w oddziałach – w Gdańsku, Katowicach,

Łodzi, Olsztynie, Poznaniu, Rzeszowie,

Szczecinie, Warszawie, Wrocławiu

i Oddziale Lubuskim. SNAP zajmuje się

sprawami środowiskowymi, prowadzi

działalność wykopaliskową, wydawniczą,

naukową i popularyzatorską.

Bierze udział w opiniowaniu kwestii

prawnych dotyczących archeologii

i ochrony dziedzictwa kulturowego.

Organem medialnym stowarzyszenia

jest najstarsze polskie czasopismo

popularyzujące prehistorię

i ochronę zabytków:

„Z otchłani wieków”.

Celem działalności Zespołu jest integracja polskich spektroanalityków poprzez organizację spotkań naukowych oraz propagowanie wiedzy w zakresie analizy spektralnej.

Organizacja spotkań naukowych

- › Konwersatorium Spektrometrii Atomowej
- › Analiza specjacyjna – możliwości i kierunki rozwoju
- › Analiza chemiczna w ochronie zabytków
- › Jakość w chemii analitycznej

Propagowanie metrologii chemicznej

Europejski projekt TrainMiC – w zakresie metrologii chemicznej.

Międzynarodowa akredytacja ECTNA dla uniwersyteckich studiów magisterskich „Measurement Science in Metrology”

Pod auspicjami Komisji wydane zostały następujące książki:

- › *Spektrometria atomowa, możliwości i zastosowania*; red. E.Bulska, K.Pyrzyński
- › *Selen, pierwiastek ważny dla zdrowia, ciekawy dla badacza*; red. M.Wierzbicka, E.Bulska, K.Pyrzyńska
- › *Metrologia chemiczna czyli sztuka prowadzenia pomiarów*; E.Bulska
- › *Specjacja chemiczna: możliwości i zastosowania*; red. D.Barańkiewicz i E.Bulska
- › *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*; red. W.Żyrmicki, E.Bulska, J.Borkowska-Burnecka, E.Szmyd

ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW
KONFERENCJA XIV
Warszawa 4-5 XII 2014

ORGANIZATORZY

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Zespół Analizy Spektralnej
Komitetu Chemii Analitycznej PAN
Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie
Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich.
Oddział Warszawa

Konferencje organizowane od 1999 roku poświęcone są zastosowaniu metod analizy chemicznej w badaniu i ochronie obiektów zabytkowych. Tematyka obejmuje szeroki zakres zagadnień związanych z wykorzystaniem nowoczesnych metod instrumentalnych w analizie różnorodnych obiektów zabytkowych oraz opracowywaniu skutecznych metod konserwatorskich.

www.chem.uw.edu.pl/archaeometria/

KOMITET NAUKOWY:

Prof. dr hab. Ewa Bułska
Dorota Ignatowicz-Woźniakowska

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Przewodnicząca:
dr hab. Barbara Wagner

Vice- Przewodniczący:
Władysław Weker

Sekretarze:
Regina Dziklińska
Olga Syta
Luiza Linowska



