

ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTEKÓW

XIV



**ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTKÓW**

XIV konferencja



4 – 5 grudnia 2014

Warszawa

Patronat honorowy

Pani Prezydent m.st. Warszawy

Hanny Gronkiewicz-Waltz



XIV konferencja Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

Konferencja jest organizowana i dofinansowana
przez Komitet Chemii Analitycznej PAN

KOMITET ORGANIZACYJNY:



Wydział Chemii UW



Polska Akademia Nauk



Zespół Analizy Spektralnej Komitetu Chemii Analitycznej PAN



Państwowe Muzeum Archeologiczne
w Warszawie



Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich, Oddział Warszawa

KOMITET NAUKOWY:

Prof. dr hab. Ewa Bulska

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Przewodnicząca:

dr hab. Barbara Wagner

Vice- Przewodniczący:

Władysław Weker

Sekretarze:

Regina Dziklińska

Olga Syta

Luiza Kępa

ACHw07'14

Spotkania chemików analityków

z historykami oraz konserwatorami dzieł sztuki są organizowane od piętnastu lat i jesteśmy przekonani, że jest to niezmiernie ważny element budowania interdyscyplinarnej współpracy. W tym roku wykłady pierwszego dnia konferencji zostaną wygłoszone w nowym budynku interdyscyplinarnego Centrum Nauk Biologiczno – Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Budowa Centrum stała się możliwa dzięki wsparciu finansowemu ze środków Unii Europejskiej, w ramach krajowego Programu Innowacyjna Gospodarka. Działalność Centrum jest ukierunkowana na badania interdyscyplinarne mogące mieć szerokie zastosowanie praktyczne i dlatego obecność w tym miejscu wydarzenia naukowego, jakim jest konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” wydaje się najzupełniej naturalna.

Organizatorzy

czwartek, 4 XII 2014

• **Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych, Wydział Chemii UW,
ul. Żwirki Wigury 101**

14.00–14.45	Rejestracja
14.45–14.50	Barbara Wagner, otwarcie konferencji AChwOZ'XIV
14.50–15.00	Ewa Bulska, Centrum Nauk Biologiczno – Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego: potencjał badawczy w analizie zabytków
15.00–15.55	Karel Innemée „Restoration, Authenticity and Meaning of Material and Immaterial Heritage”
15.55–16.20	Michał Łukomski „Analiza stanu zachowania malowideł z Faras przy użyciu metod interferometrycznych”
16.20–16.40	Olga Syta, Dobrochna Zielińska „Różnorodność technologiczna malowideł Nubii w badaniach spektralnych i spektroskopowych”
16.40–17.00	przerwa na kawę
17.00–17.20	Agata Mleczkowska „Zabrudzenia wewnątrz zabytkowych kościołów – źródła pyłów, ich przenoszenie i osiadanie”
17.20–17.40	Michalina Dzwoniarek „Instrumentalne badania zabytkowych wapieni”
17.40–18.00	Magdalena Filipiak „Badania pigmentów mineralnych użytych w renesansowych i barokowych polichromiach, we wnętrzach kamienic nr 41 i 43 na Starym Rynku w Poznaniu”
od 18.10	Spotkanie uczestników konferencji przy lampce wina

piątek, 5 XII 2014

• **Państwowe Muzeum Archeologiczne, Długa 52**

9.00–9.15	Władysław Weker, rozpoczęcie konferencji, powitanie
9.15–9.30	Wystąpienie Przedstawiciela Miasta st.Warszawy
9.30–10.00	<u>sesja I:</u> badania w archeologii Wojciech Borkowski „Badania archeologiczne a badania analityczne w kontekście Reduty Ordona”
10.00–10.20	Beata Miazga „Zbiór pierścionków z prac archeologicznych na placu Nowy Targ we Wrocławiu w badaniach archeometrycznych”
10.20–10.35	Ewelina Miśta „Zastosowanie tomografii neutronowej w badaniach bioarcheologicznych”
10.35–10.50	przerwa na kawę

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków PROGRAM KONFERENCJI

10.50–11.10	<u>sesja II:</u> badania w konserwacji zabytków Barbara Łydzba–Kopczyńska „Ustalenie atrybucji J.J. Knechtla obrazu Bolko II Świdnicki rozstrzygającego autorstwo cyklu fikcyjnych portretów Piastów Śląskich”
11.10–11.30	Ewa Doleżyńska–Sewerniak „Paleta Rafała Hadziewiczza (1803–1886) na podstawie badań prac artysty z kolekcji muzeum Narodowego w Krakowie i Kielcach”
11.30–11.50	Dariusz Wilk „Dyskryminacja i klasyfikacja współczesnych farb malarskich na podstawie składu pierwiastkowego dla celów ekspertyzy sądowej”
11.50–12.10	Mirosław Wachowiak „Zaprawy obrazów XIX–wiecznych – nowe możliwości datowania i atrybucji na podstawie nieinwazyjnych badań”
12.10–12.20	Piotr Targowski, podsumowanie ankiety n/t dostępnej w kraju aparatury i wdrożonych metod badania obiektów zabytkowych
od 12.20	lunch
do 13.45	sesja plakatowa
13.45–14.05	<u>sesja III:</u> badania w konserwacji zabytków Jakub Milczarek „Pirolityczna chromatografia gazowa z detekcją mas (Py–GC/MS) w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki”
14.05–14.25	Magdalena Grenda „Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych do badań zabytkowych zieleni na przykładzie zieleni Michała Fedorowskiego”
14.25–14.40	Katarzyna Lech „Czerwiec polski – tropem legendy”
14.40–14.55	Marzenna Ciechańska „W poszukiwaniu odpowiedzi – co to są te czarne ciapki?”
14.55–15.10	przerwa na kawę
15.10–15.30	<u>sesja IV:</u> badania w konserwacji zabytków Tomasz Onyszczyk „Porównanie efektywności usuwania nawarstwień z powierzchni obiektów miedzianych”
15.30–15.50	Monika Ganeczko „Identyfikacja barwników naturalnych w XIV oraz XV wiecznych tkaninach za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z tandemową spektrometrią mas (HPLC/MS)”
15.50–16.10	Luiza Kępa, Marianna Otmianowska „Średniowieczny Poliptyk Zwiastowania z jednorożcem w świetle fluorescencji rentgenowskiej”
16.10–16.20	Podsumowanie konferencji i wręczenie nagrody za najlepszy plakat
16.20–16.30	Zakończenie konferencji

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego

- Partnerstwo w projektach naukowych i aplikacyjnych
- Współpraca naukowa z jednostkami sektorów publicznych i prywatnych
- Ekspertyzy naukowe oraz badania na zlecenie
- Szkolenia kadr na potrzeby jednostek rządowych i samorządowych

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
tel. +48 22 55 25 523, +48 22 55 26 524
www.cent3.uw.edu.pl

Restoration, Authenticity and Meaning of Material and Immaterial Heritage

Karel Innemée

Faculty of Archaeology, Leiden University

*k.c.innemee@arch.leidenuniv.nl

Preservation, conservation, restoration and reconstruction are terms that are not always easy to define and the borders between them can be vague. There are always the questions concerning irreversibility and how far restorers should go in their efforts. In the first place there is the criterion whether an object or building should serve a practical purpose again or will be displayed only as a museum object. An important question is also why monuments and objects are restored at all (or not) and very often there are political and religious motifs behind it. A complete reconstruction after damage by war can be used to 'deny history' while a damaged or destroyed building, left the way it is, can be used as a commemorative monument. Religious dogmatic can be the reason for censorship in restoration or can even be used as motif for total destruction. Governments and religious institutions can have reasons to influence restoration processes, simply because art and architecture reflect cultural, national or religious identities and it is not always considered desirable that a monument reflects cultural values from a bygone era that do match the present anymore. The lecture gives an overview of a number of completely different attitudes to conservation on the basis of differences in praxis and ideology and ends with a case study of the conservation project of which the speaker is the director.

Analiza stanu zachowania malowideł z Faras przy użyciu metod interferometrycznych

Michał Łukomski^{1,*}, Leszek Krzemień¹, Agnieszka Kijowska², Bożena Mierzejewska²

¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

² Muzeum Narodowe w Warszawie, al. Jerozolimskie 3, 00-495 Warszawa

* nclukoms@cyf-kr.edu.pl

Obiekty z Faras w Sudanie stanowią wyjątkową w skali światowej kolekcję sztuki nubijskiej z okresu chrześcijańskiego. Wykonane na tynku techniką tempery malowidła, odkryte w latach 1961-1964 przez polskich archeologów, zostały zdjęte ze ścian przez konserwatorów z Muzeum Narodowego w Warszawie i przeniesione na nowe podłoża. Ocena bezpieczeństwa kolekcji podczas ekspozycji w nowej, otwartej jesienią tego roku, galerii w Muzeum była impulsem do przeprowadzenia systematycznych pomiarów stanu zachowania wykonanych transferów.

Pomiary wybranych fragmentów malowideł przeprowadzono przy użyciu wysoko-czułych, nieinwazyjnych metod optycznych: interferometrii plamkowej oraz szerografii. Interferometria plamkowa jest odmianą interferometrii holograficznej opartej

na analizie światła laserowego rozproszonego na optycznie chropowatej powierzchni. Detekcja uszkodzeń powierzchni jest możliwa dzięki optycznej analizie jej drgań wywołanych przez falę dźwiękową emitowaną z głośnika. Metoda szerograficzna pozwala natomiast na określenie przestrzennego rozkładu amplitudy wibracji powierzchni z submikrometryczną dokładnością w warunkach ekspozycji obiektów, charakteryzujących się wysokim poziomem drgań w otoczeniu obiektów.

Opracowana metoda pomiarowa, łącząca obie techniki, pozwoliła na uzyskanie szczegółowych informacji na temat stanu zachowania badanych fragmentów malowideł. Zlokalizowane defekty powierzchniowe są bardzo niewielkie – maksymalne rozmiary typowych odspojeń to: 1,5 cm średnicy w przypadku odspojeń znajdujących się blisko powierzchni i 0,5 cm w przypadku głębszych defektów. Najprawdopodobniej wykryte defekty nie powstały w wyniku naprężeń mechanicznych między podłożem a warstwą transferu, ale raczej są skutkiem wzajemnego oddziaływania różnych materiałów tworzących warstwę zewnętrzną fresku: oryginalnego materiału, spoiw, lokalnie stosowanych wypełniaczy. Stan zachowania powierzchni badanych fresków nie wskazuje na istnienie problemu konstrukcyjnego grożącego postępowym uszkodzeniom obiektów – przeciwnie problem odspojeń i rozwarstwień powierzchni wydaje się mieć podłoże technologiczne.

Uzyskane wyniki stanowią referencję dla pomiarów kontrolnych planowanych w przyszłości. Pomiarów powtarzanych w wybranych odstępach czasu pozwolą każdorazowo na określenie stanu zachowania tych samych fragmentów powierzchni i podjęcie działań zapobiegawczych w przypadku zwiększania się mikrouszkodzeń.

Różnorodność technologiczna malowideł Nubii w badaniach spektralnych i spektroskopowych

Olga Syta^{1*}, Barbara Wagner¹, Zofia Żukowska², Dobrochna Zielińska³

- 1) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
- 2) Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
- 3) Instytut Archeologii, Uniwersytet Warszawski

*osyta@chem.uw.edu.pl

Celem badań było bliższe poznanie technologii malarstwa nubijskiego na podstawie analizy chemicznej próbek malowideł ściennych pochodzących z różnych stanowisk archeologicznych z terenów dzisiejszego Egiptu i Sudanu (Stara Dongola, Selib, Quasr El-Wizz i Banganarti) datowanych na VII–XIV wiek.

Pierwszy etap badań stanowiła analiza głównego składu pierwiastkowego malowideł przy użyciu przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF, X-ray fluorescence spectrometer, TRACER III-SD, Bruker). Grubość warstwy malarskiej większości analizowanych próbek, nie przekracza kilkudziesięciu mikrometrów i dlatego dane o składzie pierwiastkowym odzwierciedlały także skład podłoża, charakteryzującego się obecnością: Al, Si, K, Ca, Ti oraz Fe. Zastosowanie metody LA-ICPMS (spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie po ablacji laserowej)

umożliwiło poznanie rozmieszczenia analizowanych pierwiastków w poszczególnych warstwach próbek malowideł ściennych. Z kolei dane, uzyskane w dalszych badaniach tych samych próbek dzięki zastosowaniu spektroskopii Ramana, wykazały obecność jedynie naturalnych pigmentów. Na podstawie uzyskanych danych możliwa była identyfikacja takich minerałów jak: gips, kreda, lapis lazuli, hematyt, getyt, cynober i atakamit.

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

Zabrudzenia wewnątrz zabytkowych kościołów – źródła pyłów, ich przenoszenie i osiadanie

Agata Mleczkowska*, Łukasz Bratasz, Roman Kozłowski, Marcin Strojcki
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN

*ncmleczk@cyf-kr.edu.pl

Opisane w literaturze pomiary emisji pyłów w budowach sakralnych ograniczały się do krótkich okresów spalania kadzidła i świec w czasie uroczystości liturgicznych. W obecnym projekcie przeprowadzono długookresowe, co najmniej jednoroczne monitorowanie stężenia pyłu zawieszonego w dwóch frakcjach (0,3–1 oraz powyżej 1 µm) oraz warunków mikroklimatycznych w 10 zabytkowych kościołach różniących się strukturą, sposobem ogrzewania i użytkowania. Dla porównania monitorowano również warunki w otoczeniu zabytków. Monitorowanie stężenia CO₂ pozwoliło na wyznaczenie szybkości wymiany powietrza oraz oszacowanie liczby osób obecnych we wnętrzu.

Przeprowadzona analiza danych pozwoliła na określenie istotnych parametrów odpowiedzialnych za transport, podnoszenie i osiadanie pyłu: współczynników penetracji, mówiących o skuteczności ochrony wnętrza przed przenikaniem cząstek pyłu z otoczenia zewnętrznego przez przegrody budowlane; intensywności wewnętrznych źródeł zapylenia – spalania kadzidła i świec oraz podnoszenia zanieczyszczeń przez ruch powietrza; oraz szybkości osiadania cząstek na powierzchniach architektonicznych i wyposażenia, będącego źródłem zabrudzenia i korozji. Omawiane parametry wyznaczono dla dwóch okresów klimatycznych – zimy i lata, między którymi występują różnice w wentylacji kościołów i warunkach klimatycznych w nich panujących. Wyznaczono syntetyczny wskaźnik zagrożenia zabrudzeniem przez wewnętrzne źródła pyłów w relacji do penetrujących z zewnątrz, w podziale na okresy zimowe i letnie. Wskaźnik ten jest też praktycznym narzędziem konserwatorskiej oceny zagrożeń powodowanych przez systemy grzewcze.

Projekt jest realizowany w konsorcjum z Narodowym Instytutem Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów ze środków grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2011/01/D/HS2/0260

Instrumentalne badania zabytkowych wapieni

Michalina Dzwoniarek*

Instytut Geologii, uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

*michdzw@amu.edu.pl

Wapień od najdawniejszych czasów był jednym z podstawowych surowców skalnych wykorzystywanych w architekturze oraz do wyrobu przedmiotów użytkowych (np. naczyń). Chętnie wybierano go ze względu na powszechność występowania, porównywalną do marmuru dekoracyjność, łatwość obróbki i tańszy transport.

Metody petrograficzne są podstawą analizy surowca. Czasem jednak wyniki uzyskane tymi metodami nie pozwalają na weryfikację wcześniejszych założeń lub są one niejednoznaczne, szczególnie jeśli wyniki wykazują znaczące podobieństwo mineralogiczne i strukturalne, co jest charakterystyczne dla niemalże monomineralnych wapieni (kalcyt). Z drugiej strony, zabytkowy charakter nie zawsze pozwala na zastosowanie destrukcyjnej techniki badawczej.

Przedstawione zostaną możliwości badawcze fizyko-chemicznych metod instrumentalnych. Wykorzystuje się je w badaniach nad wapiennymi zabytkami, zarówno ruchomymi, jak i elementami budowlanymi. Zaprezentowane zostaną m.in. następujące techniki: skaningowa mikroskopia elektronowa z zastosowaniem spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS), analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), neutronowa analiza aktywacyjna (NAA), spektrometria masowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS).

Badania pigmentów mineralnych użytych w renesansowych i barokowych polichromiach, we wnętrzach kamienic nr 41 i 43 na Starym Rynku w Poznaniu

Magdalena Filipiak¹

Instytut Geologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

*magdaf@amu.edu.pl

Założenia urbanistyczne miasta Poznania powstały w połowie XIII wieku, czego wynikiem było utworzenie czworobocznego rynku. Najstarsze domy na rynku poznańskim zaczęły powstawać pod koniec XIV wieku, a do połowy XV wieku ponad połowa budynków była już murowana¹. Niestety, niewiele z nich pozostało nienaruszonych do czasów współczesnych. Większość zabudowy rynku spłonęła podczas walk w 1945 r. i została zrekonstruowana w latach 50-tych XX wieku². Do nielicznych zachowanych z pożogi wojennej kamienic należą numery 41 i 43, będące częścią pierzei wschodniej. Nie tylko uniknęły one większych zniszczeń, ale dodatkowo w ich wnętrzach zachowały się pozostałości polichromii ściennych, datowanych na XV wiek i później.

¹ Wawrzyniak P., 2003: *Najdawniejsze dzieje Starego Rynku. Próba podsumowania badań archeologicznych*, Kronika Miasta Poznania, Tom 2, Poznań

² Kondziela H., 1971: *Stare Miasto w Poznaniu. Zniszczenia, odbudowa, program dalszych prac*, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań

Na potrzeby badań malowideł ściennych znajdujących się w dwóch sąsiednich kamienicach na Starym Rynku w Poznaniu, pobrano ponad 100 niewielkich fragmentów polichromii. Do analizy próbek zastosowano metody: mikroskopii optycznej, analizy spektralnej i obserwacji w mikroobszarze (SEM-EDS), technikę obrazowania w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz metodę mikrospektroskopii ramanowskiej. Zidentyfikowano występowanie następujących pigmentów: minii ołowiowej, czerwonej ochry, aury pigmentu, masykoty, żółtej ochry, malachitu, azurytu, kredy, bieli ołowiowej, sadzy płomieniowej oraz czerni z winorośli. Pierwsze wyniki wskazują na zróżnicowanie palet pigmentów zastosowanych do wykonania malowideł ściennych w obydwu kamienicach, a także pomiędzy wczesnymi malowidłami z końca XV i początku XVI wieku, a późniejszymi malowidłami baroku.

Badania wykopaliskowe – badania analityczne. Kontekst Reduty Ordona

Wojciech Borkowski

Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie

Badania archeologiczne stanowisk nowożytnych wymagają znacznie poszerzonego spektrum analitycznego. Stanowiska z XIX, XX i XXI wieku stawiają nieco inne pytania przed badaczami. Inne są także kategorie źródeł. Przedmioty wykonane z surowców organicznych, niezwykle rzadkie w okresach pradziejowych, na stanowiskach nowożytnych występują nagminnie. Ich badanie wymaga rozbudowanego aparatu badawczego z dziedziny nauk ścisłych ale przede wszystkim kwestionariusza pytań, który napiszą wspólnie archeolog, chemik, fizyk i mikrobiolog.

Zbiór pierścionków z prac archeologicznych na placu Nowy Targ we Wrocławiu w badaniach archeometrycznych

Beata Miazga

Instytut Archeologii Uniwersytet Wrocławski

beata.miazga@archeo.uni.wroc.pl

Badania archeologiczno-architektoniczne prowadzone w obrębie placu Nowy Targ we Wrocławiu (w latach 2010–2012) zaowocowały ogromnym zbiorem artefaktów, wykonanych ze stopów metali [1]. Liczną grupę stanowią elementy stroju oraz ozdoby, a wśród nich znaczną reprezentację tworzą pierścionki. Jest ich ponad pięćdziesiąt i są bardzo różne stylistycznie oraz materiałowo. Ich datowanie obejmuje przede wszystkim XIII–XIV wiek, ale także w zbiorze znajdują się egzemplarze z XII wieku czy nowożytne. Pierścionki poddano małoinwazyjnej i nieniszczącej analizie archeometrycznej, obejmującej wybrane metody fizykochemiczne oraz mikroskopowe [2,3]. Wśród metod fizykochemicznych podstawowym narzędziem była spektrometria rentgeno fluorescencyjna, która dostarczyła zasadniczych

danych o surowcu. Dodatkowo wykonano także obserwacje na mikroskopie optycznym oraz skaningowym mikroskopie elektronowym.

Zebrane informacje pozwalają na podzielenie pierścionków pod względem surowcowym na kilka grup: najliczniejszą reprezentację stanowią zabytki wykonane ze stopów cyny i ołowiu (ponad 30), kolejną grupę stanowią pierścionki, wykonane z miedzi i jej stopów (17 zabytków), dwa pierścionki są złote, a jeden szklany.

Wobec posiadanych danych o surowcu zastanowiono się także nad podobieństwem materiałowym. Próba odpowiedzi na pytanie o proveniencję odnalezionych pierścionków (w kontekście pracowni), stanowiła zasadniczy trzon dalszych rozważań. Pomocna tu była analiza innych zabytków wyeksplorowanych na placu Nowy Targ: sztabek, bryłek metalowych i różnych przedmiotów (metalowe aplikacje oraz fragmenty biżuterii), mogących być cennym materiałem odniesienia. Ostatnim etapem badań była próba skonfrontowania nowotarskiego zbioru pierścionków z doniesieniami literaturowymi w zakresie surowca, stosowanego do produkcji pierścionków w czasach średniowiecza i na początku nowożytności [4].

Literatura:

1. M. Bonar, P. Duma, M. Ehlert, M. Konczewska, M. Krąpiec, M. Legut, M. Mackiewicz, M. Małachowicz, K. Marcinkiewicz, Ł. Melski, B. Miazga, J. Nastaszyc, J. Piekalski, J. Sawicki, K. Wachowski, A. Wilczyńska, P. Zawadzki, *Raport z wykopaliskowej fazy badań archeologicznych na placu Nowy Targ we Wrocławiu (w związku z budową podziemnego parkingu)*. Wrocław 2013, str. 1.2. maszynopis sprawozdania konserwatorskiego
2. L. Musílek, T. Čechák, T. Trojek: X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds. *Applied Radiation and Isotopes* 70 (2012) 1193–1202
3. L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud: Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. *Corrosion science*, 40 (12) 2083–2111
4. G. Egan, F. Pritchard: *Dress Accessories. c. 1150–c. 1450 in Medieval Finds from Excavations in London*. The Boydell Press, Woodbridge 2008.

Zastosowanie tomografii neutronowej w badaniach bioarcheologicznych

Ewelina A. Miśta^{1*}, Arkadiusz Sołtysiak², Jacek J. Milczarek¹, Piotr Tulik¹

- 1) Narodowe Centrum Badań Jądrowych
- 2) Instytut Archeologii, Uniwersytet Warszawski

*Ewelina.Mista@ncbj.gov.pl

W badaniach kości ludzkich i zwierzęcych pochodzących z wykopalisk archeologicznych są niekiedy wykorzystywane zdjęcia rentgenowskie oraz rentgenowska tomografia komputerowa. Dzięki obrazowaniu wewnętrznej struktury kości za pomocą promieniowania X można diagnozować niektóre choroby, szacować parametry biomechaniczne kości oraz identyfikować niektóre procesy tafonomiczne.

Podobną metodą obrazowania jest radiografia neutronowa, która bywała sporadycznie wykorzystywana w paleobiologii, ale do tej pory nie została zastosowana w badaniach kości archeologicznych. Dlatego postanowiliśmy porównać obrazy uzyskane dzięki klasycznej radiografii X z metodą radiografii neutronowej i spróbować

odpowiedzieć na pytanie, jaki jest potencjalny zakres stosowania tej drugiej metody w badaniach bioarcheologicznych.

Do badań wykorzystane zostały kości ludzkie z różnych stanowisk archeologicznych: (1) fragment czaszki ze zdiagnozowanym gąbczastym przerostem kości, (2) fragment żebra ze złamaniem w trakcie procesu gojenia, (3) uszkodzona i poddana konserwacji zuchwa, (4) kość ramienna osobnika dorosłego, (5) kość piszczelowa dziecka.

Obrazy uzyskane dzięki zastosowaniu obu technik były w większości wypadków podobne, ale radiografia neutronowa w lepszy sposób zobrazowała gąbczasty przerost kości, głównie dlatego, że gleba zanieczyszczająca pory inaczej absorbowwała promieniowanie X i neutrony oraz wpłynęła na nieco inny obraz złamania. Dlatego w pewnych przypadkach radiografia neutronowa może być istotnym uzupełnieniem rentgenografii.

Ustalenie atrybucji J. J. Knechtla obrazu *Bolko II Świdnicki* rozstrzygającej autorstwo cyklu fikcyjnych portretów Piastów Śląskich

Barbara Łydzba–Kopczyńska^{1, 2*}

- 1) Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, F. Joliot–Curie 14, 50–383 Wrocław
- 2) Pracownia Analityki Stosowanej, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, F. Joliot–Curie 14, 50–383 Wrocław *Barbara.lydzba@chem.uni.wroc.pl

Podczas inwentaryzacji wyposażenia klasztoru Benedyktynów w Krzeszowie³ w jednym z pomieszczeń klasztoru został odnaleziony cykl fikcyjnych portretów Piastów Śląskich. O unikatowości odkrycia decyduje fakt, iż pierwotnie składający się z 11 portretów zbiór obrazów jest największym odnalezionym tego typu na Śląsku. Brak danych archiwalnych, dotyczących wspomnianych dzieł, długo uniemożliwiał ich atrybucję, jednak wysunięto przypuszczenie, iż autorem jednorodnego pod względem stylistycznym cyklu jest legnicki mistrz Jeremias Joseph Knechtel (1679–1750). Pomimo, iż był jednym z najbardziej płodnych śląskich artystów barokowych, jego twórczość pozostaje w dużej części nieznaną. Stosowana przez niego technika malarstwa dotychczas nie została poddana analizie materiałowej jakkolwiek stanowi ważny etap w rozwoju sztuki malarskiej na obszarze Śląska i wnosi istotny wkład w dziedzictwo kulturowe tego regionu.

Potwierdzone w wyniku badań autorstwo Knechtla obrazu *Bolko II Świdnicki*⁴ (Rys. 1) należącego do cyklu fikcyjnych portretów Piastów Śląskich stanowi istotny krok

³ Inwentaryzacja przeprowadzona w 2008 roku przez Regionalny Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków we Wrocławiu

⁴ Łydzba–Kopczyńska Barbara, Ciba Marcin, Rusek Grzegorz Implementation of scientific methods of fine art authentication into forensics procedures : the case study of "Bolko II Świdnicki" by J. J. Knechtel.

in: 7th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Ljubljana, Slovenia, 2th–6th September 2013 / [eds Polonca Ropret, Nadja Ocepek]. – Ljubljana : Institute for the Protection of Cultural Heritage of Slovenia, 2013, 198–199.

naprzód w badaniach nad twórczością tego artysty, ponieważ jest to jedyny zachowany cykl portretowy twórcy, który w pierwszej połowie XVIII wieku uchodził za znanego portrecistę. W oparciu o badania fizykochemiczne obrazów sygnowanych⁵, reprezentatywnych dla malarstwa Knechtla stworzono bazę zawierającą informacje o materiałach malarskich i technice malarza. Zastosowanie jej w przyszłości podczas badań dzieł niesygnowanych, jako materiału wzorcowego ułatwi i przyspieszy ustalanie ich proveniencji.



Rys. 1 *BOLKO II ŚWIDNICKI*
J. J. KNECHTLA

⁵ Barbara Łydzba-Kopczyńska, Marcin Ciba „Św. Karol Boromeusz” – analiza fizykochemiczna i diagnoza konserwatorska, wstęp do badań malarstwa Jeremiasa Josepha Knechtla” XII Konferencja Analiza Chemiczna w ochronie zabytków, Materiały konferencyjne str. 32, Warszawa 5–6 grudnia 2011

Ważnym osiągnięciem projektu było wypracowanie efektywnej metodyki analitycznej badania autentyczności/atrybucji dzieł malarskich bazującej na pragmatyce laboratoryjnej. W trakcie projektu została dokonana pozytywna walidacja zaproponowanej metodyki analitycznej opartej na połączeniu wstępnych badań nieinwazyjnych (VIS, UV, mikroskopia optyczna) z mikro-destrukcyjnymi metodami analizy elementarnej i molekularnej (SEM-EDX, μ ATR, μ -Raman i GC-MS). Badania wstępne oraz ścisła współpraca z historykiem sztuki i konserwatorem przyczyniła się do odpowiedniego wyboru obrazów referencyjnych oraz pobrania reprezentatywnych próbek, które w trakcie badań dostarczyły pełny wachlarz informacji o zastosowanych materiałach malarskich. W trakcie badań została udoskonalona metoda przygotowywania przekrojów poprzecznych, aby możliwe było uzyskanie pełniejszych wyników podczas pomiarów ATR. Rezultaty analizy SEM-EDS potwierdzone badaniami z zastosowaniem spektroskopii ramanowskiej i ATR potwierdziły efektywność i skuteczność tej techniki analitycznej w badaniach malarstwa sztalugowego. Badania spoiwa malarskiego wykonano z zastosowaniem GC-MS. Ze względu na czułość i specyficzność metody uzyskane wyniki pozwoliły nie tylko na określenie techniki malarskiej, ale również wskazały, jaki typ spoiwa olejnego został zastosowany.

Ponadto w oparciu o dane z bazy została odtworzona technika malarska Knechtla również w kontekście historycznym i artystycznym⁶, co stworzyło odpowiednią płaszczyznę do porównania jego warsztatu malarskiego z warsztatem jego poprzednika – Michaela Willmanna zwanego *Śląskim Rembrandtem*⁷. Zaobserwowana recepcja stylu gotyckiego, jak się wydaje podejmowana również w warstwie technologicznej obrazów, przejawiająca się np. w sposobie wykonywania warstwy malarskiej, zastosowanych proporcjach poszczególnych jej składników (spoiwa i farb) determinuje stan zachowania malowideł i pozwala na zastosowanie właściwego remedium na procesy degradacji i starzenia. Ponadto, dokonane odkrycia dotyczące elastyczności artysty wobec zagadnień warsztatowych, przejawiające się np. w stosowaniu różnych kolorów zapraw malarskich, pozwalają uniknąć częstego błędu popełnianego w trakcie prac konserwatorskich prowadzonych na obiektach pochodzących z jednego warsztatu, definiującego się w pewnym "automatyzmie" działania.

Projekt Ustalenie atrybucji obrazu Bolko II Świdnicki odnalezionej w klasztorze w Krzeszowie rozstrzygającej autorstwo cyklu fikcyjnych portretów Piastów Śląskich w oparciu o badania fizykochemiczne warsztatu malarskiego Jeremiasa Josepha Knechtla finansowany z programu EXTERIUS fundowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (2011–2014)

⁶ Ciba Marcin, Łydzba-Kopczyńska Barbara Technika malarska Jeremiasa Josepha Knechtla na podstawie badań fizykochemicznych obrazu Św. Karol Boromeusz z kościoła filialnego pw. św. Wawrzyńca w Przychowej.

w: Jeremias Joseph Knechtel (1679–1750) legnicki malarz doby baroku / pod red. Andrzeja Kozieła i Emilii Kłody. – Legnica : Muzeum Miedzi, 2012, 69–84.

⁷ Ciba Marcin, Kozieł A., Łydzba-Kopczyńska Barbara Obrazy Michaela Willmanna pod lupą / Marcin Ciba, Andrzej Kozieł, Barbara Łydzba-Kopczyńska ; pod red. Andrzeja Kozieła. Jawor : Muzeum Regionalne, 2010, 1–111.

Paleta Rafała Hadziewicza (1803-1883) na podstawie badań prac artysty z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie i Kielcach

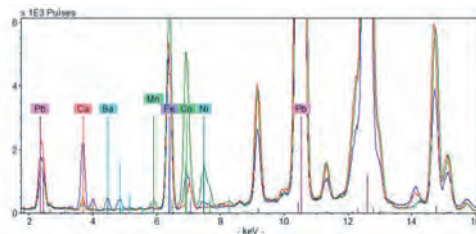
E. Doleżyńska-Sewerniak¹, A. Klisińska-Kopacz², J. Czop², E. Zygier²,
P. Frączek²

1) Katedra Historii Sztuki i Kultury, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
ul. Wł. Bojarskiego 1, 87-100 Toruń

2) Muzeum Narodowe w Krakowie, Aleja 3 Maja 1, 30-062 Kraków
ewokado@poczta.onet.pl

Rafał Hadziewicz to polski malarz 19. stulecia. Student Oddziału Sztuk Pięknych Uniwersytetu Warszawskiego. Po otrzymaniu stypendium Komisji Rządowej Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego w 1829 roku wyjechał do Drezna, później do Paryża, gdzie uczył się we francuskiej szkole École des Beaux-Arts u Antoine-Jeana Grosa. Następnie studiował i rysował w Akademii Francuskiej w pracowni Bertela Thorvaldsena. Podczas pobytu w Rzymie (do 1833 roku) studiował malarstwo m.in. dawnych mistrzów w muzeach, galeriach i pracowniach znanych włoskich artystów. W 1834 roku przyjechał do Krakowa, gdzie malował obrazy do kościołów. Pięć lat później wyjechał do Moskwy. Był tam profesorem rysunku na Wydziale Matematyki Uniwersytetu Moskiewskiego w latach (1839–1844). W 1844 przeprowadził się do Warszawy i tam w latach (1846–1864) jako profesor wykładał w Szkole Sztuk Pięknych. Pod koniec życia, w 1871 przeniósł się do Kielc, gdzie w 1886 roku zmarł. Wykształcił całą rzeszę wybitnych polskich twórców. Był autorem obrazów ołtarzowych, religijnych i portretów. Malował też kompozycje historyczne, czerpiąc wzory ze sztuki renesansowej i barokowej Włoch. Interesował się kulturą starożytną.

Inspiracją do podjęcia badań nad techniką i technologią prac artysty, których badania palety stanowią jedynie fragment, stała się monograficzna wystawa jego *oeuvre* planowana na koniec 2015 roku w Muzeum Narodowym w Kielcach. W ramach przygotowań do ekspozycji w latach 2010–2014 w Muzeum Narodowym w Krakowie przeprowadzono konserwację obrazów malarza z kolekcji tej placówki, które poprzedzono badaniami. Wykonano analizy składu pigmentowego 12 obrazów za pomocą przenośnego spektrometru XRF. Badania te pozwoliły na wstępne określenie palety artysty. Jednocześnie 10 obrazów malarza z kolekcji Muzeum Narodowego w Kielcach poddano badaniom w technice "fałszywych kolorów", ultrafiolecie i podczerwieni. Po-brano także próbki do badań specjalistycznych. Z próbek wykonano naszlify, które następnie poddano badaniom za pomocą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikrosondy elektronowej SEM-EDS, badaniom ramanowskim, a także FTIR.



Wzajemnie uzupełniające się analizy prac artysty, wykonane na grupie dzieł krakowskich i kieleckich, głównie portretów i obrazów religijnych, powstałych w różnych okresach twórczości Rafała Hadziewicza, pozwoliły na scharakteryzowanie palety malarza. Przeprowadzone badania zostaną rozszerzone, a ich rezultaty opublikowane w katalogu monograficznej wystawy prac artysty.



PORTRET
STEFANII JAROŃSKIEJ
(ok.1850)

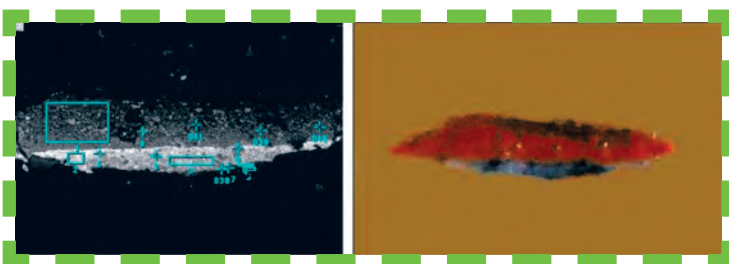
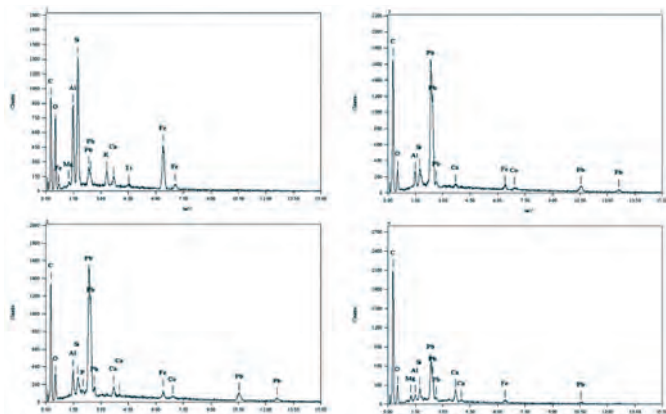
Miejsce analizy	Zidentyfikowane pierwiastki	Wyniki badań
A	Ca Fe Co Pb	Błękit kobaltowy ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), błękit pruski ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
B	Ca Fe Ba Pb	Błękit pruski ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
C	Ca Mn Fe Co Ni Pb	Błękit kobaltowy ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), błękit pruski ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)





PORTRET LUDWIKI GROPLEROWEJ
W ŚWIEŁLE ROZPROSZONYM I TECHNICIE FAŁSZYWYCH KOLORÓW.

W warstwie niebieskiej zidentyfikowano dwa pigmenty dające ten kolor – błękit kobaltowy ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) i błękit pruski ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).



Dyskryminacja i klasyfikacja współczesnych farb malarskich na podstawie składu pierwiastkowego dla celów ekspertyzy sądowej

Dariusz Wilk*, Ewa Bułska

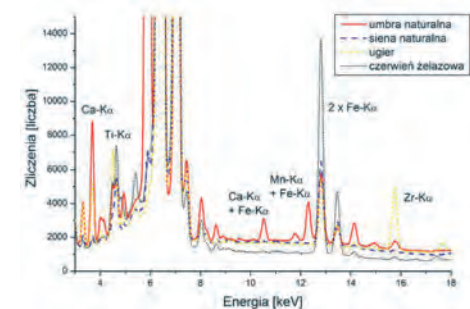
Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski

*dariusz.wilk@cnbc.uw.edu.pl

Warygodna ekspertyza sądowa w zakresie oceny autentyczności dzieł sztuki powinna mieć formę ekspertyzy kompleksowej, a więc wydawanej wspólnie przez biegłych z zakresu różnych specjalności (vide: art. 193 § 3 k. p. k., art. 285 § 2 k. p. c.). Taka ekspertyza powinna składać się z: badań historyczno-stylistycznych obejmujących ocenę wyglądu i przekazu artystycznego dzieła sztuki oraz badań kryminalistycznych mających na celu określenie składu kwestionowanego obiektu i zidentyfikowanie jego sygnatury. Spośród kryminalistycznych metod identyfikacji szczególne znaczenie mają techniki chemii analitycznej, ponieważ pozwalają na obiektywne scharakteryzowanie materiałów zastosowanych w dziełach sztuki, czyli pigmentów, barwników, spoiw, podłoży. Wykrywanie fałszerstw dzieł sztuki jest możliwe na podstawie analizy porównawczej cech (np. składu pierwiastkowego) materiału dowodowego (obiektu kwestionowanego) i materiału porównawczego (dzieł (a) sztuki o potwierdzonej atrybucji).

Badania skupiły się na zestawie współczesnych farb malarskich wytwarzanych przez dwóch wiodących producentów materiałów artystycznych, obejmującego 14 najpopularniejszych pigmentów i 3 rodzaje spoiwa (olej z krokosza, olej lniany, akryl, alkid). Analizy składu pierwiastkowego próbek czystych farb naniesionych na typowe płótno lniane przeprowadzono metodą przenośnej fluorescencji rentgenowskiej (pXRF) oraz mikropróbekowania laserowego z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej i detekcją mas (LA-ICP-MS).

Przeprowadzone badania wykazały, że współcześnie produkowane farby malarskie różnią się na tyle głównym składem pierwiastkowym, że możliwe jest ich rozróżnianie ze względu na pochodzenie oraz rodzaj spoiwa. Natomiast białe farby różniące się jedynie rodzajem zastosowanego oleju jako spoiwa (olej z krokosza lub olej lniany) są podobne pod względem składu pierwiastków głównych. W tym zakresie moc dyskryminacji jest zwiększana poprzez dodatkowe informacje o pierwiastkach



występujących w ilościach śladowych, które są uzyskiwane poprzez analizy metodą LA–ICP–MS. Niemniej jednak, istotne ograniczenia występują w klasyfikacji farb malar- skich ze względu na duże zróżnicowanie technik produkcyjnych i używanych źródeł pigmentów.

W badaniach zwrócono również uwagę na konieczność uwzględniania grubości warstw malar- skich w analizach składu pierwiastkowego. Jest to szczególnie istotne dla badań techniką pXRF, ponieważ rejestrowana fluorescencja rentgenowska może pochodzić zarówno z wewnętrznych warstw farb, jak i zaprawy malar- skiej. Aspekt ten powinien być również brany pod uwagę w analizach składu pierwiastkowego metodą LA–ICP–MS.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach finanso- wania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora na podstawie decyzji numer DEC–2013/ 08/S/ST4/00560.

Zaprawy obrazów XIX wiecznych – nowe możliwości datowania i atrybucji na podstawie nieinwazyjnych badań?

Mirosław Wachowiak ^{1*}, Grzegorz Trykowski ²

1) Zakład Konserwacji i Restauracji Sztuki Nowoczesnej:

2) Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii:

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

*miroszwach@wp.pl

W ramach realizowanego w latach 2012–2016 projektu „Nowe pigmenty XIX wieku” objęto badaniami ponad setkę obrazów z Muzeum Narodowego w Poznaniu oraz Muzeum Okręgowego w Toruniu z lat 1850–1900, rozszerzając je o pojedyncze obrazy sprzed 1850 r. i po 1900 r., stanowiące dodatkowy materiał porównawczy.

Projekt w swym założeniu skupia się głównie na identyfikacji nowych pigmentów syntetycznych jako narzędzia wspomagającego datowanie obrazów na podstawie wyników otrzymanych nieinwazyjną metodą badań przenośnym spektrometrem XRF in situ. Wydaje się, że dodatkowym, istotnym źródłem wiedzy wspomagającym chrono- logiczne przyporządkowania może być również próba nieinwazyjnej wstępnej anali- zy zapraw tychże obrazów metodą XRF. W celu oceny możliwości otrzymywania miarodajnych wyników, dla licznych obrazów pobrano próbki zaprawy z krawędzi i po wy- konaniu naszlifów dokumentowano fotograficznie pod mikroskopem ich stratygrafię, a następnie badano na skaningowym mikroskopie elektronowym sprzężonym z ener- godispersyjnym spektrometrem rentgenowskim (SEM–EDX).

Obrazy XIX–wieczne w znakomitej większości zostały wykonane na gotowych podobrazach handlowych, z aplikowaną przez producentów, bądź dystrybutorów tzw. fabryczną zaprawą. Zaprawa ta nakładana na ogromnych brytach zwykle długości 10 m i szerokości ok. 2 m, a następnie przycinanych pod wymiar konkretnego krosna, obec- na jest również na krawędziach nabijanych na boczne krawędzie, nierzadko z naddatkiem zachodzącym również na tylną powierzchnię listew krosien. Umożliwia to nieinwazyj- ną analizę składu pierwiastkowego przenośnym spektrometrem XRF bez pobierania

próbki, a w razie potrzeby wykonania badań komplementarnych – pobranie próbki bez uszczerbku dla kompozycji malar- skiej. Ponadto obserwacje poczynione w trakcie realizacji projektu pozwoliły dojść do przekonania, iż miarodajne wyniki można otrzy- mywać dzięki badaniu obrazów od odwrocia poprzez płótno, zwykle także w przy- padkach obrazów zdublowanych, a więc również i tych, które nie posiadają pokrytej zaprawą krawędzi, lub gdy dostęp do niej utrudnia rama.

W celu oceny możliwości poprawnej identyfikacji wypełniaczy zaprawy na podsta- wie pomiarów od odwrocia poprzez płótno (w przypadku braku dostępu do krawędzi z naniesioną zaprawą) wykonano szereg analiz porównawczych na obrazach histo- rycznych i modelach, wykonując pomiar bezpośrednio na zaprawie (obecnej na krawędzi) oraz poprzez płótno.

W wyniku badań stwierdzono sporą różnorodność składu zapraw, zmienną w cza- sie i związaną z szerszym dostępem do kolejnych wypełniaczy i spadkiem ich cen. Główny najważniejszy składnik to biel ołowiowa ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), ponadto kreda (CaCO_3), biel cynkowa (ZnO) oraz biel barytowa (BaSO_4). Nieznaczne dodatkowe skład- niki to krzemionka (SiO_2) lub glinokrzemiany ($\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$).

Analizując zgrubnie ewolucję składu zapraw w XIX wieku stwierdzono, iż w bada- nych obrazach w pierwszej połowie XIX wieku najczęściej identyfikowano zaprawy bazujące na bieli ołowiowej modyfikowanej dodatkami ziemnych pigmentów żela- zowych. Nierzadko były to zaprawy dwuwarstwowe z możliwym do zgrubnego roz- różnienia odmiennym składem warstwy wierzchniej i spodniej. Od połowy XIX wieku (pierwszy stwierdzony przypadek w ramach przeprowadzonych badań to rok 1855) wprowadzano biel cynkową jako podstawowy składnik zapraw, zwykle modyfiko- wany dodatkami bieli ołowiowej i kredy. W latach siedemdziesiątych i wczesnych osiemdziesiątych XIX w. spada udział bieli cynkowej w stosunku do ołowiowej i za- czynna ona stanowić tylko uzupełniający składnik mieszanin z górującą ilością bieli ołowiowej, ale rozszerzanej o dodatki bieli barytowej (od 1873 m. in. w obrazie *Zjazd na polowanie*, J. Chełmońskiego, MNP). Od połowy lat osiemdziesiątych moż- na zaobserwować ponowny powrót do zapraw na bazie bieli ołowiowej, modyfiko- wanej jednak ponadto dodatkiem kredy i w niewielkich ilościach pigmentów żelazowych. Lata 90–te (1894–7) to nowa fala „popularności” bieli cynkowej, często są to jednak trzyskładnikowe mieszaniny z jej przewagą, a uzupełniane o biel oło- wową oraz biel barytową, ewentualnie, zwłaszcza pod koniec lat 90, mieszaniny bieli ołowiowej i cynkowej w zbliżonych proporcjach rozszerzanych dodatkowo o kredę.

Obserwacje na przykładzie kilku obrazów pojedynczych malarzy potwierdziły zmien- ność zapraw w czasie również w ramach indywidualnego twórcy. Z drugiej strony ob-razy sąsiadujące w czasie wykazywały bardzo bliskie analogie, prowadzące do wniosku o użyciu podobrazu tego samego producenta, a może nawet płótna z tego samego dużego zagruntowanego brytu, jak w przypadku *Orki* (1896, MNP) oraz *Jesieni* (1897, MNP) Józefa Chełmońskiego, czy prac Józefa Mehoffera z 1894 roku (*Autoportret* oraz *Drobizgi na kominku*, obydwa MNP) lub Witolda Pruszkowskiego (*Spowiedź Madeja* oraz *Przy studni*, odpowiednio 1879 i 1882, MNP). Te wyniki potwierdzają możliwość datowania oraz prób wspomaganie atrybucji na podstawie analizy zapraw, gdy do- stępne są w sposób pewny wydатовane obiekty do porównań.

Badania zapraw dowiodły złożoności i zmienności w czasie umożliwiającej nakreślenie zgrubnie ram ewolucji składu wspomagającej datowanie na podstawie ich składu. Dalsze badania dotyczące spoiw zapraw będą kontynuowane, niemniej to XRF jako metoda nieinwazyjna i względnie łatwa do aplikacji, zarówno przypadku obrazów z dostępem do krajki pokrytej fabryczną zaprawą, jak i badanych jedynie od odrwo-
cia przez płótno, stanowi nowe, poważne narzędzie wspomagające nieinwazyjne roz-
poznania technologii i praktyki warsztatowej malarzy tworzących w XIX wieku.

Podziękowania

Autorzy dziękują NCN za dofinansowanie w ramach projektu Sonata wniosku nr 2012/05/D/HS2/03385 pt. NOWE PIGMENTY XIX w.

Rok powst.	Oznaczenie	Autor	Tytuł obrazu	Skład pierwiastkowy badanej zaprawy	
1784	T 2	Bacciarelli,	Portret Prymasa	Pb, Fe	Ca
1812	T 4	Rustem	Portret Sanisława...	Pb, Fe	Ca
1839	T 11	Breslauer	Dolina	Pb, Fe,	Ca Mn
1855	P 5	Brodowski	Portret	Zn	Pb Sr, Ca, Ba
1861	T 21	Suchodolski	Krakus	Pb	Zn Ca, Fe
1869	P 20	Kostrzewski	Przed burzą	Pb	Ca, Sr, Zn, Fe
1873	P 26	Szembek	Kościół	Pb	<u>Zn</u> , Ca Fe Si
1875	T 33	Chlebowski	Bazar wschodni	Pb	<u>Ca</u> , Ba, Zn
1879	P 30	A Pruszkowski	Spowiedź Madeja	Pb	Ba, Ca, Fe, Sr
1882	P 34	Pruszkowski	Przy studni	Pb	Ba, Ca, Fe, Sr
1884	T 40	Rybowski	Powrót	Pb,	Ca, Sr, Ba
1885	T 43	Brandt	Lisowczyk	Pb	<u>Ba</u> , <u>Sr</u> , Ca, Sr
1888	P 39	De laveaux	Włóczęga	Pb,	<u>Ba</u> Fe, Ca
1889	T 45	De laveaux	Katkiewiczowa	Pb,	<u>Ba</u> Fe, Ca
1895	P 50	Malczewski	Błędne koło	Pb	<u>Zn</u> Ca, Sr
1894-6	P 51	Pruszkowski	Janko Muzykant	Pb	Ba, Ca, Fe, Sr
1895	P 56	Wyczółkowski	Sarkofagi	Pb	<u>Zn</u> Ca, Ba, Fe
1896	P 58	Chełmoński	Orka	Zn, Pb, Ba	Ca, Fe
1897	P 59	Chełmoński	Jesień	Zn, Pb, Ba	Ca, Fe
1897	T 54	Krzyżanowski	Portret rosyjskiej...	Pb	Ca, S, Fe
1897	P 62	Mehoffer	Muza	Pb	<u>Ca</u> , <u>Zn</u> Sr, Fe Cr
1898	P 64	Mehoffer	Wróżki Pb	Ca	Fe
1898	P 67	Weiss	Chłopak Pb	<u>Zn</u>	Ca, Fe, S
1899	P 68	Chełmoński	Pogoda Pb	<u>Ca</u>	Fe

TAB. 1.

TABELA ZESTAWIAJĄCA WYNIKI POMIARÓW ZAPRAW BADANYCH METODĄ XRF Z MNP (LITERA P W RUBRYCE OZNACZENIE) ORAZ MOT (LITERA T W TEJŻE RUBRYCE).

Pirolityczna chromatografia gazowa z detekcją mas (Py-GC/MS) w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki

Jakub M. Milczarek

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

jakub@milczarek.eu

Czy spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) pozwala w pełni poznać skład organiczny badanych obiektów zabytkowych?

Zazwyczaj dzięki metodzie FT-IR możliwe jest wysnucie jedynie ogólnych wniosków na temat typu i charakteru wiązań chemicznych w związkach organicznych zawartych w badanym obiekcie. Jeśli jednak zainteresowani jesteśmy dokładniejszym określeniem składu organicznego próbki, a w szczególności wykryciem dodatków na poziomie mniejszym niż 5% z pomocą przychodzi metoda pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją mas (Py-GC/MS).

Metoda Py-GC/MS może być stosowana zarówno w badaniach związanych z konserwacją, jak również w badaniach autentyczności obiektów zabytkowych. W pierwszym przypadku dogłębne poznanie składu analizowanego obiektu może ułatwić decyzję o dalszym postępowaniu konserwatorskim, a w drugim przypadku wykrycie dodatków związków nieistniejących w momencie powstawania dzieła (np. syntetyczne polimery) może świadczyć o fałszerstwie.

W trakcie prezentacji wyjaśniona zostanie istota metody Py-GC/MS oraz mechanizmy leżące u jej podstaw. Zaprezentowany zostanie również przegląd powszechnie stosowanych instrumentów (pirolizerów). W dalszej części przedstawione zostaną przykłady zastosowania opisywanej metody w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki obejmujące analizę wosków, żywic, olejów, spoiw białkowych, syntetycznych polimerów, barwników organicznych, klejów, a nawet bursztynów.

Przedyskutowane zostaną zalety metody Py-GC/MS oraz jej wady, w tym szczególnie istotny problem konieczności zniszczenia próbki (< 1 mg) pobranej z badanego obiektu.

Czerwiec polski – tropem legendy

Katarzyna Lech*

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

* klech@ch.pw.edu.pl

Czerwiec polski (*Porphyrophora polonica* L.) to gatunek niegdyś szeroko występujący w znacznej części Europy (w tym w Polsce), a nawet w części Azji, dziś jest zagrożony wymarciem. Z samicy tego gatunku pozyskiwano czerwoną farbę, którą stosowano jako barwnik zaprawowy do barwienia tkanin. Mimo że preparat ten był znany od starożytności, to jednak największą popularność zyskał w średniowieczu, kiedy to był chętnie stosowany przede wszystkim przez barwiarzy z krajów śródziemnomorskich. W XV i pierwszej połowie XVI w. był to jeden z głównych polskich produktów eksportowych sprzedawanych do Włoch, Holandii, Francji, Anglii, Turcji, a nawet Armenii, choć jego cena była wyższa niż czerwca armeńskiego. Jednak pod koniec XVI w. w wielu ośrodkach barwierskich czerwec polski został zastąpiony dużo bardziej wydajną importowaną koszenilą amerykańską (gatunkami z rodzaju *Dactylopius*).

Obecnie, podczas badań zabytkowych tkanin badacze często spotykają się z trudnością jednoznacznej identyfikacji wymienionych barwników zwierzęcych zastosowanych niegdyś do barwienia. Jest to związane z dużym podobieństwem kompozycji substancji barwiących występujących w tych barwnikach. Literatura wspomina tu o obecności związków z grupy antrachinonów, przede wszystkim kwasu karminowego, a także kwasu kermesowego, flawokermesowego, dcII, dcIV i dcVII, a prawidłową identyfikację opiera przede wszystkim na zawartości poszczególnych substancji w barwnikach. Jednakże czerwec polski od koszenili amerykańskiej można odróżnić również w oparciu o inne substancje występujące w *Porphyrophora polonica* L.

Analiza HPLC-DAD-ESI QqQ MS ekstraktu z czerwca polskiego pozwoliła charakteryzować i określić budowę 15 nowych związków barwiących, przede wszystkim O- i C-glikozydów kwasu kermesowego i flawokermesowego, a także ich pochodnych. Na podstawie tych prac wytypowano potencjalne markery czerwca polskiego, a opracowaną metodę z powodzeniem zastosowano do identyfikacji czerwonych barwników naturalnych użytych do barwienia zabytkowych tkanin z kolekcji Muzeum Narodowego w Warszawie.

W poszukiwaniu odpowiedzi – co to są te czarne ciapki?

Marzenna Ciechańska*, Elżbieta Jeżewska

Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie

* ciechans@asp.waw.pl

W kolekcji Muzeum Króla Jana Sobieskiego znajdują się cztery fragmenty chińskich papierowych obić ściennych z XVIII wieku o zbliżonej formie, treści i technologii. Stanowiły wystrój Gabineciku Chińskiego urządzonego przez hrabiego Stanisława Kostkę Potockiego na początku XIX wieku. Obecnie znajdują się w magazynie muzeum. W ramach projektu badawczego pt. *Zespół chińskich papierowych obić ściennych z XVIII wieku z pałacu w Wilanowie. Badania technologiczne i konserwatorskie* podjęto próbę identyfikacji technologii ich wykonania.

W referacie przedstawione zostaną wyniki szeregu badań analitycznych, które pozwoliły zidentyfikować warstwę pokrywającą tło wszystkich czterech obiektów. Wykonano analizy mikroskopowe, reakcje mikrokystaliczne, XRF, SEM EDS, spektroskopię ramanowską. Dopiero zebranie i analiza wniosków ze wszystkich otrzymanych wyników pozwoliło odpowiedzieć na pytanie *co to są te czarne ciapki*. Rozpoznanie składu drobnych czarno brązowych ciałek pokrywających tło wykazało, że oryginalnie przedstawienie wyglądało zupełnie inaczej niż obecnie

Stwierdzenie, że te *ciapki* o nieregularnych kształtach i różnicowanych rozmiarach to płatki metalicznej cyny, która w efekcie korozji zmieniła kolor na czarno-brązowy (zidentyfikowano tlenek cyny), dało przynajmniej wyobrażenie o oryginalnym wyglądzie obiektów. Barwne plamy kompozycji i czarne linie rysunku położono na mieniącym się złocisto-srebrnym tle, obecnie całkowicie zmienionym przez upływający czas i wyglądającym jak popularny w Europie w końcu XVIII wieku papier, zdobiony napyłaną na ugrowe tło czarną farbą.

Ilustracja przedstawia całość, fragment i fotografię mikroskopową, Wil 1875, technika mieszana na papierze, XVIII w., Chiny; Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, fot. T. Rizov-Ciechański.



Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych do badań zabytkowych zielników na przykładzie zielników Michała Fedorowskiego

Magdalena Grenda*

1) Muzeum Powstania Warszawskiego

*grenda.magdalena@gmail.com

Zielniki jako obiekty zabytkowe przedstawiają wiele problemów badawczych. Obiekty te składają się z elementów o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych: z podłoża papierowego, zamocowanych na nim zasuszonych okazów roślin, materiałów służących do mocowania okazów na podłożu oraz oprawy, w przypadku zielników w formie albumów.

Jak dotąd, nie opracowano jednorodnych standardów dotyczących metodologii konserwacji oraz sposobu przechowywania i ekspozycji obiektów zielnikowych.

Obecna problematyka badawcza związana z ochroną i konserwacją zabytkowych zielników obejmuje: zabezpieczenie obiektów przed atakiem owadów za pomocą biocydów, które niejednokrotnie są niebezpieczne dla zdrowia użytkowników obiektów, sposoby montowania roślin i wpływ sposobu montażu na właściwości fizyczne okazów, kleje używane do mocowania roślin, wpływ metod stosowanych w konserwacji zabytkowych zielników na ich strukturę fizyczną i molekularną.

W 2014 roku dzięki dofinansowaniu z Ministerstwa Kultury i Nauki w ramach Funduszu Promocji Twórczości, opieką konserwatorską zostały objęte zielniki Michała Fedorowskiego ze zbiorów Zielnika Uniwersytetu Warszawskiego.

Michał Fedorowski był etnobotanikiem działającym na terenie dzisiejszej Białorusi. W latach 90. XIX wieku wykonał kwerendę, którą dziś możemy nazwać etnobotaniczną, dotyczyła ona bowiem roli i sposobów zastosowania roślin w życiu ludzi z okolicznych terenów. Fedorowski opracował wyniki kwerendy w postaci zielników: wykonał zeszyty, w których na kartach umieścił zasuszone rośliny, dołączając rękopiśmienne opracowanie wyników kwerendy. Zielniki Fedorowskiego zostały odnalezione w zbiorach Zielnika Wydziału Biologii Uniwersytetu Warszawskiego podczas inwentaryzacji. Okazały się doskonałym materiałem badawczym dla etnobotaników. Stan zachowania zielników nie pozwalał jednak na bezpieczne korzystanie z obiektów.

Ze względu na absolutnie jednostkowy charakter obiektów zielnikowych i związane z tym trudności w usystematyzowaniu pod względem właściwości fizycznych, konieczne jest zastosowanie takich metod analitycznych, które można przeprowadzić bezpośrednio na obiekcie.

W ramach projektu stypendialnego przeprowadzono badania XRF we współpracy z Interdyscyplinarnym Centrum Nowoczesnych Technologii w Toruniu. Dzięki skanom XRF wykluczono obecność chloru rtęci i arsenu oraz zobrazowano dystrybucję najbardziej obecnych pierwiastków w skanowanych fragmentach.

Ponadto wykonane zostały badania microfading we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania te wpisują się w coraz bardziej rozwijającą się procedurę szacowania światłotrwałości obiektów, mającą na celu określenie indywidualnych realistycznych wytycznych dotyczących ekspozycji obiektu.

Porównanie efektywności usuwania nawarstwień z powierzchni obiektów miedzianych

Tomasz Onyszczyk^{1*}, Marta Mazurkiewicz¹, Halina Garbacz¹, Janusz Mróz², Antoni Sarzyński³, Jan Marczak³

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

2) Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa

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

*tomasz.onyszczyk@inmat.pw.edu.pl

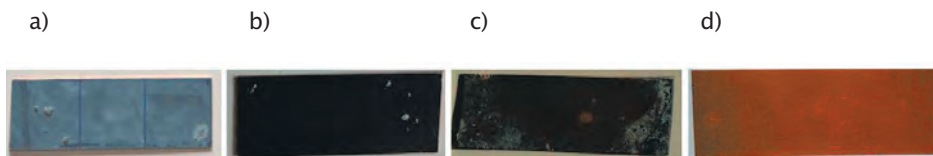
Miedź i jej stopy, ze względu na swoje specyficzne właściwości materiałowe, od wieków stosowane są przez artystów do wyrobu różnego rodzaju obiektów między innymi rzeźb i płaskorzeźb. Niestety elementy te z biegiem lat pokrywają się warstwami korozyjnymi, które pogarszają ich walory estetyczne oraz przyspieszają degradację. W celu ochrony dzieł sztuki przed dalszym niszczeniem konieczne jest przeprowadzenie procesu konserwacji, którego pierwszym etapem jest dokumentacja opisująca aktualny stan zachowania obiektu. Następnie przeprowadzany jest proces czyszczenia powierzchni oraz w razie potrzeby nanoszone są warstwy ochronne spowalniające dalszą korozję.

Najtrudniejszym i najbardziej wymagającym etapem w wyżej wymienionych pracach jest właściwy dobór techniki usuwania nawarstwień. Obecnie konserwatorzy mają do dyspozycji szerokie spektrum technik czyszczenia, począwszy od metod mechanicznych (skalpele, szczotki), poprzez chemiczne i elektrochemiczne (kąpiele, kompresy z wykorzystaniem odczynników chemicznych), po nowoczesne z zastosowaniem promieniowania laserowego. Wybór optymalnej metody uzależniony jest od wielkości obiektu, stopnia degradacji, miejsca ekspozycji, dostępności niezbędnych materiałów i urządzeń, a także doświadczenia konserwatora.

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań 100 letniej miedzianej blachy pochodzącej z dachu Pałacu w Wilanowie po procesie czyszczenia przy użyciu trzech metod:

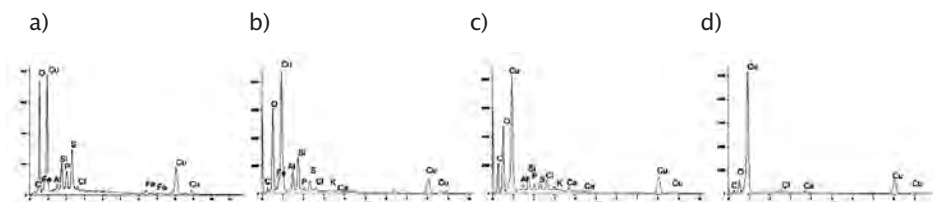
- mechanicznej – szczotkowania szczotką zegarmistrzowską;
- chemicznej – z wykorzystaniem 5 % roztworu amoniaku;
- laserowej – przy użyciu systemu laserowego Ylia M20EG.

Celem prowadzonych badań było usunięcie z próbek zalegających nawarstwień oraz pozostawienie na ich powierzchni cienkiej warstwy kuprytu (Cu_2O), stanowiącej naturalną warstwę pasywną miedzi. Na Rys. 1 przedstawiono zdjęcia analizowanych próbek o wymiarach 6x2 cm, w stanie wyjściowym i po pracach konserwatorskich.



RYS. 1. POWIERZCHNIA PRÓBEK MIEDZIANYCH W STANIE WYJŚCIOWYM (A), PO CZYSZCZENIU MECHANICZNYM (B), CHEMICZNYM (C) I LASEROWYM (D)

W celu porównania efektywności stosowanych metod konserwatorskich przeprowadzono obserwacje powierzchni przy użyciu mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego, pomiary barwy oraz rozwinienia czyszczonych powierzchni, a także analizę składu chemicznego SEM/EDS i fazowego przy użyciu spektrometru Ramana.



RYS. 2. PRZYKŁADOWE WIDMA EDS OBSZARU W STANIE WYJŚCIOWYM (A), PO CZYSZCZENIU MECHANICZNYM (B), CHEMICZNYM (C) I LASEROWYM (D)

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno metody mechaniczne, jak i chemiczne nie zapewniają jednorodnego i całkowitego oczyszczenia powierzchni (Rys. 2). Prawdopodobnie związane jest to z właściwościami chemiczno-fizycznymi oraz różną grubością warstw tlenkowych występujących na powierzchni próbek pobranych z rzeczywistego obiektu. Natomiast w przypadku czyszczenia laserowego uzyskano jednorodną warstwę kuprytu o miedzianym kolorze.

Prezentowane wyniki badań zostały uzyskane w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2011/03/N/ST8/06033.

Zastosowanie metod instrumentalnych w badaniu technik złoteń na podłożu metalowym

Andrzej Podgórski^{1*}, Arletta Piasecka¹, Alina Tomaszewska – Szewczyk¹

1) Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Sztuk Pięknych,
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa,
Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych

*andi@umk.pl

Współczesne metody instrumentalne pozwalają na identyfikację techniki, która została zastosowana do naniesienia warstwy złota na metalowe podłoże zabytku. Na materiale zabytkowym sprawdzono możliwości następujących technik: fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) sprzężonej ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Badaniom poddano putta z fasady Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie oraz próbki pobrane ze zniszczonych mechanicznie fragmentów zabytków, które pochodziły z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta wieńczącej hełm z wieży Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku (powojenna rekonstrukcja) oraz z aplikacji z sarkofagu dziecięcego syna fundatora kościoła Wniebowzięcia Najświętszej Maryi Panny w Złotowie, wojewody poznańskiego Andrzeja Karola Grudzińskiego z drugiej połowy XVII wieku.

Przeprowadzone analizy potwierdziły przydatność zastosowanych technik do ustalenia składu pierwiastkowego nie tylko warstwy złota, ale również podłoża metalowego oraz obecnych na obiekcie nawarstwień. Występowanie charakterystycznej dla złoteń amalgamatowych rtęci, w jednym z przebadanych obiektów, identyfikuje jednoznacznie technikę wykonania. Mapy rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków pomogły prześledzić przebiegające procesy na granicy złocenie – podłoże oraz na podłożu metalowym, migracje rtęci z warstwy złota do podłoża, odcynkowanie podłoża mosiężnego. Przyczyną obecności niektórych pierwiastków, ich koncentracja, w nawarstwieniach jest najprawdopodobniej zanieczyszczenie powietrza oraz przebiegające procesy korozyjne na innych (stalowych) elementach obiektu. Produkty korozji uległy przemieszczeniu, wraz z wodą opadową, do analizowanych fragmentów.

Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

Identyfikacja barwników naturalnych w XIV oraz XV wiecznych tkaninach za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z tandemową spektrometrią mas (HPLC/MSⁿ)

Monika Ganeczko^{1*}, Bartłomiej Witkowski¹, Magdalena Biesaga¹, Helena Hryszko², Monika Stachurska², Tomasz Gierczak¹

1) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

2) Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Katedra Konserwacji i Restauracji Tkanin Zabytkowych

*mganeczko@chem.uw.edu.pl

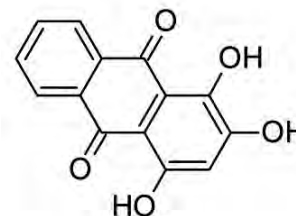
Identyfikacja barwników jest wykonywana w ramach projektu badawczego „Interdyscyplinarne opracowanie naukowe zespołu 192 średniowiecznych paramentów liturgicznych z kościoła NMP w Gdańsku, przechowywanego obecnie w Muzeum Narodowym w Gdańsku, ze szczególnym uwzględnieniem badań technologiczno-technicznych”. Założeniem badań jest kompleksowe rozpoznanie i porównanie barwników występujących w średniowiecznych tkaninach europejskich i bliskowschodnich na podstawie 100 przeanalizowanych próbek.

W dawnych czasach, do barwienia tkanin wykorzystywano szereg substancji pochodzenia naturalnego. Proces barwienia polegał na odpowiednim przygotowaniu włókien specjalną zaprawą (do najbardziej popularnych należały aluny), a następnie nadaniu im pożądanej barwy stosując odpowiednie ekstrakty roślinne bądź zwierzęce. Naturalne barwniki zawierają szereg związków chemicznych, takich jak: flawonoidy (barwniki żółte), antrachinony (barwniki czerwone), kwas galusowy i jego pochodne (barwniki brązowe) oraz pochodne indyga (barwniki niebieskie). Na Rys. 1 zostały pokazane przykładowe związki z każdej z wymienionych grup.

Każdy z barwników naturalnych danego pochodzenia (np. z określonej rośliny barwierskiej) cechuje obecność charakterystycznych związków organicznych. Przykładowo, na obecność marzanny barwierskiej (*Rubia tinctorum*) wskazuje wykrycie antrachinonów, takich jak purpuryna, alizaryna oraz antragallol. Określenie oryginalnej barwy tkaniny utrudnia często obecność mieszaniny barwników pochodzących z różnych roślin barwierskich, a także dalece posunięta degradacja próbek.

W prezentowanej pracy w celu identyfikacji barwników naturalnych w próbkach pochodzących z zabytkowych tkanin wykorzystana została wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z tandemową spektrometrią mas (HPLC/MSⁿ). Za pomocą HPLC/MSⁿ możliwe jest rozdzielenie skomplikowanej mieszaniny związków chemicznych znajdujących się w silnie zdegradowanych zabytkowych tkaninach oraz identyfikacja wykorzystanego barwnika. Opracowana metoda HPLC/MSⁿ została wykorzystana do identyfikacji barwników w tkaninach pochodzących z XIV oraz XV wieku.

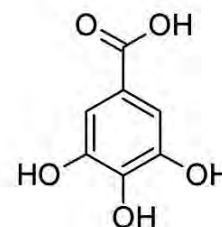
Projekt badawczy finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2013/09/B/HS2/01197).



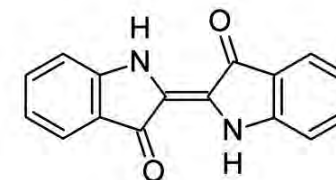
Purpuryna
(Antrachinony)



Kwercetyna
(Flawonoidy)



Kwas galusowy



Indygotyna

Średniowieczny Poliptyk Zwiastowania z jednorożcem w świetle fluorescencji rentgenowskiej

Luiza Kępa¹, Olga Syta¹, Damian Walaszek^{1,2}, Marianna Otmianowska³,
Barbara Wagner^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

²Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski

³Muzeum Narodowe w Warszawie

**lilnowska@chem.uw.edu.pl*

**otmianowska@mnw.art.pl*

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa z mikrosondą rentgenowską (SEM-EDS) zostały wykorzystane w badaniach średniowiecznego poliptyku „Zwiastowanie z jednorożcem” ze zbiorów Galerii Sztuki Średniowiecznej Muzeum Narodowego w Warszawie. Poliptyk składa się z predelli, korpusu i zwieńczenia oraz z dwóch par ruchomych skrzydeł. Część środkowa: szafa-predella-zwiewczenie wypełnione są pełnoplastycznymi rzeźbami, natomiast pozostałe element pokryte są malowidłami i reliefem.

Fluorescencja rentgenowska została wykorzystana w układzie przenośnym, dzięki czemu możliwa była nieinwazyjna i nieniszcząca analiza ołtarza w ponad 40-stu staniach wybranych punktach pomiarowych, bezpośrednio w sali wystawowej Muzeum Narodowego. Dzięki przeprowadzonym badaniom ograniczono liczbę próbek pobranych do dalszych badań chemicznych. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikrosondą rentgenowską pozwoliła na uzyskanie informacji zarówno o ich topografii jak i rozmieszczeniu wybranych pierwiastków na powierzchni mikro-próbek. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe było określenie głównego składu pierwiastkowego materiałów wykorzystanych w technice pozłotnictwa oraz identyfikacja większości zastosowanych pigmentów.

Badania finansowane są ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu 2011/01/B/ST4/00478

Tracing the History of Czech *caput mortuum*

Pavla Bauerová^{1*}, Marek Chvátal²

¹Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, 162 00 Praha 6

²private mineralogist, Světlá nad Sázavou, Czech Republic

**pavlabau@centrum.cz*

To better interpret the analyses of artworks and historic objects it can often be useful to widely study the raw materials used for their construction – not only their materials composition but also the general history of their production or exploitation, their use and trade. The poster presents the results of our tracing the production of *caput mortuum*, a synthetic ferric oxide pigment, which was largely manufactured in the Czech lands in 19th and early 20th century but today quite little is known about its history and manufacturing process.

This pigment originated as a by-product during the production of the so called *Czech sulphuric acid* (or *oleum*). Czech sulphuric acid was made by dry distillation of solidified leachant of weathered pyrite-rich shales and slates (the so called *vitriol stone* containing iron sulphates) in galley furnaces. In this process SO₃ evaporates from *vitriol stone* and in distillation vessels oxidised red powder *caput mortuum* remains. In early times the red-brown-purple powder was just cumulated on piles next to the factories as a waste. Since 1830s the manufacturers began to further process it and sell as a high-quality anticorrosive pigment and polishing agent (so called *pottée*).

The leading role among the Czech *caput mortuum* producers belonged to J. D. Starck company. This company was able to make also other but red tones of *caput mortuum* by calcining the basic red pigment at various temperatures with various amounts of NaCl ranging from yellow (!) to red, brown and violet. The exact calcination temperatures of this process are not known. What is for sure, in 1872 the company supplied 19 shades and 41 sorts of the pigment.

There were five main experimental parts of our study (1) collecting suitable authentic *caput mortuum* samples from three traditional localities where *caput mortuum* or *pottée* production has been documented – **Brasy** (Plzeň District, western Bohemia), **Davidov** and **Staré Sedlo** (both Karlovy Vary District, north-western Bohemia); (2) laboratory *vitriol stone* preparation from sulphate minerals developed on pyrite-rich shales from locality Hromnice (the centre of Starck's *vitriol stone* production) and from pure melanterite as a reference material; (3) reconstruction of *caput mortuum* manufacturing process based on incomplete description in historic sources, e.g. laboratory *caput mortuum* preparation by the calcination of the previously prepared *vitriol stone* at temperatures 500 °C–1 000 °C with the step 100 °C (4) chemical and mineralogical characterisation of samples; (5) spectrophotometric colour measurement of samples and studying their colour change with calcination temperature.

The results of chemical analysis (FAAS) showed that samples from the same locality are chemically very similar to each other and at the same time very different from samples from other localities. *Caput mortuum* from particular localities differs especially according to heavy metals contents – Cu, Ni, Zn. The contents of

these elements are in Břasy's samples 1–2 orders of magnitude higher than in *caput mortuum* from Staré Sedlo and Davidov. *Caput mortuum* from Davidov contains relatively higher amounts of heavy metals than *caput mortuum* from Staré Sedlo.

Powder x-ray diffraction analysis proved that hematite is the main phase in *caput mortuum*. In some laboratory-prepared *caput mortuum* samples calcinated at relatively lower temperatures copiapite, coquimbite, szomolnokite and mikazaite were identified.

The colour change of *caput mortuum* depends on the content of Al in samples. In Al-rich *caput mortuum* the coloration change is less significant than in *caput mortuum* containing small Al amounts. Al content also influences lattice parameters of hematite in *caput mortuum* with temperature but it was proved that the change of the lattice parameters of hematite with temperature does not have any influence on the colour change with temperature. Thus, the colour change might be caused by hematite particle size that has not been studied.

In our experiments we were able to prepare basic red *caput mortuum* pigment in different red shades depending on calcination temperature. However, unlike Starck's employees in the past, we failed to prepare *caput mortuum* of other but red colour. The skilled masters still keep some of their secrets...

Analizy instrumentalne oraz tradycyjne badania mikrochemiczne w rozpoznawaniu techniki i technologii dekoracji Gottfrieda Ezekiela z Pokoju Ludwika Filipa w Bodø (Norwegia)

dr hab. Elżbieta Basiul, prof. UMK*; mgr Klaudia Rajmann**

- 1) Zakład Technik i Technologii Malarskich UMK w Toruniu
- 2) Instytut Konserwatorstwa i Zabytkoznawstwa
- 3) Nordland Fylkeskommune, Kulturminner i Nordland (Urząd Wojewódzki Nordland, Sekcja Pamięci Kulturowej)

* elzbieta.basiul@umk.pl, **klaudia.rajmann@gmail.com

Projekt był wynikiem międzynarodowej współpracy na polu badań dzieł sztuki zrealizowano przy udziale Zakładu Technik i Technologii Malarstwa UMK oraz pracowników Sekcji Pamięci Kulturowej urzędu woj. w Nordland (Kulturminner, Nordland Fylkeskommune). Przedmiotem pracy było przeprowadzenie interdyscyplinarnych i kompleksowych badań techniki i technologii płóciennych okładzin ściennych oraz polichromowanego stropu, pochodzących z dawnej plebanii biskupa N. Friisa z 1754 r. Dzieła te przypisywane autorstwu Gottfrieda Ezekiela znajdują się w *Pokoju Ludwika Filipa*, w Bodø w Północnej Norwegii.

Obok badań teoretycznych i historycznych w części stricte badawczej przeprowadzono analizy nieinwazyjne warstwy malarskiej i podłoża dzieł, a także wykorzystano nowoczesne metody badań instrumentalnych próbek, tj.: mikrofotografię przekrojów próbek w świetle VIS, we fluorescencji UV oraz w kolorowej podczerwieni IRC, rentgenowską spektroskopię XRF, skaningową mikroskopię elektronową z energodispersyjną mikroanalizą rentgenowską SEM-EDS, chromatografię gazowo-cieczo-

wą GLC, badania spektralne FTIR. Równolegle prowadzono tradycyjne badania mikrochemiczne na wypreparowanych próbkach warstw malarskich i zapraw.

Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF) oraz skaningowa mikroskopja elektronowa z energodispersyjnym spektrometrem rentgenowskim (SEM-EDS) dostarczyły informacji nie tylko o składzie pierwiastkowym badanej próbki, ale umożliwiły także prześledzenie ich rozkładu w całej próbce w postaci „mappingu”. Ta technika badawcza jest niezmiernie przydatna do wstępnego i niemal kompletnego określania składu chemicznego wykonanego przekroju próbki bez jego uszkodzania. Dodatkowo badanie umożliwiało dokonanie punktowego skanowania pierwiastków ze wskazanego miejsca, dzięki czemu uzyskano bardzo precyzyjny skład jakościowy i procentowy danej warstwy. Dopiero po takim badaniu wykryto przykładowo śladowe ilości fosforu wskazującego na obecność czerni kostnej.

Mimo to, do pełnej identyfikacji palety malarza konieczne jest wykonanie standardowych badań mikrochemicznych pozwalających na rozróżnienie kolorów i kształtów ziaren pigmentów występujących najczęściej w postaci mieszanin. Obecność tego samego pierwiastka może być myląca dla pigmentów o zupełnie innej barwie lub składzie chemicznym (jak w przypadku identyfikacji błękitu żelazowego). Dzięki tym podstawowym badaniom udało się wykryć obok bieli ołowiowej i czerwieni żelazowej – obecność minii, czy występowanie innych pigmentów organicznych niewykrywalnych w badaniach składu pierwiastkowego: żółty lak osadzony na bieli ołowiowej, kraplak oraz czerni roślinną.

„Technika fałszywych kolorów” pozwoliła w sposób nieinwazyjny określić na przekroju rodzaj zastosowanego pigmentu, gdzie przykładowo na drodze mikrochemicznej było to znacznie trudniejsze. Badanie umożliwiło rozstrzygnięcie które partie malowano błękitem pruskim, które indygo (pigment zachowuje się podobnie w badaniach mikrochemicznych, a obecność fosforu z czerni kostnej utrudniał przebieg reakcji charakterystycznych), rozpoznanie czerwieni cynobrowej, minii, a także prawdopodobnie żółcieni neapolitańskiej w opracowaniu karnacji.

Przeprowadzone badania GLC wskazały na prawdopodobieństwo obecności tempery kazeinowej w próbce pochodzącej z płócien, podobnie jak w przypadku warstw malarskich ze stropu, a także stosowania przez artystę mieszanin oleju lnianego z możliwym dodatkiem kazeiny. Ostateczne wnioski dotyczące spoiw oparto jednak na podstawie badań mikrochemicznych, badań chromatograficznych GLC oraz badań w podczerwieni FTIR.

Wobec szerokiego spektrum badań instrumentalnych składu pierwiastkowego pigmentów występujących w dziełach sztuki, nie powinno się zarzucać i pomijać tradycyjnych badań mikrochemicznych. Dopiero przez zestawienie wyników kilku specjalistycznych analiz uzyskano wiedzę, która posłużyła do szczegółowej charakterystyki materiałów malarskich zidentyfikowanych w badanych obiektach, opisu sposobu wykonania dzieł oraz ukazania ich w kontekście XVIII-wiecznych dekoracji w Norwegii i na terenie Europy.

Zastosowanie obrazowania hyperspektralnego do uczytniania tekstu i rysunków z obiektów historycznych

Damian Chlebda*, Tomasz Łojewski

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

*damian.chlebda@uj.edu.pl

Obrazowanie hyperspektralne umożliwia jednoczesną rejestrację widma refleksyjnego oraz stworzenie obrazu próbki. Jako wynik pomiaru otrzymywana jest kostka danych (*datacube*), której analiza może pozwolić na wydobywanie informacji o składzie chemicznym obiektu oraz uzyskanie obrazów o nowych cechach, istotnych np. dla rozpoznania obiektu lub kontroli jakości (*machine vision*). Nieinwazyjność metody HSI pozwala na jej szerokie wykorzystanie w badaniach obiektów zaliczanych do dziedzictwa kulturowego. Najczęściej spotykaną aplikacją w tym obszarze jest uczytnianie dokumentów i to właśnie dzięki wykorzystaniu HSI odczytano palimpsest Archimedesa czy ujawniono autorskie poprawki w tekście deklaracji niepodległości Stanów Zjednoczonych.

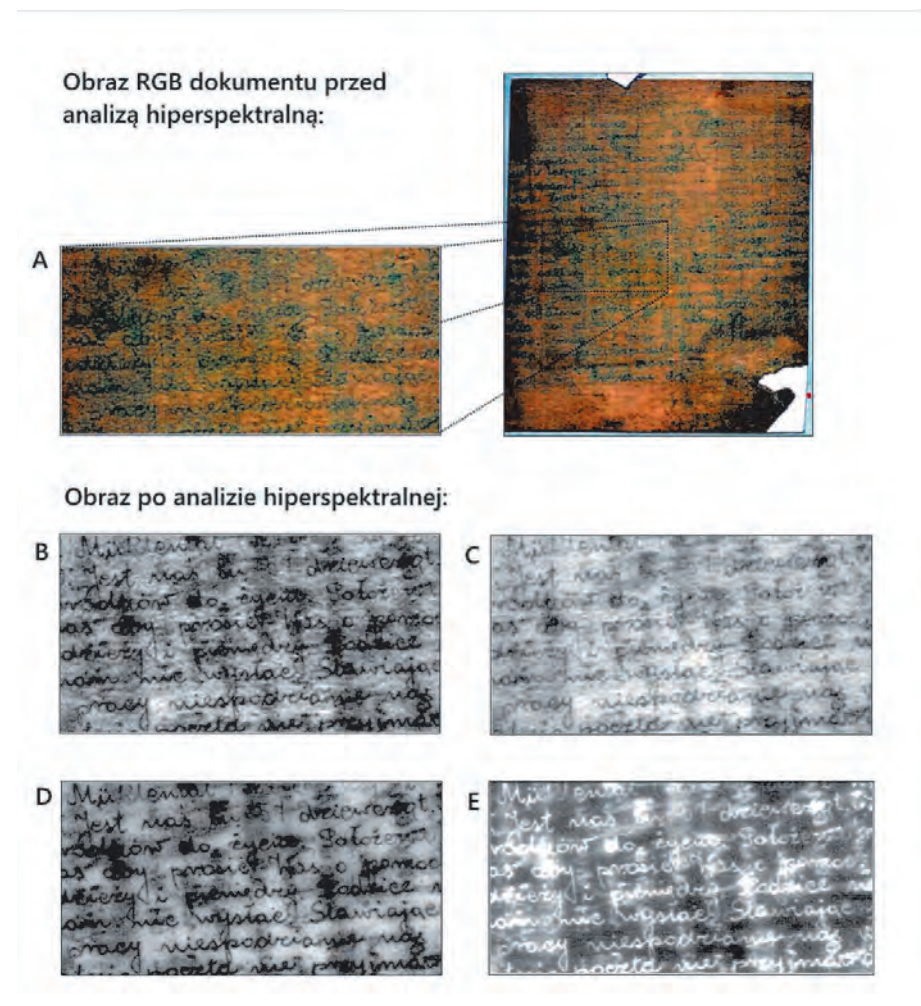
Dzięki uzyskaniu obrazów w kilkuset kanałach spektralnych możliwe jest stworzenie kompozycji w barwach fałszywych, zbudowanych z obrazów dokumentu zarejestrowanych przy wybranych długościach fali. Czasem już taki prosty zabieg przetworzenia obrazu umożliwia uwidocznienie ukrytych informacji (np. znaków wodnych, wyblakłych fragmentów), jednak w większości przypadków konieczne jest sięgnięcie po metody statystyczne.

Przeprowadzono analizę serii silnie uszkodzonych dokumentów, niemożliwych do odczytania z użyciem tradycyjnych metod poprawy jakości obrazu. W analizie obrazów HSI wykorzystano metody matematyczne noszące ogólną nazwę ślepej separacji sygnału. Wykorzystano cztery metody analizy obrazu: *Independent Component Analysis* (ICA), *Minimum Noise Fraction* (MNF) oraz *Principal Component Analysis* (PCA) (opartą o macierz kowariancji oraz opartą o macierz korelacji).

We wszystkich wspomnianych metodach głównym celem jest otrzymanie zestawu kolejnych obrazów posiadających rozdzieloną informację obrazową od szumów. PCA wykorzystano do separacji kolejnych nieskorelowanych składowych będących liniową kombinacją oryginalnego zestawu danych. Dzięki metodzie ICA rozdzielono dane wielowymiarowe na oddzielne komponenty zakładając, że są one statystycznie niezależne. W porównaniu do PCA zastosowanie tej metody pozwala uzyskać informacje o cechach zawartych w niewielu pikselach obrazu, które w analizie PCA mogą zostać zamaskowane przez kanały zawierające duże ilości szumów. MNF pozwala na zidentyfikowanie szumów i oddzielenie ich od informacji obrazowej klasyfikując kolejne komponenty pod względem jakości sygnału. Opisane metody z powodzeniem zastosowano do uczytnienia zniszczonych dokumentów pochodzących z Żydowskiego Instytutu Historycznego w Warszawie (Rysunek 1).

RYSUNEK 1: PRZYKŁAD DOKUMENTU PODDANEGO ANALIZIE HIPERSPEKTRALNEJ, MAJĄCEJ NA CELU UCZYTNIE NIE TEKSTU. A) WYCINEK DOKUMENTU PRZED ANALIZĄ; B) WYNIK ANALIZY Z WYKORZYSTANIEM METODY PCA (MACIERZ KORELACJI), WYRAŻNE ODTWORZENIE WYMYTEGO TEKSTU; C) WYNIK ANALIZY METODĄ PCA (MACIERZ KOWARIANCJI); D) WYNIK ANALIZY METODĄ ICA; RÓWNIEŻ DOBRA SEPARACJA LINII ATRAMENTOWYCH; E) OBRAZ PO ANALIZIE METODĄ MNF.

SESJA PLAKATOWA



Składamy podziękowania Pani Wioletcie Bachur z Żydowskiego Instytutu Historycznego im. Emanuela Ringelbluma w Warszawie za zgodę na wykorzystanie powyższego dokumentu.

Ocena przydatności metody FTIR w identyfikacji spoiw zabytkowych malowideł ściennych

Zofia Kaszowska *, Michał Płotek

Akademia Sztuk Pięknych im. J. Matejki w Krakowie,

Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki

*zekaszow@cyfronet.pl

Powszechnie wiadomo, że spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni to technika analityczna predysponowana do badań związków organicznych. Od lat zajmuje ugruntowaną pozycję w identyfikacji spoiw zabytkowych malowideł, chociaż badania w tym obszarze narażone są na pewne komplikacje. W próbkce proszkowej pobranej z warstwy malarskiej koncentracja względna składników organicznych może być tak niska, że w widmie IR odzwierciedlenie znajdują jedynie sygnały reprezentujące materiały nieorganiczne. O tym problemie pisała już blisko 50 lat temu badaczka z Amsterdamu, Emilia Helena van't Hul-Ehrnreich [1], informując że w zaprawie kredowo-klejowej łatwo identyfikowała kredę, natomiast nie identyfikowała kleju. Zatem, czy możliwe jest wykrycie spoiwa organicznego w próbkach malowideł ściennych obfitujących w węglan wapnia? Dodatkowa trudność wynika z obecności substancji wtórnych powstałych w procesie naturalnego starzenia warstwy, wzajemnego oddziaływania jej składników bądź pod wpływem czynników zewnętrznych. Opisuje się występowanie między innymi szczawianów wapnia, których pasma absorpcji mogą przysłaniać pasma interesującej nas substancji białkowej [2].

Przeprowadzone przez nas wstępne badania próbek proszkowych malowideł ściennych z kilku różnych obiektów zabytkowych z obszaru Dolnego Śląska*, powstałych w różnych okresach, ujawniły wzmiankowane powyżej problemy. Ponieważ malowidła te nigdy nie były konserwowane i dawały niepowtarzalną okazję określenia ich rzeczywistej techniki, postanowiliśmy poszukać sposobu przezwyciężenia zaistniałych problemów. Nawiązując do eksperymentu przeprowadzonego przez grupę badaczy hiszpańskich [3], wykorzystaliśmy metodę podwójnej ekstrakcji. Przed przystąpieniem do właściwych badań analizowaliśmy próbki odniesienia pochodzące z malowideł o znanym składzie spoiwa i technice wykonania.

*Badania przeprowadzono w ramach projektu 2013/11/B/HS2/02991: *Wpływ polimerów na stan zachowania malowideł ściennych w Polsce oraz możliwość ich usuwania przy zastosowaniu nanoemulsji* finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

[1] – E. H. Van't Hul-Ehrnreich, *Infrared Microspectroscopy for the Analysis of Old Painting Materials*, „Studies in Conservation” 15, 1970, s. 175–182.

[2] – T. Rosado, M. Gil, J. Mirão, A. Candeias, A. T. Caldeira, Oxalate biofilm formation in mural paintings due to microorganisms. A comprehensive study, “International Biodeterioration & Biodegradation” 85, 2013, s. 1–7.

[3] – A. Sarmiento, M. Pérez-Alonso, M. Olivares, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, L. A. Fernández, J. M. Madariaga, *Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis*, “Anal. Bioanal. Chem.” 399, 2011, s. 3601–3611.

Optyczna Koherencyjna Tomografia (OCT) – narzędzie do badania wpływu zmiennych warunków klimatycznych na płóciennopodobne malarskie – plakat

Teresa Łekawa-Wysłouch

Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej,

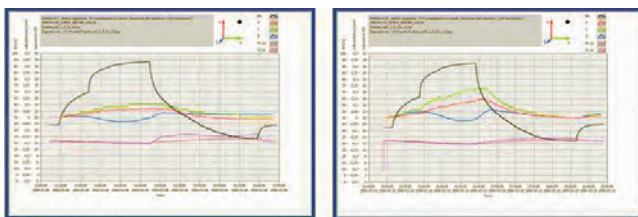
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika

w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87–100 Toruń,

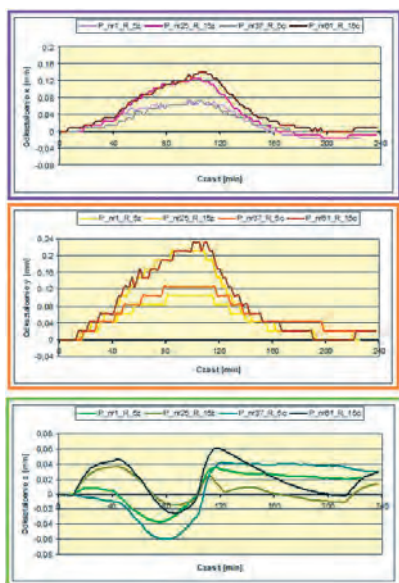
Teresa.Lekawa-Wyslouch@umk.pl

Dzięki podstawowemu zastosowaniu tomografii optycznej OCT (Optical Coherence Tomography) – nowoczesnej, nieniszczącej metody badawczej – możliwe jest obrazowanie stratygrafii obiektów o zupełnej lub częściowej przezroczystości. Innym, specyficznym zastosowaniem techniki OCT jest wykorzystanie jej jako bezkontaktowego narzędzia profilometrycznego. W takim przypadku nie jest wymagana nawet nieznaczna przejrzystość warstw badanego obiektu, co pozwala na uzyskanie informacji o kształtach powierzchni z mikrometrową dokładnością. OCT znalazło dzięki temu zastosowanie m.in. do monitorowania reakcji malowideł na podobrazu płóciennym – tj. do śledzenia zjawisk takich jak: kurczenie, rozprężanie, pękanie, pęcznienie materiałów, będące skutkiem zmian warunków klimatycznych w otoczeniu obrazu. To z kolei umożliwia dokonanie oceny efektów oddziaływania wahań wilgotności na obrazy na płótnie w ich środowisku.

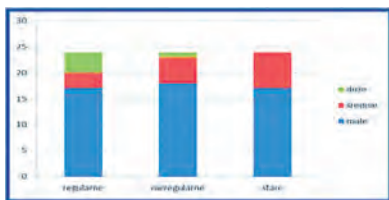
Zaprezentowane badania realizowano we współpracy z Instytutem Fizyki UMK w Toruniu, gdzie zaprojektowano i wykonano instrument OCT do konserwatorskich zastosowań. Badania przeprowadzono na grupie modeli obrazów sztalugowych zróżnicowanych pod względem budowy technicznej w obrębie najbardziej higroskopijnych elementów, takich jak: płóciennopodłoże, przeklejenie płótna, a także dodatkowe spoiwo konsolidujące imitujące ingerencje konserwatorskie. Podczas trwających kilka godzin cykli nawilżania i przesuszania – których przebieg oparto o wyniki badań klimatycznych w budowlach sakralnych i muzealnych – obiekt badawczy, naprężony do ściśle określonego, stałego poziomu na metalowych krosnach zaopatrzonych w tensometrię, umieszczany był w szczelnej komorze klimatycznej, gdzie śledzono jego wszelkie, nawet nieznaczne ruchy. W czasie rzeczywistym wykrywane i rejestrowane było położenie punktu wyznaczonego na powierzchni każdej próbki oraz jego przesunięcie w trzech kierunkach jednocześnie (X, Y, Z) – a więc nie tylko na płaszczyźnie, ale w przestrzeni – z rozdzielczością kilku mikrometrów. Dodatkowo monitorowano zmiany wartości naprężeń płótna w obu kierunkach – osnowy i wątku. Wyniki dowodzą, że metoda OCT, mimo że nie jest to jej podstawowe zastosowanie, jest przydatna do monitorowania reakcji obrazów na zmiany warunków klimatycznych, a przy tym sprawdza się jako narzędzie profilometryczne. Uzyskane wyniki badań wyraźnie ukazują zależności między budową techniczną a sposobem reagowania obrazów na zmiany klimatyczne.



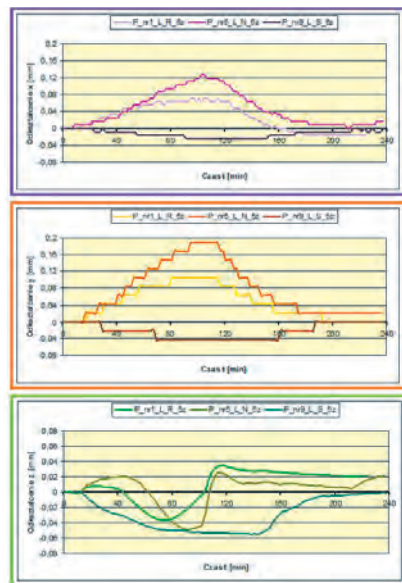
RYS. 1. PRZYKŁADOWE ZESTAWIENIE WYKRESÓW DLA DRUGIEGO CYKLU NAWILŻANIA MODELI NA PŁÓTNIE REGULARNYM PRZEKLEJONYM ŻELATYNĄ TECHNICZNĄ W RÓŻNYCH STĘŻENIACH I POSTACIACH KLEJU: PO LEWEJ 5% PRZEKLEJENIE NA ZIMNO, PO PRAWĘ 15% APLIKOWANA NA CIEPŁO I NIE KONSOLIDOWANYCH DODATKOWO INNYM SPOIWEM



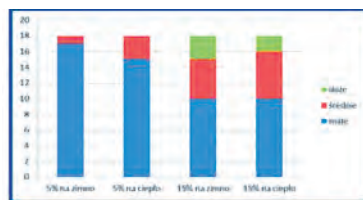
RYS. 2. PRZYKŁADOWE ZESTAWIENIE WYKRESÓW UKAZUJĄCYCH ODKSZTAŁCENIA MODELI W KIERUNKACH X, Y I Z. CYKL NAWILŻANIA, JEDEN TYP REGULARNEGO PŁÓTNIA, ZRÓŻNICOWANE PRZEKLEJENIA: ŻELATYNA TECHNICZNA W RÓŻNYCH STĘŻENIACH, APLIKOWANA NA ZIMNO LUB NA CIEPŁO: 5% NA ZIMNO (NR 1), 15% NA ZIMNO (NR 25), 5% NA CIEPŁO (NR 37), 15% NA CIEPŁO (NR 61)



RYS. 4. PRZYKŁAD STATYSTYCZNEGO OPRACOWANIA WYNIKÓW BADAŃ W OPARCIU O SORTOWANIE DANYCH WEDŁUG MALEJĄCEJ WARTOŚCI TRANSLACJI (PRZESUNIĘCIA BADAŁEGO PUNKTU W PRZESTRZENI) DLA ZAKRESU 45,0–23,0% RH W II FAZIE (WILGOTNOŚĆ ROSNĄCA) – MODELE O ZRÓŻNICOWANYM PODOBRZĄZU PŁÓCIENNYM



RYS. 3. PRZYKŁADOWE ZESTAWIENIE WYKRESÓW UKAZUJĄCYCH ODKSZTAŁCENIA MODELI W KIERUNKACH X, Y I Z. CYKL NAWILŻANIA, JEDEN RODZAJ PRZEKLEJENIA PŁÓTNIA – 5% ŻELATYNA TECHNICZNA NA ZIMNO – ZRÓŻNICOWANE PŁÓTNIA: REGULARNE (NR 1), NIEREGULARNE (NR 5) I STARE (NR 9)



RYS. 5. PRZYKŁAD STATYSTYCZNEGO OPRACOWANIA WYNIKÓW BADAŃ W OPARCIU O SORTOWANIE DANYCH WEDŁUG MALEJĄCEJ WARTOŚCI TRANSLACJI (PRZESUNIĘCIA BADAŁEGO PUNKTU W PRZESTRZENI) DLA ZAKRESU 45,0–23,0% RH W II FAZIE (WILGOTNOŚĆ ROSNĄCA) – MODELE O ZRÓŻNICOWANYM PRZEKLEJENIU

Analiza chemiczna w ochronie zabytków – dydaktyka na UJ

Tomasz Łojewski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,

ul. Ingardena 3, 30–060 Kraków

lojewski@chemia.uj.edu.pl

W ostatnich latach na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego uruchomiono nowe programy kształcenia umożliwiające zapoznanie się studentów z problematyką wykorzystania analizy chemicznej w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki. Jeden z cykli dydaktycznych kierowany jest do studentów studiów chemicznych, drugi do konserwatorów, archeologów lub opiekunów kolekcji pracujących w zawodzie.

Panel specjalizacyjny *Chemia sądowa i konserwatorska* to zestaw zajęć oferowany na kierunku *Chemia* studentom II stopnia studiów. Zestawienie chemii sądowej z konserwatorską wydawać się może zaskakujące. Przy bliższym przyjrzeniu się technikom analitycznym wykorzystywanym w obu tych dziedzinach oraz charakterowi badanych obiektów i wymaganiom, aby badania były nieniszczące, połączenie to okazuje się być naturalne. W ramach kursu studenci uczestniczą w wykładach oraz ćwiczeniach prezentujących zastosowanie metod i technik analitycznych w badaniach konserwatorskich, zapoznają się także z tematyką degradacji i konserwacji obiektów zabytkowych. Program realizowany na Wydziale Chemii uzupełniają wykłady do wyboru prowadzone w Instytucie Historii Sztuki oraz Instytucie Archeologii UJ. W bieżącym roku akademickim pierwsza grupa absolwentów tej specjalizacji obroni prace magisterskie związane tematycznie z chemią konserwatorską.

W toku edukacji konserwatorskiej, prowadzonej najczęściej na uczelniach artystycznych, przedmioty ścisłe nie należą zwykle do priorytetowych. Nawiązując współpracę ze środowiskiem naukowym konserwatorzy mogą uzyskać współcześnie w Polsce dostęp do znakomicie wyposażonych laboratoriów. Jedną z barier, która ogranicza taką współpracę są niedostatki wiedzy z zakresu podstaw analizy instrumentalnej – konserwatorom trudno często określić, jakie informacje o obiekcie można uzyskać w sposób nieinwazyjny lub przy minimalnej interwencji, po jaką technikę najlepiej sięgnąć w danym przypadku i gdzie jest ona dostępna. Dwusemestralne studia podyplomowe *Nowoczesne techniki analityczne w konserwacji obiektów zabytkowych* (www.chemia-konserwatorska.pl), to próba zapoznania osób mającym codzienny kontakt z obiektami muzealnymi z jak najszerszym spektrum współcześnie dostępnych metod badawczych. Studia cieszą się sporym zainteresowaniem środowiska, spośród około 100 słuchaczy, którzy do tej pory je podjęli, najwięcej osób rekrutuje się z instytucji kultury, takich jak muzea, biblioteki i archiwa. Istotną część studentów stanowią archeolodzy a także osoby o wykształceniu ścisłym, uzupełniające wiedzę z zakresu analizy instrumentalnej i realizujące lub planujące prowadzić badania w tej dziedzinie.

Mikrofedometr – nowe urządzenie do badania światłotrwałości dzieł sztuki

Tomasz Łojewski^{*1}, Andrzej Ostruszka²

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

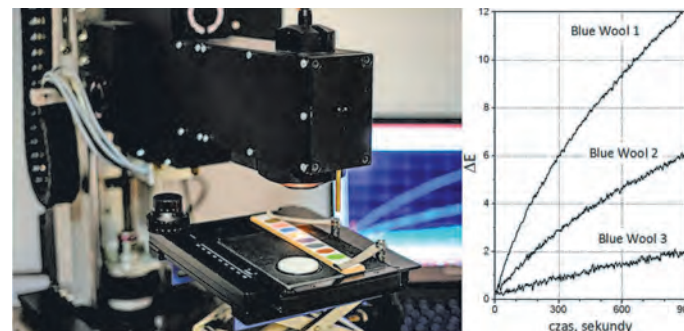
Instytut Fotonowy Sp. z o.o., ul. Towarowa 9/8, 31-403 Kraków

* lojewski@chemia.uj.edu.pl

Dobranie właściwych warunków ekspozycji obiektu muzealnego czy dzieła sztuki wymaga znalezienia kompromisu pomiędzy bezpieczeństwem obiektu, a komfortem widza. Jednym z najważniejszych czynników, wpływającym na oba wymienione aspekty jest światło, niezbędne dla odbioru dzieła, ale potencjalnie niszczące dla jego materialnych składników. Określenie zmian jakim ulega obiekt pod wpływem światła wymaga przeprowadzenia testów starzeniowych, które ze swej natury mają charakter niszczący. Rozwiązaniem, które od 15 lat zdobywa akceptację środowiska muzealnego, jest technika opracowana przez P. Whitmora, polegająca na punktowym starzeniu obiektu, z jednoczesnym spektroskopowym monitorowaniem zachodzących zmian. Do niedawna wykonywanie takich testów wymagało samodzielnej konstrukcji aparatury, co istotnie ograniczało upowszechnienie metody.

Przedstawiane tu pierwsze kompletne urządzenie do starzenia światłem w mikroskali – **MIKROFEDOMETR** – został przez autorów zaprojektowany z myślą o potrzebach środowiska konserwatorskiego. Wyposażono go w lampę ksenonową (standardowe źródło światła stosowane w badaniach światłotrwałości) stabilizowaną optycznie, co pozwala wyeliminować efekt dryftu mocy wiązki światła. Średnica plamki światła na obiekcie wynosi 0,6 mm i ślad po przeprowadzonym teście na materiałach takich jak papier i tkanina jest trudno zauważalny, nawet przy dużych wartościach zmiany barwy. Rejestrowane w trakcie pomiaru widmo odbiciowe jest przeliczane *on-the-fly* na parametry barwy w modelu CIE L*a*b*, wyliczana jest różnica barwy (ΔE) pomiędzy stanem początkowym i aktualnym, w oknie pomiarowym zestawiane są bieżące wyniki z krzywymi zmiany barwy dla wzorców *Blue Wool*. Użytkownik określa moment zakończenia pomiaru alternatywnie poprzez podanie czasu eksperymentu, dawki światła (foto- lub radiometrycznej) lub wartości ΔE . Ta ostatnia opcja umożliwia automatyczne przerwanie testu starzeniowego, zanim punkt pomiarowy odbarwi się w stopniu dostrzegalnym ludzkim okiem. Czas pomiaru wynosi od 5 do 15 minut, podczas gdy czasy starzenia określone normami odpowiednimi dla klas materiałów będących w obszarze zainteresowania muzeów (np. papier, farby, tkaniny, wydruki fotograficzne) wynoszą od 24h do 12 tygodni. Jak pokazano na Rys. 1 zmiana barwy dla wzorca numer 1 po 15 minutach testu wynosi 12 jednostek, a zmierzona światłotrwałość serii wzorców spada dwukrotnie, przy przejściu od BW3 do BW2 i BW1.

Użytkownik mikrofedometru ma możliwość rejestracji serii widm (200–1100 nm), które mogą posłużyć do pogłębionej analizy zmian badanego obiektu (np. badania kinetyczne, analiza ilości barwników). Wyposażenie aparatu w opcjonalną hermetyczną kasę z przyłączami gazowymi pozwala na wykonywanie testów starzeniowych w kontrolowanym środowisku (przykładowo – wpływ stężenia tlenu, gazów kwaśnych lub zmian wilgotności powietrza na światłotrwałość).



RYS. 1. MIKROFEDOMETR ORAZ KRZYWE ZMIAN BARWY (ΔE) DLA SERII WZORCÓW BLUE WOOL.

Badania farb do punktowania ceramiki metodą „na zimno”

dr hab. Michał Matuszczyk

prof. ASP we Wrocławiu

Akademia Sztuk Pięknych im. Eugeniusza Gepperta we Wrocławiu

e-mail: mi.mat@wp.pl

W ramach prezentacji posterowej, przedstawione zostaną wyniki badań porównawczych farb wykorzystywanych m.in. do punktowania ceramiki metodą „na zimno” po starzeniu w komorze klimatycznej ze zmienną temperaturą i wilgotnością oraz w komorze klimatycznej z lampą ksenonową (Suntest XLS+ firmy Atlas, Niemcy). Wyniki badań opracowano za pomocą aparatury pomiarowej: połyskomierza (Novo-Gloss Trio 20/60/85°, Anglia) i kolorymetru (Mini Scan XE Plus firmy Hunter Lab, USA).

Do badań wybrano 21 zestawów farb po 10 kolorów, głównie na bazie żywic akrylowych, łatwo dostępnych na rynku polskim. Dziewięć zestawów jest polecanych przez producentów do malowania szkła (zestawy 1–9), kolejne dziewięć zestawów do malowania ceramiki (zestawy 10–18), a trzy zestawy farb zbadano dodatkowo (zestawy 19–21).

Wyniki badań starzeniowych przyczyniły się do wyboru najodpowiedniejszych farb do wykonania punktowań kominka ceramicznego z rezydencji Hermanna Fränkla metodą „na zimno” w Prudniku. Farby te będą pomocne nie tylko dla konserwatorów–restauratorów dzieł sztuki, ale także innych osób, dla których trwałość materiałów malarskich ma kluczowe znaczenie w pracach artystycznych.

Do badań użyto:

Produkty gotowe:

DECOR GLAS VETRO VITRAIL MARABU TRANSPARENT, NIEMCY

WINDOW ART NERCHAU, NIEMCY

AKWAGLAS, POLSKA

GLASS STAIN PALMER, USA

VITRAIL LEFRANC&BOURGEOIS, FRANCJA

IDEA VETRO, MAIMERI, WŁOCHY

COLORINK SUPER GLASS STAMPERIA BY BOX, USA/WŁOCHY

VETRO COLOR, FERRARIO, WŁOCHY

DECORFIN GLASS TRANSPARENT COLOUR, TALENS, HOLANDIA

45

DECORFIN UNIVERSAL GLOSS TALENS, HOLANDIA
RUBENS DEKORACRYL ECONOMY NERCHAU, NIEMCY
HERITAGE ARTISTIC ACRYL, RPA
LEFRANC& BOURGEOIS, FRANCJA
PEBEO CERAMIC BRILLANT GLOSSY, FRANCJA
IDEA CERAMICA MAIMERI, WŁOCHY
ACRYLIC COLOR MARIE, CHINY
DECOR LACK ACRYL MARABU, NIEMCY
ALLEGRO STAMPERIA BY BOX, USA/WŁOCHY

Zestawy dodatkowe:

REMBRANDT TALENS AKRYLIC, HOLANDIA
VARNISH GLOSSY GOLDEN, USA (W DYSPEKSIJ WODNEJ) + SUCHE PIGMENTY, KREMER, NIEMCY
10% ROZTW. PARALOIDU B-72 (ROHM&HAAS, USA) W METHYL PROXITOLU+ SUCHE PIGMENTY, KREMER, NIEMCY

Budowa wewnętrzna rzeźby Marii z grupy Ukrzyżowania z kościoła pw. św. Jadwigi Śląskiej w Gryfowie Śląskim

Anna Mikołajska^{1*}, Agnieszka Kosakowska²

1) Wydział Konserwacji i restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie

2) Consiste s.c. Agnieszka Kosakowska, Ewa Zielińska

*amikolajska@asp.krakow.pl

Rzeźba Marii, o wymiarach: 146 cm x 40 cm, wykonana jest z drewna twardego, prawdopodobnie iglastego, nie jest drażona. Należy obecnie do grupy Ukrzyżowania z nawy południowej kościoła pw. św. Jadwigi Śląskiej w Gryfowie Śląskim, jednak prawdopodobnie nie jest to jej pierwotne pochodzenie. Pozostałe rzeźby z Grupy – Krucyfiks i św. Jan – datowane są na XVII lub XVIII wiek, natomiast figura Marii posiada widoczne cechy rzeźby gotyckiej.

Rzeźba Marii była wielokrotnie przekształcana pod względem formy i estetyki. Wykonanie zdjęć rentgenowskich rzeźby pozwoliło na potwierdzenie istnienia przekształceń formy i sprecyzowało ich zasięg. Dzięki rentgenogramom oraz przekrojom poprzecznym wykonanym przy pomocy dwuźródłowej tomografii komputerowej dostrzeżono też pozostałości wcześniejszych zapraw i warstw malarskich ukrytych pod grubymi warstwami przemalowań, a także metalowy pręt tkwiący wewnątrz rzeźby.

Radiografię cyfrową wykonano w Zakładzie Fizyki Stosowanej Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, przy użyciu aparatu ORANGE 1040 wraz z systemem pośredniego ucyfrowienia Carestream Vita LE. Natomiast dwuźródłową tomografię komputerową wykonano w Zakładzie Radiologii i Diagnostyki Obrazowej Krakowskiego Szpitala Specjalistycznego im. Jana Pawła II.

¹ E. Borelli, *Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials*. Arc Laboratory Handbook. Salts, ICCROM, 1999 Rzym s. 3

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do analizy wybranych rekonstrukcji czerwonych laków organicznych

Patrycja Mindykowska, Justyna Olszewska-Świetlik, Jadwiga W. Łukaszewicz, Wiesława Topolska
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Wydział Sztuk Pięknych Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Sienkiewicza 30/32, 87-100 Toruń
patrycja.mindykowska@o2.pl

Identyfikacja rodzaju dawnych laków organicznych stosowanych w malarstwie jest istotnym zagadnieniem badawczym. Na przestrzeni wieków istniała duża różnorodność metod i sposobów otrzymywania laków stosowanych do celów artystycznych. W celu uzupełnienia wzorców niezbędnych do precyzyjnej analizy rodzaju laków wykonano rekonstrukcje technologiczną wybranych czerwonych barwników organicznych takich jak: marzanna barwierska (*Rubia tinctorum* L.), czerwone drewno brazylijskie (*Caesalpinia crista* L.) oraz koszenila amerykańska (*Dactylopius coccus* Costa). Doświadczenia wykonano na podstawie szeregu historycznych receptur odnalezionych w źródłach pisanych od XV do XVII wieku. Zwracano uwagę na materiał i sposób otrzymania laków. Wybrane laki poddano badaniom w spektroskopii w podczerwieni (FTIR) w celu sprawdzenia wpływu sposobu ich otrzymywania na uzyskane wyniki. Analizy dotyczyły sześciu próbek czerwonych laków organicznych, wykonanych z marzanny barwierskiej.

Mieczysław Szymański – analiza dzieła współczesnego artysty

Anna Nowicka
Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie
ananow@wp.pl

Mieczysław Szymański (1903–1990) swoją karierę artystyczną rozpoczął jako projektant tkanin. W latach 1949–1974 był ściśle związany z Akademią Sztuk Pięknych w Warszawie, gdzie prowadził Pracownię Tkaniny na Wydziale Malarstwa. Jako dojrzały artysta bardzo zainteresował się malarstwem, czego owocem stały się liczne prace wykonane w różnych technikach – akwarelowej, gwaszu, olejnej oraz mieszanych. Po wystawie zorganizowanej na ASP w 1988 roku ponad 650 prac artysta podarował Muzeum Akademii Sztuk Pięknych. Zdecydowana większość tych prac to kompozycje malarskie na papierze. Kilka z nich stało się obiektami badań naukowych prowadzonych w ramach projektu zatytułowanego Badania nad zastosowaniem preparatu Bookkeeper do odkwaszania malarstwa olejnego na papierze, finansowanego

² P. Błatny, F. Kvasnička, *Application of capillary isotachopheresis and capillary zone electrophoresis to the determination of inorganic ions in food and feed samples*, J. Chromatogr. A 834 (1999) 419–431

³ D. Kaniansky, M. Masár, J. Marák, R. Bodor, *Capillary electrophoresis of inorganic anions*, J. Chromatogr. A 834 (1999) 133–178

przez Narodowe Centrum Nauki w Krakowie (DEC– 2011/01/N/HS2/02308). Obrazy poddano kompleksowej konserwacji, ale zanim to nastąpiło przebadano papier, na którym namalowano obrazy, spoiwo farb i pigmenty. Dokładne rozpoznanie warsztatu nieżyjącego już artysty warunkowało bezpieczne przeprowadzenie działań konserwatorskich, w tym podjęcie decyzji o odkwaszaniu celulozowego podłoża. W badaniach wykorzystano m.in. takie metody jak: SEM-EDS, XRD, FTIR, GCMS.

Zastosowanie elektroforezy kapilarnej w badaniach soli rozpuszczalnych w wodzie

Wioleta Oberta*, Jadwiga W. Łukaszewicz

Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Sienkiewicza 30/32, 87–100 Toruń, Polska

*woberta@umk.pl

Kamienne zabytki narażone są na działanie wielu szkodliwych czynników będących przyczyną ich systematycznego niszczenia. Szczególną rolę w tym procesie odgrywają sole rozpuszczalne w wodzie. Na podstawie wieloletnich badań ustalono¹, że w zabytkach kamiennych najczęściej spotykanymi solami są: siarczany, chlorki, azotany, fosforany sodu, potasu, amonu, magnezu, wapnia itp. Oprócz składu ilościowego soli na szybkość i mechanizm niszczenia zabytków oraz możliwość efektywnego odsalania wyraźny wpływ wywiera ich skład jakościowy. Stąd istotnym staje się rozwój metod analizy zarówno ilościowej, jak i jakościowej. Dotychczas stosowane metody oznaczania stopnia zasolenia kamiennych zabytków oparte są na analizie ekstraktów soli rozpuszczalnych w wodzie. Do najczęściej stosowanych metod analizy ilościowej należą: metoda wagowa, konduktometryczna. Metoda wagowa jest stosunkowo dokładna i prosta w wykonaniu, ale czasochłonna i wymaga większej ilości ekstraktu, tj. ok. 50cm³ ekstraktu otrzymanego ze 100cm³ wody i 1–5g próbki. Podobnie jest w przypadku metody konduktometrycznej, w której przy takim samym stosunku ilości wody do próbki używa się od 15 do 20cm³ ekstraktu. Analiza ilościowa w obu przypadkach musi zostać uzupełniona analizą jakościową, którą prowadzi się metodą mikrokrystaloskopową lub kolorymetryczną z wykorzystaniem komercyjnych testów. Techniki separacyjne takie jak: chromatografia jonowa czy elektroforeza kapilarna umożliwiają równoczesną analizę ilościową i jakościową poszczególnych jonów w badanych ekstraktach. Ponadto metody te wymagają niewielkiej ilości ekstraktu (ok. 1cm³), a są przy tym bardzo dokładne. Daje to przewagę technik separacyjnych nad metodami: wagową i konduktometryczną.

Celem niniejszej pracy było określenie przydatności metody elektroforezy kapilarnej w badaniach stopnia zasolenia zabytków kamiennych. W pracy wykorzystano dwie jej techniki: Izotachoforezę Kapilarną (ITP) oraz Strefową Elektroforezę Kapilarną (CZE). Techniki elektroforetyczne umożliwiają analizę jakościową i ilościową cząstek jonotwórczych i polegają na rozdziale jonów, w których istotą separacji są różnice w ich prędkościach migracji w stałym polu elektrycznym. Wyniki analiz uzyskane metodą elektroforetyczną porównano z wynikami uzyskanymi metodą konduktometryczną, oraz testami kolorymetrycznymi.

Przedmiotem badań były próbki cegieł oraz naturalnych kamieni: piakowca i wpienia, które zasalano wybranymi solami rozpuszczanymi w wodzie (R1 – NaCl) oraz mieszaninami (R2 – NaF + Na₃PO₄ + KNO₃ + Na₂SO₄ + NaCl).

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki pomiarowe:

– metodą ITP oznaczono zawartość kationów, stosując jako elektrolit wiodący (LE) 7,5mM kwas siarkowy (VI), a jako elektrolit terminujący (TE) 10mM cytrynian litu; użyto kolumn: przedseparacyjnej i analitycznej o długościach ok. 20 cm; analizę prowadzono przy natężeniach prądu: 300, 250, 85 oraz 50μA,² – w analizach anionów zastosowano metodę CZE wykorzystując bufor bazowy (BGE) o składzie: 7 mM kwas bursztynowy + bistrispropan (BTP) + 0,1% hydroksyetylometyloceluloza (MHEC) + 7,5% poli (winylopirolidon) PVP; wykorzystano kolumnę analityczną o długości 18cm; analizę prowadzono przy natężeniu prądu 40μA.³

Uzyskane wyniki analiz wskazują na pewną korelację metod konduktometrycznej i elektroforetycznej. Elektroforeza kapilarna pozwoliła na oszacowanie składu soli zarówno ilościowego, jak jakościowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że techniki elektroforetyczne mogą być przydatne w oznaczaniu składu soli obecnych w próbkach materiałów kamiennych.

Analiza wczesnośredniowiecznych denarów krzyżowych – pochodzenie i chronologia

Ewa Pańczyk^{1*}, Lech Waliś¹, Joachim Kierzek¹, Jakub Dudek¹, Bożena Sartowska¹, Maciej Widawski², Władysław Weker²

1) Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

2) Państwowe Muzeum Archeologiczne, Warszawa

*e.panczyk@ichtj.waw.pl

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie ustaleń dotyczących historii średniowiecznego pieniądza w Europie Środkowej. Badaniami objęto tzw. denary krzyżowe – wczesnośredniowieczne monety srebrne bite od 2. połowy X w. do końca XI w., stanowiące ważną część kulturowej spuścizny z początków naszej państwowości oraz czasów wielonarodowej Rzeczypospolitej. Dążono do pozyskania informacji o źródłach pochodzenia surowców oraz o stosowanej w przeszłości technologii ich wytwarzania.

Przebadano monety z 19 stanowisk, głównie z Mazowsza i Wielkopolski, w tym z 16 skarbów z następujących miejscowości: Grójec, Zbiersk, Wodzierady, Górki, Dzierżążnia, Wodzin Prywatny, Brzozowo Nowe, Naruszewo, Zalesie, Obra Nowa, Zakrzew, Dobrzec, Jastrzębniki, Słuszków, Łosień. Zbadano również zabytki z kilku znalezisk luźnych ze stanowisk Kalisz–Stare Miasto, Cieszyków, Szadek.

Badaniami objęto reprezentatywne próbki monet różnych typów, ze szczególnym uwzględnieniem typu VI, w obrębie którego stwierdzano emisje polskie.

Jako materiał porównawczy przebadano srebro niemonetarne w postaci tzw. placków, kilka dirhemów arabskich, popularne monety saskie – tzw. denary Ottona i Adelajdy, denar węgierski, dwie monety czeskie oraz monety polskie Sieciecha i Bolesława Śmiałego bite w Polsce jednocześnie z najmłodszymi typami krzyżówek. W sumie przebadano 232 obiekty.

W celu ustalenia źródeł kruszców badaniami objęto rudy pochodzące ze złóż cynku i ołowiu z obszaru śląsko – krakowskiego, z rejonu Gór Świętokrzyskich, Gór Harzu (Rammelsberg), Wschodnich Rudaw (Freiberg, Halsbrücke), z Czech (Kutna Hora), Słowacji (Koszyce, Bańska Szczawnica) oraz Serbii, Kosowa i Bułgarii.

Skład pierwiastkowy monet oznaczono stosując następujące nieinwazyjne metody analityczne: XRF (rentgenowska analiza fluorescencyjna), PGAA (analiza aktywacyjna z natychmiastową emisją kwantu gamma) i PIXE (spektralna analiza rentgenowska ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi), natomiast w przypadku rud zastosowano INAA (instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna). Wykonano również szereg badań metalograficznych metodą SEM–EDS. Stosunki izotopowe ołowiu dla monet i rud oznaczano metodą LA–ICP–MS.

Dla określenia stopnia podobieństwa badanych obiektów wykonano wieloparametrową analizę skupień i analizę składników głównych stosując program STATISTICA firmy StatSoft.

O karnacji malowaniu

Sylwia Pawełkowicz^{1*}

1) Laboratorium Konserwacji

*s.pawelkowicz@labko.pl

Nowoczesne techniki analityczne pozwalają na wnikliwe studium techniki i technologii wykonania dzieł sztuki. Specyfika badań zabytków polega między innymi na tym, że ważne są najmniejsze dodatki w innych dziedzinach traktowane jako nic nieznaczące zanieczyszczenia. W przypadku archeometrii czy konserwacji, z uwagi na fakt, że badania przeprowadzane są na bardzo małych próbkach, trzeba uznać, że każdy składnik może mieć znaczenie.

Owiecznym problemem malarskim było oddanie koloru ludzkiej skóry. Liczne porady znaleźć można w traktach malarskich. Cenino Cenini w *Rzeczy o malarstwie* zaleca stosowanie pod partie karnacji podkładu z dodatkiem ziemi zielonej „dobrej do malowania twarzy”. Wraz z rozwojem techniki malarskiej wielowarstwowe rozwiązania ustąpiły miejsca malarstwu *alla prima* – ziemię zieloną zaczęto dodawać bezpośrednio do farby nakładanej jako kolor karnacji. Barwę różową ochładzano również niewielkimi dodatkami błękitów i czerni.

Na posterze przedstawione zostaną wybrane przykłady malowania karnacji w malarstwie sztalugowym, ściennym oraz rzeźbie polichromowanej na przestrzeni wieków (14/15.–19. w.) ze szczególnym uwzględnieniem dodatków błękitnych i zielonych. Wśród dyskutowanych pigmentów zostaną omówione błękity (ultramaryna i azuryt) oraz zielenie (ziemia zielona). Identyfikację pigmentów przeprowadzono za pomocą mikroskopii optycznej i elektronowej z detektorem EDS.



FOT. 1 FOTOGRAFIA PRZEKROJU POPRZECZNEGO PRÓBKII POBRANEJ Z KARNACJI DŁONI, Z WIDOCZNYM DODATKIEM ZIEMI ZIELENEJ W WARSTWIE PODKŁADU.

FOT. D. SZWORST–ŁUPINA

FOT. 2 CHRYSZTUS FRASOBLIWI, XVIII w. (?)

FOT. K. GŁOGOWSKA.



50

Zastosowanie technik mikro-dyfrakcyjnych (μ -XRPD) do identyfikacji materiałów malarskich

Alicja Rafalska–Łasocha^{1*}, Marta Grzesiak–Nowak¹, Marcin Koziół¹, Bożena Szmelter–Fausek², Justyna Olszewska–Świetlik², Wiesław Łasocha^{1, 3}

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

2) Zakład Technologii i Technik Malarskich, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Sienkiewicza 30/32, 87–100 Toruń

3) Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30–239 Kraków

*rafalska@chemia.uj.edu.pl

Techniki dyfrakcyjne wykorzystywane są do dokładnej identyfikacji krystalicznych substancji w wielu różnorodnych materiałach w zakresie badań archeometrycznych. Ich niewątpliwą zaletą jest jednoznaczne określenie, na podstawie istniejących obszernych baz danych dyfrakcyjnych, związków chemicznych zawartych w badanej próbce. Techniki te zastosowano do badań pigmentów i gruntów w wybranych obrazach Izaaka van den Blocke (przed 1589–po 1624), jednego z najważniejszych malarzy gdańskich epoki nowożytnej.

Van den Blocke wywodził się z flamandzkiej rodziny artystów i architektów z Mechelen. Był twórcą cyklu 25 obrazów dekorujących strop Wielkiej Sali Rady w gdańskim Ratuszu Głównego Miasta (obecnie Muzeum Historyczne Miasta Gdańska).

Badania μ -XRPD przeprowadzono dla trzech wybranych próbek pobranych z obrazów *Apoteoza Gdańska*, *Helwidiusz Priscus* i *Cesarz Wespazjan* oraz *Servilius Appius* (1608)⁴. Badaniom techniką μ -XRPD poddano również dwie próbki z polichromii dekorującej strop Sali Czerwonej. Pomiary wykonano w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD. Warunki pomiarów: promieniowanie CuK α , 40kV and 30 mA, monochromator grafitowy, detektor PIXCEL PSD. Pomiary prowadzono wykorzystując próbki zatopione w żywicy. Dzięki zastosowaniu kolimatora wiązka promieni X posiadała średnicę ok. 0.1 mm, co umożliwiała pomiary μ -XRPD. Celem dokładnego ustawienia wiązki na badanej warstwie malarskiej dyfraktometr dodatkowo wyposażony był również w mikroskop. Głównym celem pomiarów była identyfikacja materiałów malarskich oraz określenie technologii i techniki Izaaka van den Blocke i polichromii stropu z sali Czerwonej. Wyniki badań były pomocne w ustaleniu stanu zniszczeń i stopnia degradacji materiałów użytych do wykonania badanych dzieł.

⁴Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego pt. *Badania wybranych pigmentów nieorganicznych na przykładzie gdańskiego malarstwa ostatniej ćwierci XVI i pierwszej połowy XVII w.*, sfinansowanego z grantu Dziekana Wydziału Sztuk Pięknych UMK w Toruniu w roku 2014 (kierownik grantu: Bożena Szmelter–Fausek).

Zastosowanie nowoczesnych metod analitycznych w badaniach ceramiki neolitycznej

Angelina Rosiak^{1*}, Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Bernadeta Kufel-Diakowska², Waldemar Maniukiewicz¹, Elżbieta Szubiakiewicz¹

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

2) Instytut Archeologii, Uniwersytet Wrocławski, Koszarowa 3 bud. 28, 51-149 Wrocław

*angelina.rosiak@gmail.com

Współczesne badania archeologiczne opierają się na ścisłej współpracy naukowców wielu dziedzin. Chemiccy stosując różne metody analityczne, dostarczają historykom i archeologom ważnych informacji o przedmiotach historycznych i zabytkach archeologicznych, które były wykorzystywane w przeszłości. Dzięki tym badaniom możliwe jest dokładniejsze poznanie życia codziennego i zwyczajów naszych przodków. Zazwyczaj jednak archeolodzy w obawie o cenne znaleziska największą wagę przywiązują do nieinwazyjnych metod badawczych (np. opartych na promieniowaniu rentgenowskim lub podczerwonym). Mimo to, coraz częściej zauważają ich ograniczenia i sięgają po metody inwazyjne, godząc się z bezpowrotną stratą części badanego obiektu, za cenę nowych często przełomowych informacji. Dlatego też coraz większą rangę zyskują wśród archeologów badania z zastosowaniem metod chromatograficznych, pozwalające zbadać próbkę w całej objętości, a nie tylko powierzchniowo. Szczególnie ważne jest to w przypadku analiz pozostałości organicznych zachowanych w nieszkliwionej ceramice archeologicznej.

W pracy zostaną zaprezentowane wyniki badań 12 fragmentów neolitycznych naczyń ceramicznych, należących do zbiorów Muzeum Miasta Wrocławia, a pochodzących ze stanowisk archeologicznych zlokalizowanych na terenie Dolnego Śląska: Gniechowice, stan. 2; Skrzypnik, stan. 8; Stary Zamek, stan. 2a i Zarzyca, stan. 6. Kontekst znalezisk jest bardzo różnorodny. Wybrane naczynia zostały odkryte w rejonie obiektów mieszkalnych, jam gospodarczych i śmietnikowych oraz obiektów o charakterze rytualnym.

Wykorzystując chromatografię gazową łącznie ze spektrometrią mas oznaczono składy pozostałości organicznych zachowanych w ściankach naczyń. Obliczone stosunki kwasów tłuszczowych wskazują, że we wszystkich naczyniach z których pochodziły badane próbki przygotowywano głównie pożywienie roślinne. Jedynie w przypadku trzech próbek wykryto ślady po mięsie (prawdopodobnie pochodzącym od zwierząt przeżuwających). Powyższe wnioski potwierdza również obecność w części próbek związków organicznych charakterystycznych dla pokarmu roślinnego (tj. tokoferol, betulina). Wyniki analizy chromatograficznej zostały uzupełnione badaniami spektroskopowymi w podczerwieni. Na otrzymanych widmach odnotowano obecność pasm grup funkcyjnych charakterystycznych dla związków organicznych, w tym kwasów organicznych (m. in. grupy C-H, C=C, C=O, -OH).

Dzięki zastosowaniu dyfrakcji rentgenowskiej udało się określić skład mineralogiczny badanej ceramiki. Głównym składnikiem okazał się być kwarc, występujący najczęściej z domieszką muskowitu, mikroklinu/ortoklazu oraz albitu.

Tajemnice dwóch portretów – badania nad techniką Anton’a van Dyck’a

Autor: Anna Selerowicz^{1*} pod kierunkiem prof. Iwony Szmelter²

1) absolwentka Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki w Warszawie; obecnie pracownik Muzeum Łazienki Królewskie

2) Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Katedra Konserwacji i Restauracji Malarstwa Sztalugowego i Rzeźby Polichromowanej

*selerowicz.anna@gmail.com

Projekt prowadzony w ramach pracy magisterskiej w Katedrze Konserwacji i Restauracji Malarstwa Sztalugowego i Rzeźby Polichromowanej na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki w Warszawie obejmował analizę porównawczą dwóch portretów, których autorstwo przypisuje się Anton’owi van Dyck’owi. Badania zaowocowały ciekawym „odkryciem”.

Dwa obrazy datowane na I poł. XVII wieku: „Portret kobiety” oraz „Portret drugiej żony Sebastiana Leerse” pochodzą z kolekcji Muzeum Narodowego w Gdańsku. Przedstawiają one portrety kobiece w półpostaci w ujęciu *en trois quarts*. Kobiety ukazane są w strojach z epoki. Oba obrazy poddano licznym analizom: z zakresu historii sztuki, obserwacji wizualnej i fotografii oraz z wykorzystaniem innych technik nieinwazyjnych: promieniowania UV, IR, RTG; XRF, FTIR, skanu 3D oraz technik mikroniszcujących: GC-MS, badań mikrochemicznych i stratygrafii. Reflektografia w podczerwieni obu portretów wskazuje na brak widocznego rysunku przygotowawczego, zaś analiza kliszy rentgenowskich ukazała znaczące różnice w sposobie prowadzenia modelunku światłocieniowego obu portretów. Budowa warstw gruntu, również odmienna dla każdego z obrazów, pozwala na podjęcie próby określenia czasu powstania każdego z nich.

Badania na wspomnianych portretach dostarczyły niezwykle ciekawego odkrycia – wykonano je w technice mieszanej: olejnej i tempery kazeinowej; nietypowej dla artysty, który według dostępnej literatury wypracował swój niezwykle styl w oparciu o technikę olejną. Rezultaty skłaniają do podjęcia dalszych analiz i poszukiwań analogicznych przykładów zastosowania techniki użytej w opisanych obrazach.

Badania złotych figurek z Tell el-Farcha (Egipt)

Władysław Weker

Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie

Podczas prac wykopaliskowych prowadzonych przez polskich archeologów na stanowisku archeologicznym Tell el-Farcha we wschodniej Deltcie Nilu w Egipcie znaleziono m. in. 2 złote figury sprzed ponad 5 tys. lat. Badaniom poddano złotą folię którą pokryte były figurki. Wykorzystano w tym celu metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF) posługując się urządzeniem TRACER firmy Bruker. Wyniki pomiarów wykonanych w wielu miejscach wykazały, że do wykonania obu obiektów użyto złoto zawierające ok. 10% srebra. Kilka fragmentów folii zawiera ok. 12% srebra.

Tak duża zawartość srebra występuje w złocie wydobywanym w starożytnym w Egipcie na terenie Pustyni Arabskiej, jednak wysuniecie jakiegokolwiek hipotezy o pochodzeniu surowca z którego wykonano figurki poprzedzić musi badanie większej ilości zabytków złotych pochodzących z czasów gdy formowało się państwo egipskie.



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

aparatura | akcesoria | serwis

MS Spektrum

Spektrum nowych możliwości

**Agilent Technologies**
Authorized Distributor

**APPLIED SPECTRA**
A Laser Solutions Company

**PHOTRON** PTY. LTD.

**SGE** Analytical Science

SPEX
SamplePrep
Member SPEX CertiPrep Group

MS Spektrum

ul. Lubomira 4
04-002 Warszawa
www.msspektrum.pl
biuro@msspektrum.pl



Spektrometry ICP
Spektrofotometry UV-Vis
Spektrometry AAS
Spektrometry MP

 **Agilent Technologies**
Authorized Distributor

Systemy ablacji laserowej
Spektrometry LIBS wyposażone
w lasery femtosekundowe

 **APPLIED SPECTRA**
A Laser Solutions Company

Lampy katodowe HCL
Super Lampy
Zasilacze do super lamp
Lampy deuterowe

 **PHOTRON** PTY. LTD.

Spektrometry FTIR

 **Agilent Technologies**
Authorized Distributor

Wzorce
Modyfikatory matrycy
Certyfikowane materiały referencyjne
Młynki laboratoryjne
Praski laboratoryjne

 **SPEX**
SamplePrep

Ponadto oferujemy

Fotometry płomieniowe

Mineralizatory

Zmywarki laboratoryjne

Destylarki do ultraczystych kwasów

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



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



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

ul. Budziszynska 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

Nauczycieli chemii



Certyfikowane materiały odniesienia

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



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”.



Zespół Analizy Spektralnej KOMITET CHEMII ANALITYCZNEJ PAN

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.Baratkiewicz i E.Bulska
- › *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*;
red. W.Żywnicki, E.Bulska, J.Borkowska-Burnecka, E.Szmyd

ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW

KONFERENCJA XV

Warszawa

ORGANIZATORZY

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Zespół Analizy Spektralnej
Komitetu Chemii Analitycznej PAN
Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie
Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich.
Oddział Warszawa
Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ASP, 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/archeometriaj/

KOMITET NAUKOWY:

Prof. dr hab. Ewa Bulska
prof. ASP dr hab. Marzenna Ciechańska

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Przewodnicząca:
dr hab. Barbara Wagner

Vice- Przewodniczący:
Władysław Weker

Sekretarze:
Regina Dziklińska
Olga Syta
Luiza Kępa



