

**Analiza Chemiczna  
w  
Ochronie Zabytków  
VIII**

Warszawa 2008

**VIII konferencja**  
**Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków**

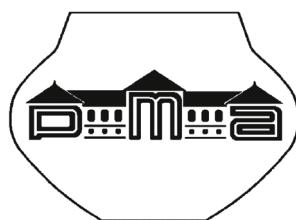
**KOMITET ORGANIZACYJNY:**



Wydział Chemii UW



Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej  
Komitetu Chemii Analitycznej PAN



Państwowe Muzeum Archeologiczne  
w Warszawie



Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich. Oddział Warszawa.

# Program AChOZ•2008

## czwartek, 11 XII 2008 • Wydział Chemiczny UW, ul. Pasteura 1

|                                    |   |                     |
|------------------------------------|---|---------------------|
| 16 <sup>50</sup> -17 <sup>00</sup> | rejestracja   |                     |
| 17 <sup>00</sup> -17 <sup>15</sup> | rozpoczęcie konferencji   | B. Wagner, E.Bulska |
| 17 <sup>15</sup> -18 <sup>00</sup> | <i>Zastosowanie mikro-wiązki jonowej i analizy stabilnych ciężkich izotopów w pracach konserwatorskich.</i> | Z. Stos-Gale        |
| 18 <sup>00</sup> -18 <sup>10</sup> | zakończenie sesji   |                     |
| od 18 <sup>10</sup>                | spotkanie uczestników konferencji   |                     |

## piątek, 12 XII 2008 • Państwowe Muzeum Archeologiczne, ul. Długa 52

10<sup>00</sup>-10<sup>05</sup> rozpoczęcie konferencji

10<sup>05</sup>-10<sup>10</sup> powitanie

### sesja I: Badania chemiczne w konserwacji obiektów zabytkowych

|                                    |  |  |
|------------------------------------|--|--|
| 10 <sup>10</sup> -10 <sup>35</sup> | <i>Zastosowanie instrumentalnych metod inżynierii materiałowej w konserwacji dzieł sztuki oraz w rekonstrukcji dawnych technologii.</i>                                  | A. Zymla                                 |
| 10 <sup>35</sup> -10 <sup>50</sup> | <i>Dramatyczne skutki zabiegów chemicznych na obiektach zabytkowych. Analiza chemiczna jako pomoc w doborze sposobu ich ratowania.</i>                                   | A. Szlasa Byczek, B. Orłowska, B. Wagner |
| 10 <sup>50</sup> -11 <sup>10</sup> | <i>Konserwatorzy i chemia – uwagi po pierwszym roku kształcenia w ramach studiów podyplomowych Nowoczesne techniki analityczne dla konserwacji obiektów zabytkowych.</i> | T. Łojewski                              |
| 11 <sup>10</sup> -11 <sup>30</sup> | <i>Analiza spektroskopowa i strukturalna efektów laserowego oczyszczania historycznego piaskowca.</i>  | I. Traczyńska, A. Iwulska                |
| 11 <sup>30</sup> -11 <sup>45</sup> | kawa   |  |

## **sesja II: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych**

|                                    |   |  |
|------------------------------------|---|--|
| 11 <sup>45</sup> -12 <sup>05</sup> | <i>Badania składu chemicznego szkła paciorek odkrytych na stanowiskach kultury Łużyckiej w Polsce południowo-zachodniej</i>   | T. Purowski                                |
| 12 <sup>05</sup> -12 <sup>20</sup> | <i>Analiza pierwiastkowa szkieł historycznych: możliwości i ograniczenia spektrometrii mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA ICP MS)</i> | A. Nowak, B. Wagner, E. Bulska             |
| 12 <sup>20</sup> -12 <sup>40</sup> | <i>Termowizyjne badania parametrów ekspozycji obiektów muzealnych</i>   | E. Greiner-Wronowa, A. Pusoska.            |
| 12 <sup>40</sup> -13 <sup>00</sup> | <i>Zastosowanie techniki tomografii optycznej (OCT) do badania malarstwa na przykładzie obrazów ludowych na płótnie i szkle</i>   | M. Iwanicka, L. Tymińska-Widmer, B. Rouba, |
| 13 <sup>00</sup> -13 <sup>20</sup> | <i>Zastosowanie fotoakustycznej spektroskopii w podczerwieni w badaniach obiektów zabytkowych.</i>  | J. Bagniuk, J. Łojewska                    |
| 13 <sup>20</sup> -14 <sup>15</sup> | obiad   |  |

## **sesja III: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych**

|                                    |   |   |
|------------------------------------|---|---|
| 14 <sup>15</sup> -14 <sup>35</sup> | <i>Techniki spektroskopowe - najnowocześniejszy klucz do zagadek ziemi i tajemnic malarskich</i>                            | B. Łydźba-Kopczyńska                      |
| 14 <sup>35</sup> -14 <sup>55</sup> | <i>Problem funkcji domieszek nietypowych w garncarstwie średniowiecznego Śląska</i>   | H. Stoksik                                |
| 14 <sup>55</sup> -15 <sup>10</sup> | <i>Możliwości zastosowania metod spektroskopowych do badania proveniencji miseczki ceramicznej znalezionej we Wrocławiu</i> | B. Miazga                                 |
| 15 <sup>10</sup> -15 <sup>25</sup> | <i>Badania pigmentów w zabytkowych malowidłachściennych metodą dyfraktometrii proszkowej</i>                                | A. Rafalska-Lasocha, K. Pajak, W. Lasocha |
| 15 <sup>25</sup> -15 <sup>40</sup> | kawa  |   |

## **sesja IV: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych**

|                                    |  |  |
|------------------------------------|--|--|
| 15 <sup>40</sup> -16 <sup>00</sup> | <i>Zastosowanie elektroforezy kapilarnej w badaniach obiektów zabytkowych.</i>                 | P. Kita, T. Łojewski   |
| 16 <sup>00</sup> -16 <sup>20</sup> | <i>Aula Leopoldina - pomiary spektroskopowe</i>  | J. Marczak, R. Ostrowski, A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, E. Skrzydlak, J. Czelej |
| 16 <sup>20</sup> -16 <sup>35</sup> | <i>Barwniki naturalne w tkaninach zabytkowych - identyfikacja za pomocą HPLC-UV-Vis-ESI MS</i> | K. Lech  |
| 16 <sup>35</sup> -16 <sup>45</sup> | <i>Zakończenie Analizy Chemicznej w Ochronie Zabytków VIII</i>                                 |  |

# The use of Ion Micro-Beam and heavy stable isotope analysis in conservation of Cultural Heritage.

---

Zofia Stos-Gale\*, Ifold, West Sussex RH14 0TL (UK)  
Geoffrey W. Grime, University of Surrey Ion Beam Centre, Guildford GU2 7XH (UK)  
\*sophie@stos-gale.com

---

The use of Ion Beam Analysis (IBA) for Cultural Heritage and Conservation research has a long tradition. Already in the early 1980s Guy Demortier in Gent demonstrated the advantages of Particle Induced X-ray Emission (PIXE) over the Scanning Electron Microscopy and other Energy-Dispersive XRF (ED XRF) instruments used for the analysis of antique gold jewellery. IBA is based on the use of accelerator generated 1-3 MeV beam of charged particles, usually confined to a small diameter, which when directed at the target material can induce a variety of analytical reactions:

- Trace elemental chemical composition through characteristic X-ray emission that provides simultaneous part-per-million detection of trace elements from Na to U (Proton Induced X-ray Emission, PIXE)
- Nuclear reactions give characteristic gamma rays from light nuclei (e.g. Li, B, F) (Proton Induced Gamma ray Emission, PIGE)
- Energy of recoiling protons give light element composition and elemental depth profiles (Rutherford Backscattering, RBS)
- Energy loss of transmitted ions gives density variations maps of thin samples (Scanning Transmission Ion Microscopy, STIM)

All these measurements can be done on very small samples of material with a beam size of 1 - 10 µm in vacuum, or on whole objects of any size and shape in air. The external (in-air) microbeam can create elemental maps of up to 3 mm diameter with a resolution of 50 – 100 µm, and is ideal for objects which can not be placed into a vacuum sample chamber, because they are: too big, too fragile, too valuable to take samples or living (e.g. plants).

## *Key features of Nuclear Microbeam elemental analysis*

|                                   | In-vacuum microbeam                                     | External microbeam                   |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>Spatial resolution</b>         | ~ 1 µm (100nm under development)                        | 20 –100 µm                           |
| <b>Analysis modes</b>             | Point, line scans, 2-D elemental maps                   |                                      |
| <b>Sample preparation</b>         | Small samples prepared for vacuum (like SEM)            | Whole objects – no sampling required |
| <b>Range of elements detected</b> | Li – Al (PIGE)<br>Na – U (PIXE)                         |                                      |
| <b>Detection limit</b>            | ~0.1 % PIGE, RBS<br>1 – 10 ppm (PIXE)                   |                                      |
| <b>Other features</b>             | Depth profiling, surface layer analysis (RBS, PIXE/RBS) |                                      |

Ion Beam Micro-analysis (or Nuclear Microscopy) is ideal for measuring the trace and major element composition of materials, and has the unique ability of determining near-surface (< 100 µm depth) elemental depth profiles. Areas of application in conservation and museum studies include:

**Paintings:** Identification of pigments in situ. Paint layer structures.

**Glass and ceramics:** Composition of pigments and glazes in large objects. Gilding and lustre film thickness and composition

**Metals:** Identification of alloys (major and trace elements). Surface treatment and soldering techniques. Study of corrosion and patina

**Textile dyes and metal-wrapped threads:** Composition of raw materials. Assessment of corrosion / soiling

**Documents and photographs:** In-situ composition of papers and inks. Layer structure and degradation of early photographs.

Lead isotope (LI) compositions of ancient metals, glass and pigments can lead in many cases to the identification of the source of the mineral raw materials used in their production. The methodology is based on the geochronology of lead in the mineral deposits that can be described by the concentration ratios of the four stable isotopes of lead. Three of these isotopes ( $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}$ ) are the products of radioactive decay of Uranium (U) and Thorium (Th) and the isotope  $^{204}\text{Pb}$  is the primeval lead. The concentrations of the radiogenic isotopes of lead in a given ore deposit depend on the initial amounts of U and Th in the ore forming fluids and on the time of the ore formation. Therefore, all ore deposits which contain lead – even at trace levels - have a characteristic and distinctive range of lead isotope ratios. These are not affected by the processes of extraction and refining and so they can be used to link finished objects, waste materials or ores to their geographical source.

LI provenance studies are based on LI fingerprinting of archaeological materials and comparing their characteristic LI ratios with those of known ore deposits. Successful interpretation of LI data obtained for ancient samples depends critically on having a comparative database of mines which were known to be active in the relevant historical period. The most extensive LI database relating to European history and prehistory was compiled between 1978 and 2002 in the Isotrace Laboratory of the University of Oxford, and is being used in this project.

In conservation the lead isotope analysis can be used for identification of sources of minerals used for the production of the material, or for comparisons between different objects of the same type. It might lead in certain cases to identification of forgeries if combined with a wider study. The recent examples of applications of lead isotope analysis include the conservation work on the Chimera d'Arrezzo (Italy), Gundestrup Cauldron (Denmark), pigments in the wall paintings in the Westminster Abbey (London) and early Mediaeval Norwegian wooden altars.

# **Zastosowanie instrumentalnych metod inżynierii materiałowej w konserwacji dzieł sztuki oraz w rekonstrukcji dawnych technologii.**

---

Anna Zymla<sup>1\*</sup>, Annick Texier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ecole Centrale Paris, Laboratoire de Génie et Procédés des Matériaux, Chatenay Malabry  
Francja

<sup>2</sup>LRMH Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques w Champs sur Marne, Francja  
*e-mail: anna\_zymla@yahoo.fr*

---

Przedmiotem wystąpienia na konferencji są trzy prace wykonane w Laboratorium Inżynierii Procesowej i Materiałowej Ecole Centrale Paris przy współpracy z Laboratorium Luwru i Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques.

Pierwsza praca dotyczy morfologii i struktury warstw złota otrzymanych metoda złocenia w ogniu. (MEB, EDS, DRX, RBS). Jej celem było dostarczenie wskazówek dla przygotowywanej renowacji zabytkowych obiektów złoconych podobnych do badanych próbek, które pochodzą z elementów XIX wiecznego świecznika z Katedry w Reims.

Druga praca dotyczy odtworzenia techniki wykonania statuetki metalowej z II w. n. e. pochodzącej ze zbiorów Louvr'u. Statuetka ta wykonana jest ze stopu Ag-Pb i pokryta 50-100 µm warstwa srebra. W warunkach laboratoryjnych przygotowano i odlano statuetki ze stopów o różnym składzie, a następnie opracowano technikę wytworzenia zewnętrznej warstwy srebra.

Trzecia praca, dotyczy odtworzenia, zaproponowanej przez Antoniego z Pisy około 1400, metody produkcji form ze stopu Cu-Pb w proporcjach 1:4. Taki stop stosowany był do produkcji form do odlewania bagietek z ołówkiem, służących do wytwarzania witraży.

# Dramatyczne skutki zabiegów chemicznych na obiektach zabytkowych. Analiza chemiczna jako pomoc w doborze sposobu ich ratowania.

Anna Szlasa-Byczek<sup>1</sup>, Bożena Orłowska<sup>1</sup>, Barbara Wagner<sup>2</sup>

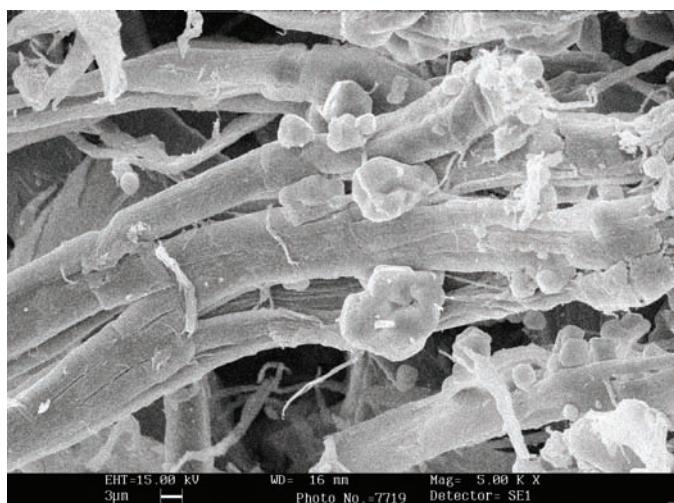
<sup>1</sup> ad'art. B.Orłowska, A.Szlasa-Byczek Sp.Jawna

<sup>2</sup> Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemiczny, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

e-mail: [barbog@chem.uw.edu.pl](mailto:barbog@chem.uw.edu.pl)

Podczas wystąpienie omówione zostaną próby ratowania cennego obiektu zabytkowego (inkunabułu z 1495 roku) podjęte przez konserwatorów przy ścisłej współpracy z chemikami. Niewłaściwe działania konserwatorskie, podczas których zastosowano agresywne związki chemiczne, doprowadziły do zniszczenia zarówno druku, jak i papieru tego cennego obiektu, dlatego kluczowym etapem aktualnie prowadzonych prac konserwatorskich było pełne zdiagnozowanie stanu zachowania obiektu.

Sposób ratowania inkunabułu dobrany został na podstawie analizy uzyskanych wyników badań przeprowadzonych z zastosowaniem metod: SEM EDS (skanowej mikroskopii elektronowej z mikrosondą rentgenowską) oraz LA ICP MS (spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej próbki, uzyskanej w wyniku ablacji laserowej). Metoda SEM pozwoliła na obserwację budowy morfologicznej próbek papieru pobranego z inkunabułu, natomiast zastosowanie mikrosondy rentgenowskiej pozwoliło na oznaczenie głównych składników tych próbek i wybranie listy pierwiastków, które następnie zostały oznaczone metodą LA ICP MS. Skuteczność ośmiu, różnych wybranych sposobów konserwacji została przeanalizowana z zastosowaniem w/w metod instrumentalnych, a wyniki badań chemicznych pozwoliły na podjęcie wyboru najbardziej skutecznej metody i uratowanie inkunabułu.



Wybrane zdjęcie SEM próbki papieru z inkunabułu  
(stan przed konserwacją).

# Konserwatorzy i chemia – uwagi po pierwszym roku kształcenia w ramach studiów podyplomowych *Nowoczesne techniki analityczne dla konserwacji obiektów zabytkowych*

---

Tomasz Łojewski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemiczny, Ingardena 3, 30-060, Kraków  
e-mail: [lojewski@chemia.uj.edu.pl](mailto:lojewski@chemia.uj.edu.pl)

---

W 2008 roku na Wydziale Chemicznym UJ uruchomione zostały dwusemestralne studia podyplomowe *Nowoczesne techniki analityczne dla konserwacji obiektów zabytkowych*. Ich celem jest umożliwienie konserwatorom obiektów zabytkowych uzupełnienia i aktualizacji wiedzy na temat możliwości wykorzystania nowoczesnych technik analitycznych w określaniu składu oraz pasywnej i aktywnej konserwacji obiektów. Problematyka chemii konserwatorskiej pojawia się w programach studiów realizowanych na uczelniach kształcących konserwatorów, jednak spektrum technik analitycznych z jakimi zapoznawani są studenci nie odzwierciedla rzeczywistego potencjału współczesnej analityki.

Program studiów obejmuje: (1) kurs odświeżający słuchaczom podstawowe pojęcia i prawa chemii, ze szczególnym uwzględnieniem tematów koniecznych dla zrozumienia teoretycznych podstaw metod analitycznych omawianych w toku studiów; (2) cykl wykładów, w którym zaproszeni specjaliści z szeregu dziedzin przedstawią przegląd najważniejszych tematów, którymi żyje obecnie *conservation science*; (3) cykl wykładów i zajęć laboratoryjnych poświęcony technikom pomiarowym o szczególnym znaczeniu w badaniu obiektów zabytkowych. W doborze tematów zajęć pomocne były głosy zebrane w czasie sondy przeprowadzonej przed rozpoczęciem zajęć wśród pracowników Muzeum Narodowego, Oddział Kraków. Zajęcia organizowane są w piątki w godzinach popołudniowych oraz w soboty, szczegółowy program dostępny jest w Internecie pod adresem [www.chemia.uj.edu.pl/~lojewski/studia](http://www.chemia.uj.edu.pl/~lojewski/studia).

Kształcenie pierwszego rocznika słuchaczy studiów dobiera końca i można już pokusić się o ich podsumowanie. Celem prezentacji będzie nie tylko opis prowadzonych studiów, lecz również ocena przydatności tego rodzaju kształcenia przygotowana na podstawie badania ankietowego przeprowadzonego wśród ich słuchaczy.

# Analiza spektroskopowa i strukturalna efektów laserowego oczyszczania historycznego piaskowca

A. Iwulska\*, M. Jasińska, M. Sawczak, A. Stącel, I. Traczyńska\*\*, G. Śliwiński

Zakład Fotofizyki i Techniki Laserowej

Instytut Maszyn Przepływowych PAN, ul. Fiszera 14, 80-952 Gdańsk

e-mail: \*iwulska@imp.gda.pl, \*\*itracz@imp.gda.pl

Laserowe oczyszczanie, pomimo że jest coraz częściej stosowaną techniką w renowacji obiektów zabytkowych, budzi ciągle jeszcze szereg pytań i niepewności wśród konserwatorów. Odnosi się to również do najlepiej zbadanych przypadków oczyszczania elementów kamiennych elewacji, rzeźb, reliefów, itp. z nawarstwień, powstałych jako skutek długotrwałego kontaktu obiektu z zanieczyszczeniami obecnymi w powietrzu i opadach [1-2].

W wystąpieniu prezentowane są wyniki analityczne uzyskane metodami nieniszczącymi dla przypadku próbek historycznego piaskowca gotlandzkiego i dokumentujące oczekiwane, pozytywne efekty poprawnie przeprowadzonego zabiegu laserowego oczyszczania.

W rezultacie prawidłowego wyboru parametrów laserowego oczyszczania (laser impulsowy Nd:YAG o długości fali 1064 nm, czasie trwania impulsu 10 ns, energii w impulsie 0,3 J) nie zaobserwowano zmian w strukturze krystalicznej warstwy wierzchniej piaskowca. Wynika to z braku zmian w kształcie widma ramanowskiego typowo obserwowanych dla przejścia fazowego [3].

Jednocześnie, analiza pierwiastkowa (LIBS) powierzchni nieoczyszczonej i oczyszczonej piaskowca, wskazuje spadek zawartości wagowej pierwiastków przypisanych do zanieczyszczeń, w miarę postępu oczyszczania. I tak, z porównania natężeń pasm w widmach LIBS usuwanego nawarstwienia i nieoczyszczonej powierzchni, wynika spadek zawartości następujących pierwiastków, znajdujących się w warstwie usuwanej: Al – 3x, K – 2x, Ca – 4x, Mg – 2x, w efekcie laserowego oczyszczania. Znalazło to potwierdzenie w wynikach mikroanalizy rentgenowskiej EDX materiału piaskowca.

Poprawny przebieg i efekty laserowego oczyszczania zostały również potwierdzone przez wyniki mapowania zawartości pierwiastków na powierzchni oraz badania kolorymetryczne. Między innymi wykazano, że w warstwie czarnej inkrustacji próbki zanieczyszczonej występują: Al (3%), S (1%), K (1%), Ca (4.5%), Mg (0.4%) oraz Fe (4%), a procentowa zawartość tych pierwiastków po oczyszczeniu laserem maleje odpowiednio do: 0.75%, 0.2%, 0.2%, 0.9%, 0.12%, 3.5% [4].

## Literatura

1. G. Marakis, P. Maravelaki, V. Zafiropulos, S. Klein, J. Hildenagen, K. Dickmann, *Investigations on cleaning of black crusted sandstone using different UV – pulsed lasers*, J. Cult. Heritage 1(2000) 61 – 64
2. M. Labouré, P. Bromblet, G. Orali, G. Wiedemann, Ch. Simon – Boisson, *Assessment of laser cleaning rate on limestones and sandstone*, J. Cult. Heritage 1(2000) 21 – 27
3. Ph. Colombar, *Raman µ-spectrometry, a unique tool for on-site analysis and identification of ancient ceramics and glasses*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 852 (2005)
4. M. Jasińska, A. Nowak, J. W. Łukaszewicz, G. Śliwiński, *Colour changes of a historical Gotland sandstone caused by laser surface clearing in ambient air and N<sub>2</sub> flow*, Appl. Phys. A 92 (2008) 211 – 215

# **Badania składu chemicznego szkła paciorków odkrytych na stanowiskach kultury łużyckiej w Polsce południowo-zachodniej**

Tomasz Purowski

Instytut Archeologii i Etnologii PAN, al. Solidarności 105, 00-140 Warszawa

e-mail: tomasz@iae.pan.edu.pl

---

Technologia wytopu szkła, z którego wykonano różne przedmioty (głównie paciorki) odkrywane na stanowiskach kultury łużyckiej w Polsce południowo-zachodniej (datowanych przede wszystkim na okres halsztacki C i D, tj. około 750/700-400 r. p.n.e.) jest bardzo słabo rozpoznana. W celu poprawienia złego stanu badań wykonano ponad 300 analiz 96 szkieł (70 osnowy i 26 ornamentu) z 70 paciorków znalezionych na 18 stanowiskach archeologicznych. Przeprowadził je dr Piotr Dzierżanowski w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii na Wydziale Geologii UW, metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA).

Uzyskane wyniki analizowano pod względem stopni stężenia głównych składników szkłotwórczych i na tej podstawie wyróżniono 2 rodzaje (1. sodowe; 2. ołowiowe), 6 odmian (1.sodowe: 1.1. wytopione z sody naturalnej (mineralnej); 1.2. sodowo-potasowe, wytopione z popiołu roślin; 1.3. sodowo- ołowiowe; 1.4. sodowo-potasowo-ołowiowe; 2. ołowiowe: 2.1. alkaliczne; 2.2. bezalkaliczne?) i kilkanaście typów szkieł.

Porównywanie sum i proporcji między głównymi składnikami szkłotwórczymi, wykazało m.in. użycie w procesie wytopu szkła zarówno sody pochodzenia mineralnego, jak i z popiołu roślin halofitowych. Niewątpliwie część szkieł wykonano stosując zestaw dwuskładnikowy (piasek + alkalia), inne zaś zapewne dodając dodatkowo surowiec wapniowy (zestaw trójskładnikowy: piasek + alkalia + surowiec wapniowy). Analizowane szkła można zaliczyć do niskomagnezowych (tzw. szkła LMG), wysokomagnezowych (HMG) lub niskomagnezowych, średniopotasowych (LMMK). Pierwsze z nich, zawierające niewielką ilość zarówno K<sub>2</sub>O (do około 1,5%), jak i MgO (do około 1%), znane są z Europy od VII w. p.n.e. po I n.e. Drugie, cechujące się średnim stężeniem K<sub>2</sub>O (do około 4%), ale wysokim MgO (od około 2 do 6%), charakterystyczne są dla obszarów wschodniośródziemnomorskich, a w Europie występują przynajmniej od XIII do VI w. p.n.e. Ostatnie, z niewielką ilością MgO (do około 1,5%) i średnią K<sub>2</sub>O (około 1,5-3,5%), są typowe dla obszarów europejskich w 2 poł. VIII-VII w. p.n.e.; obrazy BSE wykazały, że zawierają one bardzo liczne nieroztopione ziarna kwarcu oraz inne inkluzje.

Badania stopni stężenia niektórych pierwiastków pozwoliły na wysunięcie kilku wniosków na temat zastosowanych barwników, odbarwiaczy czy środków mączących. Na przykład szkła koloru niebieskiego barwione były związkami Fe, Cu lub Co, koloru ciemnozielonego – Fe lub Cu, czerwonobrażowego, brązowoczarnego lub brązowego – Fe, a żółtego – Sb. Odbarwiaczami były związki Mn lub Sb, zaś środkami mączącymi – związki Sn (szkła barwy białej lub brązowej) lub Sb (szkła barwy białej lub żółtej).

# **Analiza pierwiastkowa szkieł historycznych: możliwości i ograniczenia spektrometrii mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA ICP MS)**

---

Anna Nowak\*, Barbara Wagner, Ewa Bulska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemiczny, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

\*e-mail: [anowak@chem.uw.edu.pl](mailto:anowak@chem.uw.edu.pl)

---

Współczesna chemia analityczna dysponuje wieloma metodami instrumentalnymi umożliwiającymi dokonanie analizy składu pierwiastkowego szkieł historycznych. Jedną z najbardziej nowoczesnych technik analitycznych jest LA ICP MS, metoda w której wiązka promieniowania laserowego wykorzystana jest do mikropróbkowania bezpośrednio z ciała stałego, a następnie materiał uzyskany w wyniku procesu ablacji laserowej (*LA – laser ablation*) kierowany jest w strumieniu gazu nośnego do plazmy indukcyjnie sprzężonej (*ICP – Inductively Coupled Plasma*), w której ulega jonizacji. Spektrometria mas (*MS – Mass Spectrometry*) wykorzystywana jest w tym układzie pomiarowym jako detektor.

Atrakcyjność metody LA ICP MS wynika w znacznym stopniu z jej wielopierwiastkowego charakteru, umożliwiającego oznaczenie (w jednym cyklu pomiarowym) zarówno pierwiastków głównych jak i śladowych, a także z możliwości obserwacji poszczególnych izotopów oznaczanych pierwiastków. Niezaprzecjalnym atutem LA ICP MS jest także możliwość analizowania próbek archeologicznych bez konieczności ich wcześniejszego przygotowania. W przypadku niejednorodnych próbek warto podkreślić, że zastosowanie różnorodnych sposobów ablacji, pozwala na ustalenie składu pierwiastkowego zarówno warstwy zewnętrznej, jak i warstw wewnętrznych, co może być szczególnie ciekawe w przypadku badania procesów korozji szkła historycznego. Niestety wykorzystanie metody LA ICP MS w analizach ilościowych nie jest wolne od ograniczeń związanych, między innymi, z występowaniem silnych efektów matrycowych.

Możliwości i ograniczenia zastosowania metody LA ICP MS w analizie szkieł historycznych zostaną przedstawione w referacie na przykładzie wyników oznaczania pierwiastkowego składu archeologicznych szkieł z terenu Polski.

# Termowizyjne badania parametrów obiektów szklanych eksponowanych w Muzeum

---

Elżbieta Greiner-Wronowa<sup>1\*</sup> Anna Pusoska<sup>2</sup>, Jarosław Wrona<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Akademia Górnictwo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30,  
30-059 Kraków

<sup>2</sup> Muzeum Narodowe w Krakowie, ul.3 Maja 1, 30-062 Kraków

<sup>3</sup> Vesuvius Skawina Refractory Ltd, ul. Tyniecka 12, 32-050 Skawina

\*e-mail: egrwrona@uci.agh.edu.pl

---

Szkło z racji swojego specyficznego charakteru (amorficzność) ma zróżnicowaną chemiczną stabilność. Dlatego też będzie ono w zróżnicowany sposób podlegać zmianom, wskutek oddziaływania najbliższego otaczającego środowiska (mikro-klimatu).

Szkło historyczne, w bardzo różnym stanie zachowania, zgromadzone w magazynie czy eksponowane w gablotach stwarza wiele problemów, w związku z rozwijającym się procesem korozji powierzchniowej jak i objętościowej.

Celem powyższej pracy były badania termiczno-wilgotnościowe wewnętrz i zewnętrz muzealnych gablot, aby ustalić bezpośredni ich wpływ na zmiany zachodzące na powierzchni eksponowanych szkieł. Badania były prowadzone za pomocą datalogerów i kamery termowizyjnej. Dotyczyły one temperatury zarówno miejsca ekspozycji jak i samego obiektu oraz lokalnej wilgotności względnej.

Badania pozwoliły na określenie zależności pomiędzy zmianami temperatur i wilgotności a szybkością zachodzenia procesu korozji szkła w określonych warunkach środowiskowych. Równolegle były również prowadzone badania pilotażowe, na przygotowanych sensorach szklanych w parametrach odzwierciedlających - stwierdzone w przeprowadzonych pomiarach - wartości temperatury i wilgotności względnej.

Temperatura jest ważnym czynnikiem w procesie deterioracji materii, jak również istotnym parametrem dla pracy konserwatorskiej. Zmiany temperatury powodują duże zmiany naprężeń i przyspieszają zmęcenie materiału, doprowadzające nawet do zmian strukturalnych, uwzględniając długotrwałe nawarstwiające się zmiany.

# Zastosowanie techniki tomografii optycznej (OCT) do badania malarstwa na przykładzie obrazów ludowych na płótnie i szkle

Magdalena Iwanicka<sup>1\*</sup>, Ludmiła Tymińska-Widmer<sup>1</sup>, Ewa Kwiatkowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

<sup>2</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

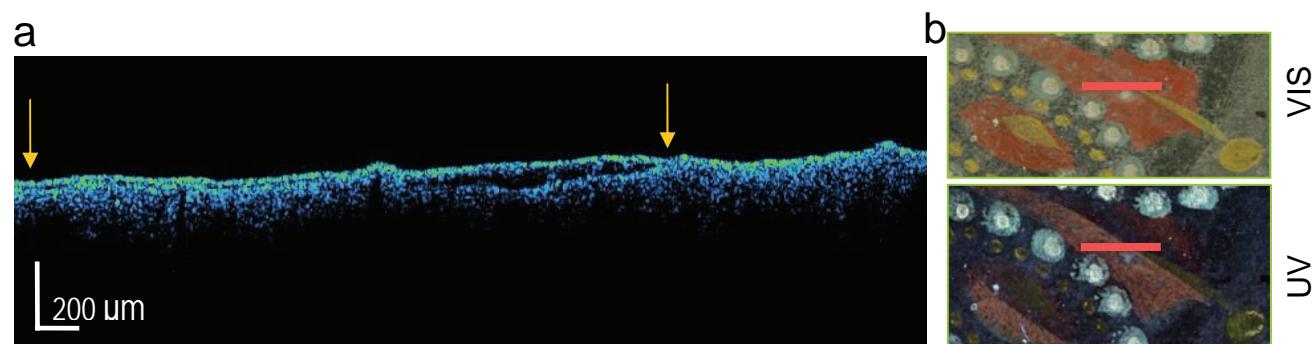
\*e-mail: magiwani@gmail.com, www.oct4art.eu

Koherentna Tomografia Optyczna (ang. Optical Coherence Tomography – OCT) to stosunkowo nowa metoda badania struktury obiektów składających się z warstw przezroczystych lub półprzejrzystych, pozwalająca otrzymywać obrazy ich przekrojów stratygraficznych w sposób bezdotykowy i nieinwazyjny. Metoda ta od 4 lat jest rozwijana dla potrzeb diagnostyki konserwatorskiej.

Technika tomografii optycznej wykorzystuje zjawisko interferencji wiązki światła częściowo spójnego o dużej szerokości spektralnej. Aparat OCT skonstruowany w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu specjalnie dla potrzeb badań konserwatorskich wykorzystuje światło z zakresu bliskiej podczerwieni (840 nm), o bardzo małej mocy (ok. 1 mW) i pozwala na obrazowanie z rozdzielcością osiową równą 4,5 μm. Nieinwazyjne badanie może być wykonywane dowolną ilość razy, w dowolnym miejscu obiektu, także tam, gdzie pobieranie próbek ze względów etycznych jest niemożliwe (np. sygnatury). Wyniki mogą być prezentowane w postaci zarówno dwuwymiarowych obrazów przekrojów warstwowej struktury, jak i rejestracji ich sekwencji pozwalających na analizę przestrzennej (3D) budowy poddanego badaniu fragmentu obiektu. Krótki czas pomiaru (0,1 s. dla pojedynczego tomogramu) oraz możliwość podglądu struktury w czasie rzeczywistym na monitorze komputera sprawiają, że metoda może być także stosowana do monitorowania przebiegu zabiegów konserwatorskich takich jak usuwanie pewnych wtórnych warstw czy pobieranie materiału do badań chemicznych.

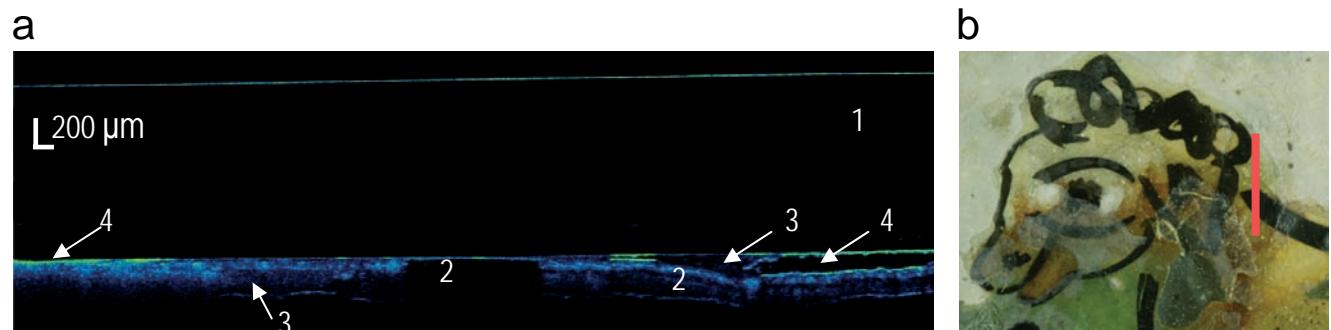
Główym tematem referatu będzie przegląd praktycznych zastosowań OCT do badań stratygrafii zabytkowych dzieł malarstwa ludowego - rozstrzygania kwestii związanych z ich stanem zachowania oraz budową techniczną (często nieprzewidywalną).

Na przykładzie badań obrazu olejnego na płótnie przedstawiona będzie możliwość potwierdzenia obecności odbarwionych warstw laserunkowych (rys. 1).



Rys. 1. Tomogram OCT (a) uzyskany w wyniku skanowania fragmentu powierzchni obrazu olejnego na płótnie (b); pomiędzy strzałkami widoczna warstwa odbarwionego laserunku, o zróżnicowanej grubości

W przypadku obrazu namalowanego na odwrociu szkła (*Hinterglasmalerei*) technika tomografii optycznej umożliwiła rozpoznanie budowy technicznej (kilkuwarstwowa warstwa malarska) oraz stanu zachowania (liczne odspojenia od szkła, obecność spoiwa konsolidującego na powierzchni i odwrociu warstwy malarskiej) bezpośrednio przez szklane podobrazie, bez konieczności demontażu oprawy obiektu (rys. 2).



Rys. 2. Tomogram OCT (a) uzyskany w wyniku skanowania fragmentu powierzchni obrazu na szkle (b); pod szkłem widoczna warstwowa struktura malowidła oraz jego odspojenia od szkła (częściowo wypełnione spoiwem konsolidującym) o różnym charakterze: 1 – szkło; 2 – warstwa malarska o zróżnicowanej transparentności; 3 – spoiwo; 4 – odspojenia

Wykazana zostanie przydatność techniki jako narzędzia analizy problematyki konserwatorsko-technologicznej dzieła sztuki, komplementarnego wobec technik analitycznych.

---

Praca badawcza finansowana z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2008-2011. Autorzy dziękują Muzeum Etnograficznemu w Toruniu za udostępnienie obiektów do badań.

# Zastosowanie fotoakustycznej spektroskopii w podczerwieni w badaniach obiektów zabytkowych

---

Jacek Bagnisk\*, Joanna Łojewska

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

\*e-mail: [jacek.bagniuk@uj.edu.pl](mailto:jacek.bagniuk@uj.edu.pl)

---

Do najważniejszych wymagań stawianych technikom spektroskopii w podczerwieni należy możliwość pomiaru widma absorpcyjnego (lub równoważnego, np. odbiciowego) w możliwie najkrótszym czasie. W przypadku, gdy badana próbka ma wartość muzealną, równie ważną właściwością jest jak najmniejsza inwazyjność pomiaru, połączona z możliwością zebrania jak największej ilości informacji o badanej próbce. Fotoakustyczna spektroskopia w podczerwieni (*Photoacoustic spectroscopy, PAS/FTIR*) jest techniką o dużym i dotąd niespożytkowanym potencjałem w badaniach obiektów zabytkowych.

Wśród zalet techniki PAS/FTIR należy wymienić brak konieczności przygotowania próbek oraz wymagań dotyczących powierzchni. Poprzez modyfikację częstotliwości modulowania intensywności wiązki wzbudzającej promieniowania IR wraz z równoczesną rejestracją dźwięku emitowanego przez próbkę uzyskuje się widma kolejnych warstw badanego obiektu. Analiza składu kolejnych warstw ma olbrzymie znaczenie dla takich obiektów jak malarstwo sztalugowe, malowana ceramika, warstwy korozyjne na metalach.

W prezentacji pokazane zostanie wykorzystanie tej techniki dla szeregu modelowych materiałów o budowie warstwowej. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania PAS/FTIR w badaniach realnych obiektów zabytkowych.

# **Techniki spektroskopowe - najnowocześniejszy klucz do zagadek ziemi i tajemnic malarskich**

---

Barbara I. Łydżba-Kopczyńska

Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,  
ul. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław  
*e-mail:* [barl@wchuwr.pl](mailto:barl@wchuwr.pl)

---

W ciągu ostatniej dekady nastąpił rozwój technologiczny spektrometrów, którego rezultatem był intensywny wzrost zastosowań spektrometrii ramanowskiej, FarIR i ATR w badaniach różnorodnych obiektów archeologicznych, dzieł sztuki oraz innych obiektów rozumianych jako dziedzictwo kulturowe w szerokim znaczeniu tego określenia. Spektroskopia ramanowska jako niedestrukcyjna i nieinwazyjna technika okazała się efektywnym narzędziem w badaniach proweniencji obiektów archeologicznych. Z sukcesem została zastosowana w badaniach pochodzenia archeologicznych bursztynów odkrytych w wykopaliskach na Dolnym Śląsku.

Stosowanie spektroskopii ramanowskiej w połączeniu z innymi metodami analitycznymi pozwala na przekraczanie ograniczeń stosowanych technik. W przypadku silnej fluorescencji pochodzącej od związków organicznych lub braku aktywności w MIR, komplementarnej informacji o badanych materiałach organicznych i nieorganicznych mogą dostarczyć połączone techniki  $\mu$ ATR i FarIR. Obiecujące wyniki stosowania różnych technik spektroskopowych uzyskano w badaniach historycznych pigmentów malarskich.

# Problem funkcji domieszek nietypowych w garncarstwie średniowiecznym na Śląsku

Henryk Stoksik<sup>1\*</sup>, Paweł Rzeźnik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra Restauracji i Rekonstrukcji Ceramiki i Szkła, Akademii Sztuk Pięknych, pl. Polski 3/4,  
50 – 156 Wrocław

<sup>2</sup> Instytut Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Szewska 48, 50-139 Wrocław

\* e-mail: [hst@asp.wroc.pl](mailto:hst@asp.wroc.pl)

W literaturze archeologicznej poświęconej zagadnieniu technologii ceramiki zabytkowej dominuje przekonanie, zgodnie z którym różnorodne pospolite domieszki nieplastyczne w masie garncarskiej służyły głównie podnoszeniu wytrzymałości mechanicznej tworzywa ceramicznego. W podobny sposób próbuje się także objaśnić występowanie w tworzywie ceramiki zabytkowej domieszek unikatowych, traktując je w kategoriach mało istotnych osobliwości warsztatowych, charakterystycznych dla węższej grupy lokalnych ośrodków twórczych. Realizowane wspólnie badania fizykochemiczne i studia archeologiczne odkrywanej na Śląsku ceramiki z domieszkami nietypowymi w postaci grafitu i „palonki”, pozwoliły wykazać, że w odniesieniu do garncarstwa średniowiecznego jest to pogląd nazbyt uproszczony. Można w tej kwestii wysunąć nową koncepcję, zgodnie z którą nietypowe domieszki nieplastyczne służyły przede wszystkim podniesieniu właściwości formierskich masy garncarskiej oraz nadaniu jej szczególnych walorów konstrukcyjnych. Otrzymywano w ten sposób masy ceramiczne pozwalające na lepienie wielkowymiarowych grubościennych zasobnic oraz toczenie ceramiki cienkościennej. Wyjaśnia to m. in. nurtującą archeologów od dziesięcioleci zagadkę szczególnego upodobania garncarzy morawskich do receptury z grafitem oraz tajemnicę ich niezwykłych, na tle współczesnego garncarstwa środkowoeuropejskiego, umiejętności lepienia naczyń niespotykane dużych rozmiarów. W świetle przeprowadzonych studiów domieszki nietypowe stanowią świadectwo rozwiązywania przez dawne warsztaty garncarskie realnych problemów technologicznych.

*Slowa kluczowe:* domieszki specjalne, ceramika grafitowa, ceramika z „palonką”, średniowiecze, Śląsk, analizy fizykochemiczne

**Abstract:** The archeological literature on the technology of old ceramics abounds in statements which express the conviction that various non-plastic admixtures in the ceramic mass were used mostly to heighten the mechanical durability of the ceramic material. In the same way attempts are made to explain the presence of unique admixtures in old ceramics, interpreting them as unimportant workshop peculiarities. The integrated physico-chemical analyses and archeological studies of the ceramics discovered in Silesia, ceramics with special admixtures like graphite or "grog" made it possible to prove that this is a simplified viewpoint. According to the new approach, the untypical non-plastic admixtures were aimed mostly at enhancing the moulding qualities of the ceramic mass and lending it special constructing values. In this way it was possible to obtain ceramic masses suitable for modeling big-sized thick-walled vessels and for wheel-throwing thin-walled ceramics. This discovery has solved the mystery which concerned the archeologists for many decades. The mystery concerned the unusual inclination of the potters from Morawy to use recipes containing graphite and their unique abilities to mould amazingly big-sized vessels, a rarity in the Central European pottery of their time.

*Key words:* special admixtures, graphittonkeramik, ceramics with grog, Middle Ages, Silesia, physico-chemical analysis

# **Możliwości zastosowania metod spektroskopowych do badania proweniencji miseczki ceramicznej znalezionej we Wrocławiu.**

---

Beata Miazga

Instytut Archeologii Uniwersytet Wrocławski, ul. Koszarowa 3, 51-149 Wrocław,  
*e-mail: beata.miazga@archeo.uni.wroc.pl*

---

Celem badań było ustalenie pochodzenia miseczki ceramicznej, odnalezionej w trakcie prowadzenia badań archeologicznych na Starym Mieście we Wrocławiu. Szkliwiona miseczka charakteryzuje się jasnoróżowym przełomem, natomiast na zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni zdobiona jest niebieskim, ciemnoniebieskim oraz miedziano-złotym dekoracjami. Miseczka została poddana badaniom spektroskopowym w Pracowni Archeometrii i Konserwacji Zabytków Archeologicznych Instytutu Archeologii UWr.

Obszar badawczy obejmował analizę masy ceramicznej, dekoracji oraz szkliwa, które zostały wykonane z użyciem mało inwazyjnych technik analitycznych: spektroskopowej fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Na podstawie uzyskanych wyników możliwe okazało się ustalenie pochodzenia naczynia ze wskazaniem na ceramikę produkowaną w XVw. Hiszpanii w rejonie miasta Merida.

# Badania pigmentów w zabytkowych malowidłach ściennych metodą dyfraktometrii proszkowej

Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1\*</sup>, Karolina Pająk<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemiczny UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, ul. Ingardena 3

<sup>2</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8,  
30-139 Kraków

\*e-mail: rafalska@chemia.uj.edu.pl

Wiązka promieniowania rentgenowskiego padając na krystaliczny preparat ulega dyfrakcji na regularnie rozmieszczonych atomach badanego materiału. Rejestrując to ugięte pod określonymi kątami promieniowanie uzyskujemy obraz dyfrakcyjny, który pozwala na identyfikację zawartych w badanym preparacie związków chemicznych nawet w wieloskładnikowej mieszaninie. Metoda ta nazywana rentgenowską dyfraktometrią proszkową jest coraz częściej stosowana w badaniach zabytkowych obiektów [1].

Jej zaletą jest możliwość identyfikacji badanych związków z wykorzystaniem istniejących od wielu lat i ciągle aktualizowanych przez Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych w Pensylwanii (USA), baz danych zawierających ponad 150 tys. obrazów dyfrakcyjnych różnych związków chemicznych.

Celem badań była identyfikacja materiałów używanych przez średniowiecznych mistrzów w malowidłach ściennych w Kaplicy Mariackiej na Wawelu. W kilku polskich zabytkowych budowlach zachowały się do dziś bizantyjsko-ruskie malowidła ścienne, które ufundował Władysław Jagiełło (1386-1434), a później także Kazimierz Jagiellończyk (1447-1492). Można tutaj wymienić gotycką katedrę w Sandomierzu, kaplicę Trójcy Świętej w Lublinie, kolegiatę w Wiślicy, a także Kaplicę Świętokrzyską w katedrze na Wawelu.

Bizantyjsko-ruskie malowidła zdobiły kiedyś ściany wawelskiej Kaplicy Mariackiej. Obecnie widoczne są tylko ich skromne pozostałości. W czasie prac konserwatorskich w 2005 r. odkryto na ścianach przy podłodze fragmenty tych malowideł [2], a pod posadzką znajdowała się duża ilość pokrytych malowidłami skutych fragmentów ścian. Właśnie te fragmenty malowideł były obiektem naszych badań. Do ich wykonania wykorzystano dyfraktometr X'Pert MPD, promieniowanie CuK $\alpha$ , 40kV i 30mA. Próbki umieszczały się w bezodbiciowym uchwycie, a obrazy dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie kątów 2 $\Theta$  5-80°, krok pomiarowy 0,2°. Identyfikację fazową przeprowadzono na podstawie bazy danych PDF-4. Uzyskane wyniki badań pigmentów i efektów ich korozji porównano z rezultatami podobnych analiz malowideł bizantyjsko-ruskich w kolegiacie w Wiślicy [3], które przeprowadzono w 2001 r.

[1] Gilberto Artoli, Archaeometry: Advances with neutron and synchrotron beams, EPDIC-11, Warsaw, 19-22.09. 2008, <http://science24.com/paper/16261>

[2] Ignacy Jakubczyk., Journal of Conservation Restoration 17, No 1-2 (64-65), 2005

[3] Joanna Trąbska, Mineralogical and chemical study of painting layers of medieval wall paintings from Poland, Wydawnictwo Oddziału Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 2001.

# Zastosowanie elektroforezy kapilarnej w badaniach obiektów zabytkowych

Patrycja Kita\*, Tomasz Łojewski

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

\*e-mail: patrycja.kita@uj.edu.pl

---

Elektroforeza kapilarna (CE) jest jedną z najszybciej rozwijających się obecnie metod analitycznych. Do jej najważniejszych zalet zalicza się wysoką sprawność rozdziału, uniwersalność – możliwość analizy anionów i kationów w jednym nastrzyku, szybkość dokonywanej analizy, małe zużycie odczynników i mała objętość próbki. Dzięki powyższym właściwościom CE wykorzystywana jest powszechnie w farmacji, biochemii i analityce medycznej. Możliwość przeprowadzenie analizy dla próbki o masie rzędu kilku nanogramów ma szczególne znaczenie w badaniach dzieł sztuki i w ostatnich latach technika ta została także zaadoptowana do badań obiektów muzealnych, głównie malarstw.

Opisywane w literaturze badania wykorzystujące technikę CE koncentrują się wokół analiz substancji w materiałach malarstw takich jak: żywice, woski, kleje zwierzęce, oleje schniące czy barwniki. To właśnie ta ostatnia grupa - barwniki organiczne w farbach malarstw - była przedmiotem badań prowadzonych na Wydziale Chemiczny UJ. Stosując micelarną elektrokinetyczną chromatografię kapilarną (MECC) z detekcją detektorem UV/VIS z matrycą diodową badano serie barwników z katalogu firmy Kremer (indygo, smocza krew, szafran, karmin) oraz farby malarstw zawierające te barwniki.

## Aula Leopoldina – pomiary spektroskopowe

---

Jan Marczak<sup>1</sup>, Roman Ostrowski<sup>1</sup>, Antoni Sarzyński<sup>1</sup>,  
Wojciech Skrzeczanowski<sup>1\*</sup>, Ewa Skrzydlak<sup>2</sup>, Jakub Czelej<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, ul.  
Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,

<sup>2</sup> Venart, ul. Salwadorska 29/17, 30-117, Kraków,

<sup>3</sup> Akademia Sztuk Pięknych, ul. Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa,

\*e-mail: wskrzeczanowski@wat.edu.pl

---

Aula Leopoldina Uniwersytetu Wrocławskiego, pochodząca z roku 1732, jest jedną z najpiękniejszych sal wykładowych w Europie. W roku 2008 rozpoczęto prace przygotowawcze do zabiegów konserwatorskich. W trakcie tych prac wykonano pomiary spektroskopowe warstw malarskich sklepienia Auli w strefie podium, w dwunastu punktach wskazanych przez konserwatorów. Rejestrowano widma ramanowskie oraz emisyjne wzbudzane przez impulsowe promieniowanie laserowe (LIBS).

Celem pomiarów ramanowskich miała być identyfikacja spoiw warstw malarskich. Pomiary te nie spełniły oczekiwania, gdyż otrzymano jedynie widma fluoresencyjne pozbawione cech charakterystycznych, które umożliwiałyby na identyfikację związków chemicznych lub minerałów. Do identyfikacji spoiw należy więc użyć metody Raman-FTIR lub zastosować dyspersyjny spektrometr ramanowski, w którym laser pobudzający ma długość fali powyżej 1000 nm, gdyż wtedy znacznie zmniejsza moc sygnału fluorescencji.

Pomiary metodą LIBS pozwoliły zidentyfikować większość pigmentów. Wszystkie próbki stanowią złożone struktury składające się z kilkunastu pierwiastków (od 10 do 16 w poszczególnych próbkach). We wszystkich próbkach zawsze występuje ten sam zestaw: sód, magnez, glin, krzem, wapń, żelazo, stront i bar. Pierwiastki te występują zarówno w podłożach jak i w samych warstwach malarskich, jednak w różnym stopniu. Otrzymane widma pozwoliły zidentyfikować pigmente mineralne użyte do nadania poszczególnym warstwom malarskim określonych barw. Identyfikacja pigmentów nie w każdym przypadku mogła być jednoznaczna, ze względu na jednoczesne występowanie w próbce pierwiastków, które mogły być składnikami różnych pigmentów.

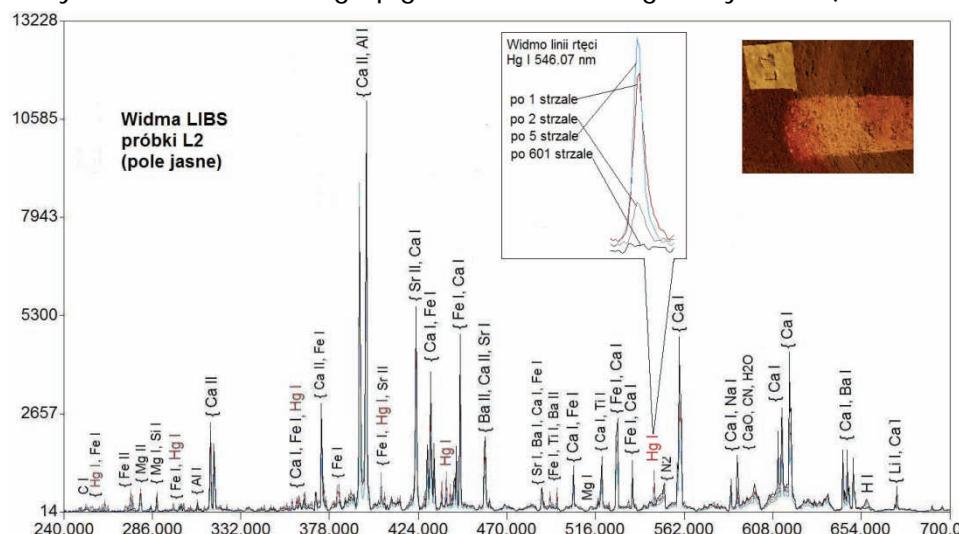
Dotyczy to na przykład czerwieni. W niektórych próbkach stwierdzono występowanie Al i Fe, w których pigmentami mogą być zarówno czerwona ochra ( $Fe_2O_3(Al_2O_3)$ ) jak i czerwień marsowa (hematytyt -  $Fe_2O_3$ ). W innych próbkach za czerwoną barwę może być odpowiedzialna czerwona ochra, czerwień marsowa, jak i cynober ( $HgS$ ) – być może malarz użył mieszaniny tych pigmentów.

Podobną sytuację obserwuje się w przypadku błękitów, gdzie obecność takich pierwiastków jak miedź może świadczyć o użyciu azurytu ( $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ), lecz obecność glinu, sodu, krzemu i żelaza może wskazywać na obecność ultramaryny błękitnej ( $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$ ), błękitu egipskiego ( $CaCuSi_4O_{10}$ ), lub też błękitu pruskiego ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ). Ponieważ we wszystkich próbkach niezależnie od barwy występują gliny,

wapń, krzem, sód i żelazo więc można przypuszczać, że za błękitną barwą części próbek odpowiedzialny jest azuryt, gdyż zidentyfikowano miedź. W innych przypadkach, w których miedzi nie wykryto – barwa wynika z obecności błękitu pruskiego lub ultramaryny.

Największe trudności wystąpiły przy identyfikacji białych pigmentów. Wykrywano bar, cynk, ołów i tytan, więc potencjalnymi pigmentami mogły być litopon ( $ZnS \cdot BaSO_4$ ), baryt ( $BaSO_4$ ), biel cynkowa ( $ZnO$ ), biel ołowiowa ( $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ ) lub też biel tytanowa ( $TiO_2$ ). Jednak z analogicznych powodów jak w przypadku analizy błękitów, można więc przyjąć, że użyto mieszaniny bieli cynkowej i tytanowej. O jednoznacznym wyborze pigmentu mogłaby zdecydować data konserwacji badanego fragmentu malowidła – jeśli była wykonana przed 1920 rokiem, to oznaczałoby, że tytan został zidentyfikowany błędnie, zaś użytym pigmentem była biel cynkowa.

Przykład widma LIBS zarejestrowanego dla próbki o barwie czerwonej zamieszczono na rysunku 1. Kolorem czerwonym wyróżniono linie widmowe rtęci, która prawdopodobnie stanowiła główny składnik czerwonego pigmentu malarского – cynobru (siarczku rtęci).



Rys.1 Widmo próbki o barwie czerwonej – zidentyfikowano cynober

Wykonywano także badania stratygraficzne, w których obserwowano stopniowy zanik należenia niektórych linii widmowych w funkcji liczby strzałów lasera (w głąb próbki).

# **Barwniki naturalne w tkaninach zabytkowych - identyfikacja za pomocą HPLC–UV–Vis–ESI MS**

---

Katarzyna Lech<sup>1\*</sup>, Maria Puchalska<sup>2</sup>, Maciej Jarosz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00–664 Warszawa*

<sup>2</sup>*Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa*

\*e-mail: klech@ch.pw.edu.pl;

---

W procesach renowacji dawnych tkanin barwionych za pomocą naturalnych materiałów, rekonstrukcje powinny poprzedzać dokładne analizy. W barwnikach stosowanych do farbowania występuje zwykle kilka lub kilkanaście substancji bawiących. Ponadto ilość próbki pobieranej do badań z zabytkowej tkaniny nie może być duża. Czynniki te stwarzają konieczność stosowania odpowiednich technik rozdzielania połączonych z czułymi i selektywnymi technikami detekcji. Użycie nowoczesnych narzędzi analizy instrumentalnej daje znacznie większe możliwości poznawcze niż chemiczna analiza jakościowa. Zastosowanie wysokosprawnych technik rozdzielania, m.in. wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC, sprzężonej z detektorem spektrofotometrycznym oraz detektorami spektrometrii mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszczenie, ESI MS, dostarcza użytecznych informacji o składzie mieszaniny.

Opracowana metoda HPLC–UV–Vis–ESI MS została zastosowana do analizy barwników obecnych w tkaninach pochodzących z Zakładu Tkanin Muzeum Narodowego w Warszawie. Próbki włókien były pobierane z tkanin powstały w różnych ośrodkach tkackich (Europa, Bliski Wschód) i datowanych na XIV–XVIII w. Badania pozwoliły zidentyfikować substancje barwiące należące do różnych grup związków, m.in. flawonoidów, tanin, antrachinonów oraz indygoidów. Ponadto, w licznych przypadkach, pozwoliły ustalić pierwotną barwę tkanin lub ich pochodzenie, okazując się tym samym przydatnymi dla historyków sztuki i konserwatorów.

Organizatorzy

składają

podziękowania

firmom,

których

wsparcie

finansowe

pozwoliło

zorganizować

tegoroczną

konferencję

AChwOZ VIII

**Perlan Technologies Polska Sp. z o.o**  
tel.: (+22)-549.14.00  
fax: (+22)-549.14.01  
email: [klient@perlan.com.pl](mailto:klient@perlan.com.pl)



PDF created with pdfFactory trial version [www.pdffactory.com](http://www.pdffactory.com)

## **Agilent 1200 Series Rapid Resolution** **Chromatografia cieczowa szybkiego rozdziału**

- o 20 x krótszy czas analizy  
w porównaniu do konwencjonalnego HPLC.
- o 10 x mniejsze zużycie rozpuszczalników  
w porównaniu do konwencjonalnego HPLC.
- o 60% lepsza rozdzielczość  
niż konwencjonalne HPLC.
- do 2000 próbek dziennie
- wydajność:  
do 500 pików w 30 min.
- wydajność analityczna.
- skalowalność systemu:

kolumny długości od 10 mm do 300 mm, średnica wewnętrzna od 1 mm do 4,6 mm, ziarno do 1,5 µm do 10 µm.

### **Spektrometry mas do LC**

Agilent LC/MS i LC/MS/MS 1200/6000 series  
Q, QQQ, TOF, QTOF, IonTrap

### **Spektrometry mas do GC**

Agilent GCMS 7890/5975

### **Chromatografy cieczowe i gazowe**

Agilent 1200 i 7890

### **Spektrometry ICPMS**

Agilent 7500cs i 7500cx

**Serwis techniczny i aplikacyjny, IQ, OQPV.**

**All the performance.**

**All the time.**

Kontakt:  
Perlan Technologies Polska Sp. z o.o  
tel.: (+22)-549.14.00  
fax: (+22)-549.14.01  
email: [klient@perlan.com.pl](mailto:klient@perlan.com.pl)

 **Perlan Technologies**

[www.perlan.com.pl](http://www.perlan.com.pl)



**PHOTRON** PTY. LTD.



**GBC POLSKA**

ul. Lubomira 4  
04-002 Warszawa  
[www.gbcpolkska.pl](http://www.gbcpolkska.pl)  
[gbc@gbcpolkska.pl](mailto:gbc@gbcpolkska.pl)



**PHOTRON** PTY. LTD.



Member SPEX CertiPrep Group

### Ponadto oferujemy

- Fotometry płomieniowe
- Mineralizatory mikrofalowe
- 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**

Spektrometry AAS  
Spektrofotometry UV-Vis  
Spektrometry ICP  
Spektrometry ICP-MS  
Chromatografia HPLC



Lampy katodowe HCL  
Super Lampy  
Zasilacze do super lamp  
Lampy deuterowe



Akcesoria do GC i HPLC  
Kolumny  
Strzykawki  
Detektory do MS



Wzorce  
Modyfikatory matrycy  
Certyfikowane materiały referencyjne  
Młynek laboratoryjne  
Stapiarki  
Praski laboratoryjne



**GBC POLSKA**

ul. Lubomira 4  
04-002 Warszawa  
tel.: (+48 22) 810 01 28  
faks: (+48 22) 870 24 08  
[www.gbcpolka.pl](http://www.gbcpolka.pl)  
[gbc@gbcpolka.pl](mailto:gbc@gbcpolka.pl)



**Testo Sp.z o.o.  
ul. Czereśniowa 130  
02-456 Warszawa  
Tel.:+48 22 863 74 22  
Fax:+48 22 863 74 15**

Testo Sp. z o.o.  
jest oddziałem niemieckiej firmy Testo AG.  
Specjalizujemy się w sprzedaży przyrządów kontrolno- pomiarowych.  
W naszej ofercie znajdą Państwo między innymi:  
anemometry,  
higrometry,  
przetworniki temperatury i wilgotności,  
przyrządy do pomiaru mikroklimatu,  
analizatory spalin,  
elektroniczne oprawy zaworowe,  
termometry  
szeroki wybór rejestratorów temperatury i wilgotności, jak również:  
kamery termowizyjne  
i radiowe systemy monitoringu temperatury i wilgotności.

---

Testo Sp. Z o.o.-daughter company of Testo AG Germany. Sales of electronic measuring instruments: thermometers, anemometers, hygrometers, temperature and humidity data loggers and transmitters, measuring instruments for indoor and air quality, gas analyzers, thermal imagers, refrigeration system analyzers.

# 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



Wydawnictwo Malamut  
Al. Wilanowska 41/5  
02-765 Warszawa

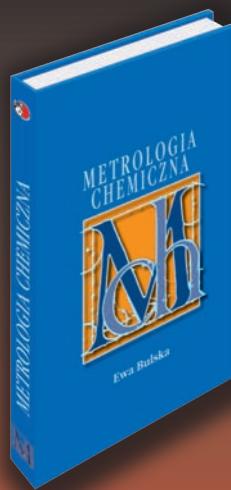
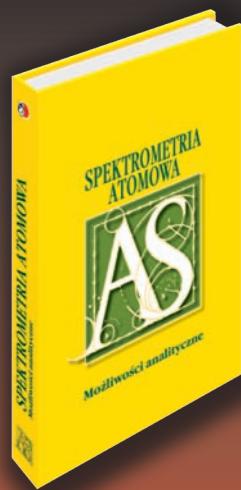
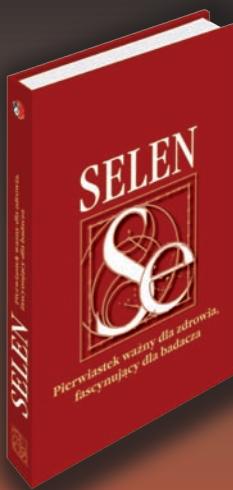
tel. 0 22 842 65 72  
fax 0 22 642 08 40  
e-mail: malamut@malamut.pl

Wydawca kwartalnika dla chemików analityków

# ANALITYKA



oraz książek i katalogów  
między innymi



Zobacz więcej na:

**www.malamut.pl**



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”.