



ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW

X



**ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTKÓW**

X konferencja



9 – 10 grudnia 2010

Warszawa

Patronat honorowy

Pani Prezydent m.st. Warszawy

Hanny Gronkiewicz-Waltz



oraz

Prorektor Uniwersytetu Warszawskiego

ds. Badań Naukowych i Współpracy z Zagranicą

Prof. dr hab. Włodzimierz Lengauer



Szanowni Państwo,



Miasto Stołeczne Warszawa realizuje szereg działań na rzecz rozwoju gospodarczego i kształtowania korzystnych warunków dla rozwoju przedsiębiorczości. Obejmują one między innymi wspieranie innowacyjności i transferu wiedzy z nauki do biznesu. Działania te koncentrują się przede wszystkim na realizacji przedsięwzięć i projektów podejmowanych we współpracy ze środowiskami naukowymi, gospodarczymi i organizacjami wspierającymi przedsiębiorczość. W kontekście działań władz miasta na rzecz rozwoju społeczno-gospodarczego Warszawy, szczególnego znaczenia nabiera współpraca, służąca realizacji wspólnych przedsięwzięć angażujących różne środowiska. Przykładem tak zorientowanej współpracy jest X Sympozjum „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, będąca efektem współpracy Komisji Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Państwowego Muzeum Archeologicznego i Urzędu m. st. Warszawy. Konferencja ma ogólnopolski zasięg i cykliczny charakter. Poświęcona jest wymianie doświadczeń między naukowcami z dziedziny chemii analitycznej a osobami zainteresowanymi zastosowaniem nowoczesnych metod analizy instrumentalnej w badaniach obiektów zabytkowych, oraz przedstawicielami firm specjalizujących się w produkcji odpowiedniej, specjalistycznej aparatury. Wydarzenie służy integracji i współpracy różnych środowisk, przede wszystkim: chemików, konserwatorów, archeologów, historyków sztuki i przedsiębiorców. Zapewnia możliwość wymiany poglądów i doświadczeń związanych z badaniami dotyczącymi ochrony zabytków i komercjalizację ich wyników. Poprzez promocję współpracy przedstawicieli nauk ścisłych ze środowiskiem gospodarczym oraz prezentację nowoczesnych, innowacyjnych rozwiązań dotyczących ochrony zabytków, konferencja wpisuje się w realizację działań Miasta Stołecznego Warszawy na rzecz społecznego i gospodarczego rozwoju stolicy, określonych m.in. w Strategii Rozwoju m. st. Warszawy do 2020 r.

Rozwój współpracy władz lokalnych oraz środowisk naukowych i gospodarczych staje się bardziej skuteczny dzięki takim inicjatywom jak Konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”. Dlatego bardzo serdecznie zapraszam do udziału w jej dziesiątej edycji.

Z poważaniem
Hanna Gronkiewicz-Waltz

Prezydent m.st. Warszawy

X 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

Przewodnicząca:

Prof. dr hab. Ewa Bułska, Wydział Chemii UW, KSAiC KCA PAN

Vice- Przewodniczący:

dr Barbara Wagner, Wydział Chemii UW, KSAiC KCA PAN
Władysław Weker, Państwowe Muzeum Archeologiczne

Sekretarz:

Regina Dziklińska, Państwowe Muzeum Archeologiczne

Członkowie Komitetu:

dr hab. Piotr Girdwoyń, Anna Nowak, Damian Walszek, Uniwersytet Warszawski
Tomasz Mayer, Państwowe Muzeum Archeologiczne

AChwOZ'10

Spotkanie chemików

analityków z historykami

oraz konserwatorami

dzieł sztuki są

organizowane od

jedenastu lat i jesteśmy

przekonani, że jest

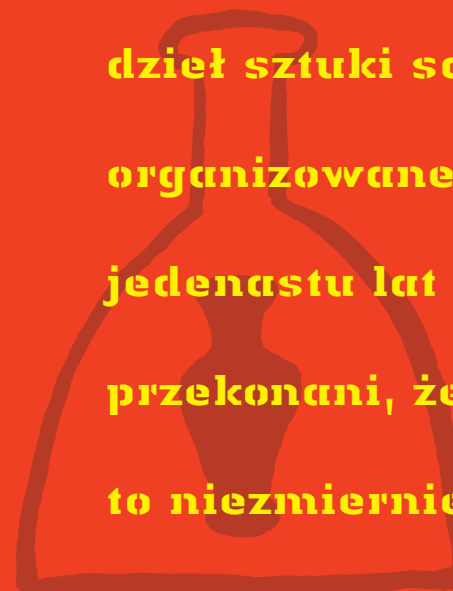
to niezmiernie ważny

element budowania

interdyscyplinarnej

współpracy.

Organizatorzy



czwartek, 9 XII 2010

• Wydział Chemii UW, ul. Pasteura 1

16⁰⁰-16³⁰ Rejestracja

16³⁰-16⁴⁵ otwarcie konferencji

16⁴⁵-17²⁵ *Cultural Heritage investigations by means of X-ray based methods* Koen Janssens (Uniwersytet w Antwerpii)

17²⁵-18⁰⁵ *Wpływ zmiany klimatu na dziedzictwo kulturowe Europy: wyzwania i perspektywy* Roman Kozłowski (PAN, Kraków)

od **18¹⁰** spotkanie uczestników konferencji

piątek, 10 XII 2009

• Państwowe Muzeum Archeologiczne, ul. Długa 52

9³⁰-9⁴⁵ rozpoczęcie konferencji, powitanie

9⁴⁵-9⁵⁵ wystąpienie Przedstawiciela Miasta st. Warszawy

sesja I: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach zabytków

10⁰⁰-10³⁵ *Fizykochemiczna analiza powstawania spękań w zaprawach zabytkowych* Ł. Bratasz (PAN, Kraków)

10³⁵-11⁰⁵ *Badania wybranych pigmentów z obrazów Antona Möllera i Hermanna Hana* B. Szmelter-Fausek (UMK, Toruń)

11⁰⁵-11³⁰ *Tkaniny prekolumbijskie – analiza wybarwień za pomocą LC-ESI MS/MS* K. Lech (Politechnika Warszawska)

11³⁰-11⁵⁰ przerwa na kawę

sesja II: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach zabytków

11⁵⁰-12²⁰ *Analiza składu masy ceramicznej i szkliw kolorowych kształtek ceramicznych pochodzących z Katedry p.w. Św. Jana Chrzciciela w Kamieniu Pomorskim* H. Stoksik (ASP, Wrocław)

12²⁰-12⁴⁵ *The Use of X-Ray Fluorescence in Art and Conservation* M. Dobby (Bruker UK Ltd, UK)

12⁴⁵-13⁴⁰ sesja posterowa / warsztaty XRF

• Zastosowanie technik spektroskopowych w nieinwazyjnych badaniach obiektów zabytkowych A. Klisińska-Kopacz (MN, Kraków)

• Analiza pozostałości organicznych w ceramice archeologicznej z zastosowaniem technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas J. Kałużna-Czaplińska (Politechnika Łódzka)

• Analiza organicznych pozostałości w neolitycznej ceramice ze Ślęży M. Michalska (Politechnika Łódzka)

• Analiza organicznych pozostałości w ceramice zabytkowej z grodziska w Chodliku oraz ceramice eksperymentalnej z zastosowaniem techniki GC/MS J. Kałużna-Czaplińska (Politechnika Łódzka)

• Fizykochemiczna analiza pozostałości w naczyniu kultury lendzielskiej z Osłonek E. Socha (Politechnika Łódzka)

• Zastosowanie badań skaningowych do identyfikacji domieszek w ceramice archeologicznej D. Riegert (Politechnika Warszawska)

• Analiza zmian mikrostruktury i właściwości lutowi stosowanych w witrażach w okresie od XIII do XX wieku H. Garbacz (Politechnika Warszawska)

• Analiza chemiczna obiektów archeologicznych przed i po procesie czyszczenia laserowego T. Onyszczuk (Politechnika Warszawska)

• Spektroskopowa identyfikacja współczesnych materiałów stosowanych w konserwacji zabytków A. Iwulska (PAN, Gdańsk)

• Naturalne kryształy apatyty jako potencjalny materiał odniesienia dla oznaczania składu pierwiastkowego archeologicznych obiektów kostnych metodą LA ICP MS B. Łazarz (Uniwersytet Warszawski)

• Spektroskopowe badania wpływu środków chemicznych na konserwowane obiekty bursztynowe B. Łydzba (Uniwersytet Wrocławski)

13⁴⁰-14²⁵ **obiad**

sesja III: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach zabytków

14²⁵-14⁴⁵ *Zastosowanie analizy mikro-dyfrakcyjnej do badań pigmentów* M. Grzesiak (PAN, Kraków)

14⁴⁵-15⁰⁵ *Złoto czy srebro? Analiza paciorków dekorowanych folią metalową.* A. Nowak (Uniwersytet Warszawski)

15⁰⁵-15²⁵ *Wykorzystanie atomowej spektrometrii absorpcyjnej do pomiarów par rtęci w pomieszczeniach z amalgamatowymi zwierciadłami.* M. Szuła (IMPiZŚ, Sosnowiec)

15²⁵-15⁴⁵ *Średniowieczne manuskrypty europejskie – synergia różnorodnych technik badawczych* B. Łydzba (Uniwersytet Wrocławski)

15⁴⁵-15⁵⁵ *Podsumowanie konferencji i wręczenie nagrody za najlepszy plakat*

15⁵⁵-16⁰⁰ **zakończenie konferencji**

Słowo wstępne

Konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” organizowana jest już od 11 lat i stała się interdyscyplinarnym forum wymiany informacji pomiędzy przedstawicielami nauk ścisłych i humanistycznych zajmujących się ochroną zabytków. Celem tych spotkań było umożliwienie systematycznego poznawania wzajemnych wymagań i potrzeb środowisk naukowych zainteresowanych badaniami materialnego dziedzictwa kulturowego oraz praktyków, zajmujących się na co dzień ratowaniem materialnych dóbr kultury.

Od samego początku interdyscyplinarny charakter konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” stymulował wymianę doświadczeń, którym sprzyja wyraźny wzrost zainteresowania archeometrią i chemią konserwatorską, jaki obserwujemy w ostatnich latach zarówno w Polsce jak i na arenie międzynarodowej. Referaty poświęcone konserwacji obiektów zabytkowych coraz częściej odwołują się do wyników profesjonalnych badań naukowych. Z drugiej strony, naukowcy z coraz większym zrozumieniem odnoszą się do problemów istotnych dla materii zabytkowej, co znajduje odzwierciedlenie w języku przekazu, coraz bardziej przystępnym dla konserwatorów i historyków sztuki.

Pierwsze spotkania odbywały się na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, przy ulicy Pasteura 1. Od kilku już lat, do grona współorganizatorów konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” dołączyło Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie i Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich z Oddziału Warszawskiego, zapraszając uczestników konferencji do gmachu Państwowego Muzeum Archeologicznego przy ulicy Długiej w Warszawie. Obecnie uczestnicy konferencji są gośćmi obu instytucji, wykłady inauguracyjne oraz spotkanie towarzyskie odbywają się w gmachu Wydziału Chemii, a wykłady zaplanowane na drugi dzień konferencji odbywają się w gościnnych murach Państwowego Muzeum Archeologicznego. Ważnym aspektem spotkań archeometrycznych jest ich otwarta formuła, a dobra i życzliwa atmosfera sprzyja prowadzeniu autentycznego dialogu środowisk

reprezentujących z jednej strony nauki ścisłej, a z drugiej strony humanistów, zajmujących się archeologią i sztuką konserwacji. Obie strony prezentują odmienne spojrzenie na te same zjawiska, co stanowi znakomitą podstawę do budowania interdyscyplinarnej współpracy. Zdajemy sobie sprawę, że i tym razem nie odpowiemy na wszystkie nurtujące nas pytania, ale wierzymy, że kolejne spotkania będą miejscem dysputy naukowej i wymiany doświadczeń.

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

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

W imieniu Komitetu Organizacyjnego
Ewa Bulska i Barbara Wagner

Cultural Heritage investigations by means of X-ray based methods

Koen Janssens,
Department of Chemistry,
University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerp, Belgium
koen.janssens@ua.ac.be

Easel paintings can be considered as extended and complex multilayered systems, where a variety of materials of different density and physico-chemical properties is applied on top of each other in various layers. We have recently demonstrated that by elemental imaging of large areas of canvas paintings and panels, it is possible to obtain, in a completely non-destructive manner, information about buried layers of the pictorial composition that were previously not visible to the naked eye. In two specific cases, one being Van Gogh's "Patch of Grass" and the other being Rembrandt's "The Laughing Rembrandt", completely new and previously inaccessible information was obtained.

Methods such as X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) and X-ray diffraction (XRD) can be employed to obtain additional information on the chemical or crystalline nature of the pigmented materials that are present and to gain insight into alteration processes that are happening inside or on/near the surface of the paintings.

These same methods can also be employed to monitor chemical and physical changes taking place during conservation treatments, e.g., of historical glass or of historical documents that has undergone substantial alteration/degradation. In this respect, also X-ray microtomography can play an interesting role in providing information on the three-dimensional configuration of the phases of heterogeneous materials. Examples involving the on-line monitoring of the decoloration treatment of historical stained glass samples and of historical documents written with ferro-gallic ink will be discussed.

Wpływ zmiany klimatu na dziedzictwo kulturowe Europy: wyzwania i perspektywy

Roman Kozłowski
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8,
30-239 Kraków
nkozlow@cyf-kr.edu.pl

Parametry klimatyczne w otoczeniu obiektów zabytkowych mają znaczny wpływ na zmiany w nich zachodzące, a w konsekwencji na stan zachowanie. Materiały występujące w obiektach zabytkowych podlegają pęcznieniu i skurczowi w odpowiedzi na zmiany temperatury i wilgotności względnej, ulegają uszkodzeniom fizycznym podczas cykli zamarzania i topnienia wody, lub przechodzenia do roztworu i krystalizacji soli pod wpływem czynników środowiska zewnętrznego. Szybkość ważnych reakcji chemicznych takich jak degradacja celulozy w papierze i tkaninach rośnie ze wzrostem temperatury. Temperatura i dostępność wody decydują o aktywności grzybów i owadów powodujących biodegradację materiałów organicznych.

Zmianę klimatu uznaje się powszechnie za jeden z najbardziej znaczących problemów środowiskowych, przed którym stoi ludzkość. Badania nad wpływem zmiany klimatu na życie społeczeństw Europy jest również priorytetem Unii Europejskiej. Wsparła ona finansowo dwa projekty mające na celu ocenę niszczącego potencjału zmiany klimatu na europejskie dziedzictwo kultury, jak i opracowanie właściwych strategii zapobiegawczych i adaptacyjnych. Projekt Arka Noego, realizowany w latach 2004–2007, skupił się na ilościowym opisie wpływu różnych parametrów klimatycznych na szeroko pojęte dziedzictwo kultury i zaproponował strategię ochrony materiałów i obiektów zabytkowych. W listopadzie 2009 rozpoczęła się realizacja projektu "Klimat dla Kultury". Będzie on trwał pięć lat i opracuje precyzyjne scenariusze zmiany klimatu, połączy je z modelami symulującymi mikroklimat panujący we wnętrzach budowli zabytkowych i muzeów oraz określi najpoważniejsze zagrożenia w różnych regionach Europy. Dotychczasowe badania pozwoliły na opracowanie ilościowych wskaźników zagrożeń materiałów zabytkowych przez czynniki klimatu. Drewno tworzące budowle i konstrukcje zabytkowe jest przykładem materiału zagrożonego wzmożoną degradacją biologiczną, na skutek rozwoju grzybów. Z kolei obiekty z drewna polichromowanego ilustrują narastające zagrożenie uszkodzeniami fizycznymi podłoża i warstw dekoracyjnych na skutek rosnących wahań wilgotności względnej.

Wzmożone zagrożenia będą wymagały stałego rozwoju i starannego planowania działań zapobiegających i ochronnych. Ze względu na rosnące wymagania ochrony środowiska działania te będą kładły nacisk na efektywne zużycie zasobów, w szczególności energii. Duże znaczenie będzie miała adaptacja budowli zabytkowych i muzeów do przewidywanych zmian klimatu, obejmująca zarówno tkankę budowlaną jak i procedury zarządzania budynkami.

Fizykochemiczna analiza powstawania spękań w zaprawach zabytkowych

Łukasz Bratasz, Dariusz Wilk,
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek
8, 30-239 Kraków
ncbratas@cyf-kr.edu.pl

Powstawanie spękań w warstwach zapraw jest jednym z najpowszechniejszych uszkodzeń obiektów zabytkowych. Spękania prowadzą do degradacji materialnej i estetycznej obiektu. Podstawową przyczyną powstawania spękań jest różna odpowiedź wymiarowa podłoża i warstwy zaprawy na bodźce środowiskowe. Autorzy zilustrują ten uniwersalny mechanizm powstawania spękań na przykładzie dwóch bardzo różnych zapraw historycznych: zaprawy klejowej stanowiącej warstwę przygotowawczą w malarstwie na desce oraz zaprawy opartej na cemencie romańskim, spoiwie stosowanym na ogromną skalę do wytwarzania dekoracji elewacji budynków w XIX i na początku XX wieku. Warstwa zaprawy klejowej na desce ulega uszkodzeniom na skutek znacząco wyższej odpowiedzi wymiarowej podłoża drewnianego na wahania wilgotności względnej w otoczeniu obiektu. W przypadku spadku wilgotności względnej, skurcz drewna będzie większy niż skurcz zaprawy, która zostanie poddana ścisłaniu, podczas gdy w przypadku wzrostu, pęcznienie drewna będzie większe niż pęcznienie zaprawy, która będzie rozciągana. Jeżeli rozbieżności zmian wymiarowych drewna i zaprawy przekroczą poziom krytyczny, zaprawa pęknie lub odspoi się od drewnianego podłoża. Zagrożenie uszkodzeniem zależy nie tylko od wielkości naprężenia, ale i liczby cykli naprężeń. Mniejsze naprężenia, ale powtarzane w trakcie dużej liczby cykli fluktuacji wilgotności względnej prowadzą do uszkodzeń zmęczeniowych, ze względu na kumulację mikrouszkodzeń.

Z kolei naprężenia w warstwach zapraw romańskich nakładanych na powierzchnie elewacji powstają w skutek nałożenia więzów na skurcz zapraw w trakcie wysychania. Proces ten powoduje występowanie powierzchniowych spękań. W trakcie badań wyznaczono fundamentalne właściwości zapraw romańskich: wielkość i kinetykę ich skurczu w odpowiedzi na szeroki zakres wartości wilgotności względnej otoczenia oraz ich charakterystykę mechaniczną podczas działania sił rozciągających, w szczególności krytyczne wartości odkształceń, przy których materiał pęka. Właściwości te poznano dla zapraw o różnym stosunkach spoiwa do kruszywa i wody do spoiwa, odzwierciedlających receptury historyczne stosowane do wytwarzania różnych elementów sztukaterii elewacyjnych: tynków, odlewów detali architektonicznych, czy też elementów ciągnionych. W badaniach uwzględniono różne warunki pielęgnacji zapraw. Poznanie właściwości szerokiego zestawu zapraw otworzyło możliwość takiego dostosowania składu zaprawy i warunków jej dojrzewania, aby maksymalnie ograniczyć zagrożenie spękaniami.

Badania wybranych pigmentów z obrazów Antona Möllera i Hermanna Hana

Bożena Szmelter-Fausek¹, Justyna Olszewska-Świetlik¹,
Maciej Pawlikowski²

1) Zakład Technologii i Technik Malarskich, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Sienkiewicza 30/32, 87-100 Toruń,
2) Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
bozenasz@doktorant.umk.pl

Niniejsze badania stanowią część większego projektu badawczego dotyczącego technologii i technik malarstwa gdańskich artystów „złotego wieku”. Projekt obejmuje badania obrazów dwóch malarzy gdańskich: Antona Möllera (1563/5 – 1611) i Hermanna Hana (1580 – 1627/8).

Głównym założeniem badań jest ustalenie cech wyróżniających warsztat malarski Antona Möllera od warsztatu Hermanna Hana – sposobu malowania oraz zastosowanych materiałów, w celu określenia autorstwa dzieł niesygnownych przypisywanych obu artystom, a także w celu ustalenia wpływu artystów niderlandzkich na technikę gdańskich artystów.

Badania techniki oraz identyfikacja wybranych pigmentów, obejmowały mikroskopowe analizy morfologii próbek oraz ich analizy chemiczne. Zwrócono szczególną uwagę na wielkość i charakter ziaren pigmentów oraz rozkład pierwiastków na przekrojach.

Badania prowadzono za pomocą analizy fluorescencji w UV-VIS, metody XRF (rentgenowska analiza fluorescencyjna) oraz SEM-EDS (skaningowa mikroskopia elektronowa z zastosowaniem mikros sondy rentgenowskiej).

Wykonane badania wykazały zgodność technologii i techniki malarstwa, jak również zastosowanych materiałów z regułami malarstwa europejskiego XVI i XVII w. Prowadzone badania techniki malarskiej są niezbędne do uzupełnienia analiz malarstwa z tego okresu a wyniki badań są przydatne dla historii sztuki, konserwacji i technologii malarstwa.

Tkaniny prekolumbijskie – analiza wybarwień za pomocą LC-ESI MS/MS

Katarzyna Lech, Maciej Jarosz

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3,
00-664 Warszawa,
klech@ch.pw.edu.pl

Przez tysiące lat izolacji na terenie Ameryki Południowej powstawały kolejne wielkie cywilizacje. Jednym z regionów o szczególnie bogatej historii było starożytne Peru, które przez wieki zamieszkiwane było przez kolejne kultury, m.in. Cupisnique, Chavin, Paracas, Nazca, Chimú i Chancay. W XV w. większość ówczesnych ludów została przyłączona do państwa Inków, tworząc największe imperium w prekolumbijskiej Ameryce, następnie podbite przez hiszpańskich konkwistadorów w 1532 r.

Obecnie na terenie Peru można odnaleźć liczne pozostałości po zamieszkujących ten teren kulturach. Należą do nich także tkaniny, które dziś stanowią grupę najbardziej znanych i charakterystycznych dzieł sztuki. Są to m.in. hafty, siatki, koronki, tapiserie i szmaciane lalki. Najpopularniejszymi motywami dekoracyjnymi były wizerunki bóstw, mitologicznych stworzeń i zwierząt, a także wzory geometryczne w zdecydowanych i intensywnych barwach. Pełną paletę kolorów uzyskiwano poprzez wykorzystanie dostępnych rodzimych barwników, takich jak koszenila, indygo, arnota, kampsesz, drzewo brazylijskie, drzewo fustykowe oraz rośliny marzannowate z gatunku *Relbunium* i *Galium*. Różnorodność stosowanych preparatów świadczy o wysokim poziomie technik barwienia tkanin kultur peruwiańskich.

Większość barwników naturalnych zawiera więcej niż jeden związek barwiący, zatem metody ich identyfikacji obejmują etap rozdzielania składników mieszaniny. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) pozwala rozdzielać podstawowe związki występujące w preparatach barwiących, a zastosowanie detektora spektrofotometrycznego UV-Vis oraz detektora tandemowej spektrometrii mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI MS/MS) umożliwia identyfikację rozdzielonych związków, przy czym ten ostatni dostarcza także informacji strukturalnych na temat badanych związków.

Do identyfikacji związków barwiących w peruwiańskich tkaninach prekolumbijskich zastosowano metodę z użyciem HPLC-UV-Vis-ESI MS. Wśród badanych obiektów były tekstylia wełniane i bawełniane przypisane kulturze Paracas (750 r. p.n.e.–100 r. n.e.), Chimú (850–1450 r. n.e.), Chancay (1200–1450 r. n.e.), Chuquibamba (1200–1450 r. n.e.) i Inca (1200–1532 r. n.e.). Otrzymane wyniki pozwoliły porównać preparaty barwiące stosowane przez różne ludy zamieszkujące starożytne Peru i szczegółowo poznać występujące w nich.

Analiza składu masy ceramicznej i szkliw kolorowych kształtek ceramicznych pochodzących z Katedry p.w. Św. Jana Chrzciciela w Kamieniu Pomorskim

Henryk Stoksik

Akademia Sztuk Pięknych im. E. Gepperta we Wrocławiu
Pl. Polski 3/4, 50-156 Wrocław
hst@asp.wroc.pl

Do badań wykorzystano kształtki ceramiczne pochodzące z południowej elewacji Katedry p.w. Św. Jana Chrzciciela w Kamieniu Pomorskim. Wykonane analizy makroskopowe i mikroskopowe oraz szereg analiz fizykochemicznych, pozwoliły uzyskać informacje odnośnie użytej masy ceramicznej oraz szkliw kolorowych do wykonania kształtek ceramicznych. Otrzymane wyniki badań stały się punktem wyjścia do rekonstrukcji masy ceramicznej i szkliw o takiej samej kolorystyce barw.

The analysis of the chemical composition of the ceramic mass and glazes of the coloured ceramic tiles from the St John the Baptist's Cathedral in Kamień Pomorski

The research utilized ceramic shaped tiles coming from the southern façade of the St John the Baptist's Cathedral in Kamień Pomorski. The macroscopic and microscopic analyses as well as a range of physical and chemical analyses that had been conducted made it possible to obtain information about the ceramic mass and coloured ceramic glazes used in the realization of the shaped ceramic tiles. The results of the research that were obtained will become a starting point for the reconstruction of the ceramic mass and glazes of the same colour scheme.

Wykorzystanie atomowej spektrometrii absorpcyjnej do pomiarów par rtęci w pomieszczeniach z amalgamatowymi zwierciadłami

Magdalena Szula¹, Aleksander S. Harkawy^{1,2}, Adam Prokopowicz¹, Anna Pusoska³, Andrzej Sobczak^{1,4}

- 1) Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec
- 2) Związek Polskich Artystów Plastyków – Katowice, Polonia – Art
- 3) Muzeum Narodowe w Krakowie, al. 3 Maja 1, 30-062 Kraków
- 4) Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, m.szula@imp.sosnowiec.pl

Do połowy XIX wieku w produkcji lusterek wykorzystywano rtęć. Taflę zwierciadlaną były produkowane sposobem ręcznym "na cholewę" czyli przez wydmuchiwanie bańki szklanej zwanej „cholewą” do kształtu walca następnie rozcinanej i prostowanej w piecu. Od 1756 roku rozpoczęto produkcję tafli metodą odlewania i walcowania oraz odprężania w piecach prostowniczych. Dalsza obróbka polegała na szlifowaniu tafli, polerowaniu kamieniem polerskim obciążonym filcem i „szmerglowaniu” czyli polerowaniu piaskiem. Na tak przygotowaną taflę szkła kładziono cienką cynową folię i zalewano rtęcią. Powstawał amalgamat cyny, dobrze przylegający do szkła. Skład amalgamatu to średnio około 25% rtęci i 75% cyny. Stop tworzą kryształy zawierające 19% wagowych rtęci. Przestrzenie między kryształami wypełnione są fazą ciekłą amalgamatu, w której 0–5% cyny jest rozpuszczone w rtęci. Dwufazowa powłoka odbijająca jest niestabilna i zmienia się w czasie. Rtęć z fazy ciekłej wolno odparowuje. Jednocześnie wzrasta warstwa krystaliczna, która pokrywa powierzchnię szkła. Proces korozyjny amalgamatu przebiega z tworzeniem się tlenków cyny i uwolnieniem nadmiaru rtęci z fazy stałej. Na tylnej części lusterek pojawiają się krople metalicznej rtęci.

Do badań wykorzystano atomową spektrometrię absorpcyjną z generowaniem zimnych par (CV-AAS). Podstawą przeprowadzonych badań były pomiary stężenia par rtęci w powietrzu w wybranych pomieszczeniach polskich muzeów z zabytkowymi zwierciadłami.

Złoto czy srebro? Analiza paciorków szklanych dekorowanych folią metalową

Anna Nowak¹, Tomasz Purowski², Barbara Wagner¹, Ewa Bulska¹

- 1) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
- 2) Instytut Archeologii i Etnologii PAN, Al. Solidarności 105, 00-140 Warszawa
anowak@chem.uw.edu.pl

Dwa wczesnośredniowieczne paciorki szklane, pochodzące ze stanowiska archeologicznego w Lubieniu zostały poddane analizie z zastosowaniem metody LA ICP MS, w celu ustalenia technologii produkcji i zdobienia. Szklane paciorki dekorowane folią metalową zachowane były w całości, dlatego do badania składu pierwiastkowego szkła oraz folii metalowej należało zastosować metodę analityczną umożliwiającą przeprowadzenie bezpośredniej analizy unikając etapu mechanicznego pobierania próbek. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej próbki uzyskanej w wyniku ablacji laserowej (LA ICP MS) spełnia przedstawione powyżej wymagania i dlatego została zastosowana w prezentowanych badaniach.

Paciorki z folią metalową miały budowę warstwową: osnowę stanowiło czarne lub bezbarwne szkło powlekane cienką warstwą folii metalowej, a całość pokryta była bezbarwną masą szklaną. Podczas długotrwałej depozycji paciorków w ziemi mogło dojść do osadzania lub wymiany składników gleby ze składnikami szkła, a wówczas jedynie skład chemiczny wewnętrznych warstw szkła pozostaje niezmienny w trakcie tych procesów i oddaje charakter pierwotnego wyrobu szklarskiego. Skomplikowana budowa analizowanych obiektów warunkowała sposób przeprowadzenia mikropróbki w wyniku ablacji laserowej.

W referacie przedstawione zostaną wyniki wielopierwiastkowej analizy paciorków szklanych, a w podsumowaniu omówimy możliwości i ograniczenia zastosowania metody LA ICP MS w analizie tego typu obiektów archeologicznych.

The Use of X-Ray Fluorescence in Art and Conservation

Michael Dobby

Bruker UK Ltd, Banner Lane, Coventry, CV4 9GH, UK
mike.dobby@bruker.co.uk

X-Ray Fluorescence (XRF) is one of the most versatile, non-destructive analytical techniques available today. Within a few minutes you can know what elements are present in virtually any material.

We will start with a brief look at X-Ray Fluorescence (XRF) theory and some of the many variables within the technique including the all important depth of analysis. We will then compare some different approaches to instrument design and consider how they could be used in the field of Art and Conservation.

The remainder of the talk will be looking at a wide range of applications of XRF, principally based upon the use of a Hand Held system.

It is possible to take an XRF spectrum of virtually any object and identify the elements present. This could be a painting, a wooden carving, bronze cannon, teeth from a burial or cremation, sample of glass, paper etc. To get the best result the operator needs to have control of all the instrument variables, voltage and current and beam profile through the use of filters and secondary targets, which Bruker allow you to do. Often it is necessary to take 2 spectra under different conditions to find the full story.

The Bruker Tracer instrument is used in over 500 museums and universities throughout the world. This means you can compare spectra and swap calibrations, even with the Artax users.

It is not always possible to produce meaningful numbers, quantification. As we look at the applications we will consider when quantification is possible and when not. Remember the answer is always in the spectrum!!

There will also be an opportunity for you to try out the instrument on the Bruker Polska booth.

Średniowieczne manuskrypty europejskie – synergia różnorodnych technik badawczych

Barbara Łydzba-Kopczyńska, Anna Rogulska,

Agnieszka Gruchalska, Grzegorz Rusek
Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego: ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
barl@wchuwr.pl

Przeprowadzone przez Clark'a badania średniowiecznych manuskryptów ukazały zasadność stosowania spektroskopii ramanowskiej w analizie jakościowej materiałów wykorzystanych do stworzenia rękopisów. Kolejne lata zaowocowały szeregiem prac ukazujących możliwości tej techniki analitycznej w identyfikacji starych atramentów, pigmentów i barwników. Powszechność stosowania spektroskopii ramanowskiej w porównywalnym stopniu jest wynikiem niedestrukcyjnego charakteru techniki jak również możliwości zastosowania jej w badaniach prowadzonych bezpośrednio na zabytkowym obiekcie bez niebezpieczeństwa jego uszkodzenia. Zadowalające wyniki uzyskiwane w trakcie badań wykonywanych *in situ* umożliwiają zidentyfikowanie użytego atramentu czy też palety pigmentów. Jednakże zjawisko fluorescencji często obserwowane podczas pomiarów substancji organicznych znacznie ogranicza jednoznaczne określenie spoiw zastosowanych przez dawnych mistrzów. Kolejnym, istotnym elementem badań ramanowskich jest czas pomiarowy. Jedną z naczelnych zasad w medycynie *Primum non nocere* znajduje również zastosowanie w analizie obiektów muzealnych. Konsekwencją jej respektowania często jest ograniczenie czasu pomiarowego, jaki zostaje przeznaczony na badania. W tej sytuacji naturalnym rozwiązaniem wydaje się pobranie próbek z badanego obiektu, co stwarza możliwość przeprowadzenia analizy opartej na szerokim spektrum technik analitycznych. Niestety w przypadku manuskryptów w przeważającej większości przypadków związane byłoby to z ich uszkodzeniem. Ostatnio podczas badań manuskryptów prowadzonych w laboratorium pojawiła się unikalna okazja pobrania próbek. Analizie spektroskopowej poddane zostały dwa cenne manuskrypty należące do zbiorów Zakładu Narodowego im. Ossolińskich we Wrocławiu: średniowieczna Biblia Hebrajska i *Brevarium Romanorum*. Mikro-spektroskopia ramanowska została zastosowana w badaniach Biblii Hebrajskiej i XV-wiecznego zachodniego brewiarza. Przeprowadzono badania *in situ* oraz próbek pobranych z obu manuskryptów. Ponadto próbki zostały poddane analizie z zastosowaniem spektroskopii ATR oraz spektroskopii mas, które z powodzeniem stosowane są w analizie spoiw. Zebrane w trakcie badań informacje umożliwiły identyfikację atramentów oraz materiałów malarskich użytych w procesie tworzenia zabytkowych manuskryptów. Ponadto dane te przyczyniły się do uściślenia pochodzenia i czasu ich powstania. Zastosowanie różnorodnych metod badań i technik analitycznych pozwoliło na ocenę zakresu ich wykorzystania oraz stopnia ich skuteczności w badaniach rękopisów.

¹ R. J. H. Clark, *Pigment Identification on Medieval Manuscripts by Raman Microscopy*, J. Mol. Struct. 347, 417-428 (1995)

Zastosowanie technik spektroskopowych w nieinwazyjnych badaniach obiektów zabytkowych

Anna Klisińska-Kopacz, Joanna Sobczyk, Janusz Czop
Muzeum Narodowe w Krakowie, al. 3 Maja 1, 30-062 Kraków
aklisinska@muzeum.krakow.pl

Badania analityczne obiektów zabytkowych dostarczają nie tylko cennych informacji na temat materiałów i technik stosowanych przez artystę, lecz również pozwalają na optymalny dobór procedur konserwatorskich. Ze względu na muzealną wartość badanych obiektów wymagana jest nieinwazyjność pomiarów połączona z możliwością zebrania jak największej ilości informacji, bez konieczności pobierania próbek. Wykorzystanie nowoczesnych technik spektroskopowych do badania obiektów, pozwala nie tylko na identyfikację materiałów wchodzących w ich skład, bądź produktów ich degradacji, lecz również na określanie ich rozkładów przestrzennych w obiekcie. O ile praca z obiektami niewielkich rozmiarów nie jest kłopotliwa i można stosować powszechnie używane rozwiązania aparaturowe, o tyle praca z dużymi dziełami, często o złożonej formie, wymaga aparatury im dedykowanej. Dodatkowo, duża różnorodność materiałów wchodzących w skład obiektów zabytkowych wymaga wykorzystania wielu technik analitycznych.

Głównym tematem pracy będzie przegląd technik spektroskopowych przystosowanych do badania dzieł sztuki bezpośrednio na galerii. Na przykładzie analiz wielkoformatowego pastelu Stanisława Wyspiańskiego „Apollo Spętany” oraz palety malarskiej użytej przez Jana Matejkę do namalowania obrazu „Joanna d’Arc” przedstawiona będzie możliwość identyfikacji pigmentów.

Analizy składu pierwiastkowego pigmentów wykonano metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (μ -XRF). Pomiary zarówno jakościowe, jak i mapy rozmieszczenia pierwiastków prowadzono przy użyciu przenośnego spektrometru ARTAX (Bruker) umożliwiającego nieinwazyjne i bezdotykowe wykonywanie badań, bez konieczności pobierania próbek. Dodatkowo, analizy składu chemicznego pigmentów wykonano przenośnym spektroskopem ramanowskim DeltaNu (Intevac Photonics), a pomiary barwy przenośnym spektrofotometrem USB4000 UV-VIS (Ocean Optics).

Analiza pozostałości organicznych w ceramice archeologicznej z zastosowaniem technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas

Joanna Kałużna-Czaplińska, Monika Michalska, Ewa Socha
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny
Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
jkaluzna@p.lodz.pl

Materiały wykorzystywane w przeszłości są przedmiotem badań archeologów, ponieważ zawierają wiele informacji na podstawie których można wywnioskować jak wyglądało życie przeszłych pokoleń. W ostatnich latach interesującym przedmiotem badań dla archeologów są pozostałości organiczne zachowane w naczyniach, których identyfikacja pozwala uzyskać dane m.in. o sposobie odżywiania w przeszłości oraz przeznaczeniu tych naczyń. Analiza organicznych pozostałości zachowanych w ceramice (zaabsorbowanych wewnątrz struktury ceramicznej lub zaadsorbowanych na jej powierzchni) pozwala określić do jakich celów stosowano naczynia ceramiczne, dostarcza nam ogromnej wiedzy na temat sposobu odżywiania (jakie produkty gotowano, przechowywano itp.) oraz prac wykonywanych w przeszłości. Wyroby ceramiczne stosowano głównie w gospodarstwie domowym: do gotowania, przygotowywania oraz gromadzenia produktów żywnościowych, a także w wytwórstwie: do wytwarzania smoły, dziegciu, barwników, wyprawiania skóry i nadawania jej walorów użytkowych (np. metodą natłuszczania) oraz do otrzymywania metali i stopów. W wyniku kontaktu produktów organicznych stosowanych w przeszłości z naczyniami ceramicznymi nastąpiło ich wniknięcie w wewnętrzną strukturę tych naczyń.

Pozostałości organiczne zawarte w próbkach naczyń ceramicznych analizowane są zazwyczaj z zastosowaniem: chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), oraz ze spektrometrią mas podczerwieni z transformacją Fouriera (GC-FTIRMS), chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC-MS). Przeanalizowano wyniki badań pozostałości organicznych w ceramice archeologicznej uzyskane z zastosowaniem technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas w oparciu o współczesne dane pochodzące z literatury światowej.

Analiza organicznych pozostałości w neolitycznej ceramice ze Ślęży

Monika Michalska¹, Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Halina Młodecka²

- 1) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
- 2) Muzeum Archeologiczno-Etnograficzne w Łodzi, Plac Wolności 14, 91-415 Łódź
monika.michalska@p.lodz.pl

Powszechnie wiadomo, iż w niewyglądzonej ceramice zachowują się związki organiczne pochodzące z czasów użytkowania naczynia. Chemiczne badania organicznych pozostałości w archeologicznych naczyniach pozwoliły dotychczas na oznaczenie w nich wielu różnych substancji, dzięki którym uzyskujemy ważne informacje o dawnych kulturach. W tych powszechnych badaniach znaleziono oleje roślinne, tłuszcze zwierząt lądowych (z mięsa i mleka), tłuszcze zwierząt morskich, żywic, smoły brzoźowej, wosków roślinnych, wosku pszczelego, oleju palmowego, bitumin naftowych i inne związki. Oczywiście jest jednak, że pierwotny materiał ulegał przekształceniom pod wpływem temperatury w trakcie pierwotnego przygotowywania, później w wyniku długotrwałego oddziaływania środowiska, w którym naczynie przebywało i wreszcie w trakcie przechowywania w muzeach. W naczyniu mogły być również sporządzane mieszaniny różnych substancji. Dlatego analiza organicznych pozostałości wymaga dużej ostrożności w interpretacji. Opiera się ona głównie na analizie zachowanych kwasów tłuszczowych oraz biomarkerów (składników specyficznych dla danego typu żywności), które są diagnozowane przez stabilne molekuly zachowane w organicznym materiale.

Przedmiotem naszych badań były trzy fragmenty ceramiki pochodzącej z różnych naczyń neolitycznych ze stanowiska 10 w Ślęzie, gm. Kobierzyce. Wyróżniały się one obecnością przywry na powierzchniach wewnętrznych ścianek. Celem naszych badań było ustalenie rodzaju produktów pierwotnie przechowywanych lub przetwarzanych w tych trzech naczyniach. Do identyfikacji molekularnych struktur w naszych badaniach wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią (GC/MS). Połączenie obu technik jest współcześnie jednym z najbardziej skutecznych narzędzi pozwalających dokonywać rozdziału i identyfikacji mieszanin związków organicznych. Na podstawie uzyskanego składu chemicznego można wnioskować o pierwotnej zawartości naczyń.

Analiza organicznych pozostałości w ceramice zabytkowej z grodziska w Chodliku oraz ceramice eksperymentalnej z zastosowaniem techniki GC/MS

Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Agnieszka Białek², Paweł Lis³

- 1) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
- 2) Katedra Bromatologii Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, Banacha 1, 02-097 Warszawa
- 3) Muzeum Nadwiślańskie w Kazimierzu Dolnym, Podzamcze 20, 24-120 Kazimierz Dolny
jkaluzna@p.lodz.pl

Badania ceramiki, jednego z artefaktów najczęściej odkrywanych na stanowiskach archeologicznych, są powszechnie uważane za bogate źródło informacji o wielu aspektach życia społecznego dawnych cywilizacji. Do pełnego zrozumienia jej funkcji w ostatnich latach coraz częściej stosuje się analizę organicznych pozostałości obecnych w ściankach naczyń. Tłuszcze są grupą związków organicznych najczęściej wykorzystywaną w analizie ceramiki pod kątem organicznych pozostałości. W porównaniu do innych biomolekuł są one najbardziej odporne na degradację w wyniku szkodliwego działania czynników środowiska czy aktywności mikroorganizmów.

W przeprowadzonych badaniach, do analizy kwasów tłuszczowych zastosowano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas. Materiał analityczny, stanowiły dwie grupy ceramiki naczyniowej. Pierwszą z nich były naczynia ceramiczne, stosowane podczas działań eksperymentalnych do przygotowywania trzech rodzajów potraw. Naczynia te wykonane były zgodnie ze standardami garncarstwa wczesnośredniowiecznego techniką taśmową, z surowca ilastego pozyskanego w rejonie grodziska w Chodliku. Drugą grupę badanego materiału stanowiły próbki pobrane z czterech naczyń zabytkowych, pochodzących z badań wykopaliskowych grodziska w Chodliku.

W badanym materiale zidentyfikowano kwasy tłuszczowe, węglowodory nasycone i nienasycone, których obecność może wskazywać na używanie tych naczyń do gotowania, barwniki, sterole – zarówno roślinne jak i zwierzęce oraz inne związki, których obecność może sugerować pochodzenie pozostałości i przeznaczenia naczyń.

Fizykochemiczna analiza pozostałości w naczyniu kultury lendzielskiej z Osłonek

Ewa Socha¹, Joanna Kałużna-Czaplińska¹, Halina Młodecka², Krzysztof Polański³

- 1) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,
- 2) Muzeum Archeologiczno-Etnograficzne w Łodzi, Plac Wolności 14, 91-415 Łódź,
- 3) Wydział Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153
ewa.socha@p.lodz.pl

Przedmiotem badań był fragment naczynia ceramicznego znajdującego się w zbiorach Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi. Pochodzi ono z Osłonek, gmina Osiećciny, województwo kujawsko-pomorskie, ze stanowiska archeologicznego nr 1 z jamy 248, datowanego na neolit, kulturę lendzielską (4500–4400 cal BC).

Jest to dno naczynia bliżej nieokreślonej formy szerokootworowej. Grubość ścianki naczynia 7 mm stopniowo zwiększa się w kierunku dna osiągając 9–10 mm. Barwa ścianki naczynia od strony zewnętrznej jest jednolita, czerwona. Wewnętrzna powierzchnia pokryta jest ciemnoszarą substancją o nierównej powierzchni grubości ok. 1–2 mm. Na dnie naczynia nierówności są największe. Przełom ścianki naczynia jest dwubarwny: od strony zewnętrznej czerwony, od wewnętrznej czarny. W masie ceramicznej widoczne są liczne ziarna tłuczni mineralnego wielkości do 2–3 mm oraz stłuczki ceramicznej o maksymalnej wielkości 5 mm.

Wygląd przełomu oraz obecność przywartej substancji sugeruje, że naczynie mogło być używane do przygotowywania posiłków na otwartym ogniu.

Celem badań było potwierdzenie tej hipotezy i ustalenie rodzaju przygotowywanych potraw na podstawie badań z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Ponadto wykonane zostały wstępne badania składu pierwiastkowego ciemnoszarej substancji przywartej do wewnętrznej ścianki naczynia ceramicznego z zastosowaniem rentgenowskiego spektrometru fluorescencyjnego.

Zastosowanie badań skaningowych do identyfikacji domieszek w ceramice archeologicznej

Dorota Riegert, Katarzyna Konopka
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
dorota.riegert@inmat.pw.edu.pl

Głównym celem prac przedstawionych w artykule było wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektronowej z przystawką EDS do badania ceramicznych naczyń archeologicznych. Badania te pozwoliły na obserwację kształtu i rozmiaru domieszek, a także na badania składu chemicznego mineralnych domieszek, które umożliwiają identyfikację minerału. Materiał do badań stanowiły fragmenty glinianych naczyń archeologicznych pochodzących z terenów Polski i Niemiec z X wieku.

Badania przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej pozwalają przy różnych powiększeniach na obserwację minerałów o różnej frakcji, min. Grubej frakcji która była dodawana celowo, a także frakcji drobnej, która jest naturalnym składnikiem gliny. Badania te pozwoliły także na identyfikację grup minerałów na podstawie kryterium ich kształtów. Jedną grupę stanowiły domieszki o kształtach kulistych, drugą grupę stanowią minerały o kształtach wieloboków. Badania punktowej analizy składu chemicznego (SEM-EDS) pozwalają na zidentyfikowanie grup minerałów np. kwarcu lub minerału żelaza.

Analiza zmian mikrostruktury i właściwości lutowi stosowanych w witrażach w okresie od XIII do XX wieku

Jarosław Pura, Marta Zwolińska, Halina Garbacz
Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska
ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
haga@inmat.pw.edu.pl

Witraże w swej dzisiejszej postaci pojawiły się na przełomie X i XI wieku. Historia ich rozwoju obejmuje głównie modyfikację składu szkła i używanych barwników. Niewiele natomiast wiadomo na temat technologii łączenia szkła.

Przedmiotem analizy były fragmenty lutowi pochodzących z witraży wykonanych w okresie od XIII do XX wieku z obiektów sakralnych z terenu Wielkiej Brytanii, Hiszpanii, Belgii, Niderlandów i Polski. Próbkę do badań uzyskano z Instytutu Archeologii i Etnologii PAN.

Celem przeprowadzonych badań było określenie cech wspólnych lutowi w zakresie składu chemicznego użytych materiałów oraz zastosowanych technologii. Analiza umożliwiła wyłonienie parametrów pozwalających na późniejszą identyfikację złączy witraży o nieznanym miejscu lub okresie pochodzenia.

Badane próbki początkowo scharakteryzowano w oparciu o analizę makroskopową, obserwacje mikroskopowe oraz pomiary mikrotwardości. Wykonano także szczegółowe badania składu chemicznego, przy użyciu energorozdzielczej mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), spektroskopii promieniowania rentgenowskiego (XRF) oraz spektroskopii elektronów Auger (AES). Ponadto przeprowadzono analizę składu fazowego nalotów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Badania makroskopowe wykazały charakterystyczne cechy topograficzne oraz barwy powierzchniowych nalotów. Na powierzchniach bocznych niektórych próbek ujawniono odciski będące śladami po procesie walcowania wzdłużnego. Wskazano, charakterystyczne cechy stanu powierzchni lutowi w zależności od miejsca ich pochodzenia.

W oparciu o analizę składu chemicznego lutowi ujawniono podobieństwa oraz cechy charakterystyczne próbek pochodzących z poszczególnych obszarów Europy. Udało się także określić tendencje do zmiany składu chemicznego wraz z okresem powstania niektórych lutowi.

Analiza chemiczna obiektów archeologicznych przed i po procesie czyszczenia laserowego

Tomasz Onyszczyk¹, Elżbieta Fortuna-Zalesna¹, Jan Marczak², Andrzej Koss³, Halina Garbacz¹

- 1) Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
- 2) Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
- 3) ASP w Warszawie, Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa
tonyszczyk@gmail.com

Wszystkie dzieła sztuki wystawione na działanie agresywnego środowiska ulegają procesom degradacji. Proces ten jest szczególnie widoczny w przypadku obiektów wykonanych z metali, które po wieloletniej ekspozycji pokrywają się produktami korozji. W celu ochrony obiektów przed dalszym niszczeniem konieczna jest identyfikacja produktów korozji, usunięcie powstałych nawarstwień, a następnie zabezpieczenie powierzchni przed niszczącym działaniem środowiska. Obecnie dostępnych jest wiele metod konserwatorski pozwalających na czyszczenie powierzchni m. in. elektrochemiczne, mechaniczne takie jak: śrutowanie lub szrotkowanie. Jednak metody te nie są obojętne dla materiału podłoża i często powodują uszkodzenia czyszczonych obiektów. Alternatywą dla tych procesów jest metoda czyszczenia powierzchni z wykorzystaniem lasera. Metodę tą po raz pierwszy zastosowano na początku lat 70-tych ubiegłego wieku. Obecnie z powodzeniem stosuje się ją do czyszczenia rzeźb wykonanych z różnego rodzaju kamieni. Kwestią sporną pozostają jednak granice stosowalności techniki laserowej do czyszczenia obiektów wykonanych z metali, ze względu na wciąż nierozwiązane problemy dotyczące wpływu promieniowania na topografię i skład chemiczny powierzchni.

W ramach projektu MATLAS finansowanego z Funduszu Norweskiego podjęto próby oceny wpływu czyszczenia laserowego na obiekty archeologiczne wykonane ze stopów miedzi. Do badań wytypowano 12 obiektów m. in. kabłączek skroniowy, pierścionek i okucie. W pierwszym etapie badań została przeprowadzona szczegółowa charakterystyka warstw wierzchnich (produktów korozji) z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką EDS, analizy Ramana, tomografii komputerowej, profilometru i kolorymetru. Następnie obiekty poddano czyszczeniu przy użyciu lasera ReNOVALaser, przy zastosowaniu impulsów nano i mikrosekundowych. Po procesach obróbki laserowej przeprowadzono analizę obiektów. Na podstawie uzyskanych wyników określono wpływ promieniowania laserowego na zmianę topografii powierzchni, skład chemiczny i fazowy czyszczonych dzieł sztuki. Badania pokazały, że czyszczenie laserowe może być z powodzeniem stosowane do usuwania warstw korozyjnych z obiektów archeologicznych wykonanych ze stopów miedzi.

Spektroskopowa identyfikacja współczesnych materiałów stosowanych w konserwacji zabytków

Anna Iwulska¹, Rafał Jendrzewski¹, Małgorzata Musiela²,
Mirosław Sawczak¹, Iwona Żmuda – Trzebiatowska¹, Gerard Śliwiński¹
1) Zakład Fotofizyki, Instytut im. R. Szewalskiego PAN, ul. Fizyka 14,
80-231 Gdańsk,
2) Restauro Sp. z o.o. ul. Łazienna 4, 87-100 Toruń
aiwulska@imp.gda.pl

Zagadnienie identyfikacji materiału historycznego występuje w zasadzie w każdym projekcie z zakresu praktyki konserwatorskiej. Poprawne rozwiązanie tego zagadnienia stanowi niejednokrotnie problem a trudności w tym zakresie stwarzają dodatkowo materiały stosowane w konserwacji zabytków w ostatnich dziesięcioleciach oraz nowe materiały i technologie [1,2]. Konserwatorzy mają do czynienia z obiektami impregnowanymi w niedalekiej przeszłości szkłem wodnym, żywicami – w tym epoksydowymi, czy też przesyconymi olejami oraz substancjami bitumicznymi, lub przemalowanymi farbami olejnymi i kazeinowymi. Przykładem technologii znajdującej coraz szersze zastosowanie w konserwacji jest ablacyjne, laserowe oczyszczanie powierzchni obiektów. W tym przypadku, skutek naświetlania laserem materiałów użytych w poprzednich interwencjach konserwatorskich może spowodować reakcję szkodliwą dla oryginalnej substancji historycznej a efekty tej reakcji mogą być nieodwracalne. Powyższe wskazuje, że dla wymienionej grupy współczesnych materiałów i technologii istnieje potrzeba opracowania metody i zebrania danych analitycznych dla celów identyfikacji.

W niniejszej pracy zbadano charakterystyki widmowe współczesnych materiałów konserwatorskich, takich jak: funcosil KSE 300, funcosil SL i funcosil FC wosk naturalny (pszczeli) i syntetyczny (cosmolloid H80), paraloid B72, epidian 5, oraz farb: wapiennej i silikonowej. Zmierzono również widma referencyjne podłoży: kamienia wapiennego, piaskowca, cegły gotyckiej oraz marmurów. Widma ramanowskie rejestrowano w zakresie 100 – 3200 cm^{-1} , jako wynik uśredniony z co najmniej 4 pomiarów. Pomiaru komplementarne wykonano techniką spektroskopii absorpcyjnej rozproszeniowej w bliskiej podczerwieni (NIR) w zakresie 1300 – 2500 nm z rozdzielczością 2 nm. Ponadto, pomierzono widma próbek modelowych (podłoże + materiał konserwatorski).

Uzyskane widma referencyjne umożliwiają identyfikację preparatów nałożonych na powierzchnię kamienia podczas wcześniejszych prac konserwatorskich i służą poprawnemu wyborowi materiałów przeznaczonych do użycia w bieżącej konserwacji.

Badania wykonano w ramach projektu POIG.01.04.00-04-011/09-00.

Naturalne kryształy apatyty jako potencjalny materiał odniesienia dla oznaczania składu pierwiastkowego archeologicznych obiektów kostnych metodą LA ICP MS

Beata Łazarz¹, Barbara Wagner¹, Ewa Bulska¹, Damian Walaszek¹,
Irena Segal², Ludwik Halicz²
1) Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1,
02-093 Warszawa
2) Geological Survey of Israel, 30 Malkhe Israel St., Jerusalem, 95501,
Israel
damwalaszek@chem.uw.edu.pl

Spektrometria Mas z Jonizacją w Plamie Indukcyjnie Sprężonej próbkę uzyskaną w wyniku Ablacji Laserowej (LA ICP MS) jest coraz częściej stosowana w analizie archeologicznych obiektów wykopaliskowych, w tym materiałów kostnych. LA ICP MS należy do metod mikro-niszczących charakteryzujących się wysoką czułością. Umożliwia jednoczesną wielopierwiastkową analizę w szerokim zakresie stężeń, a także uzyskiwanie informacji izotopowej. Jednocześnie LA ICP MS obarczona jest szeregiem ograniczeń, pośród których za poważne uznawana jest niewystarczająca dostępność stałych certyfikowanych materiałów odniesienia o matrycy zgodnej z analizowaną próbką.

Apatyt, występujący w kościach w ilości około 60% wag. i nawet do 90% wag. w szkliwie zębów, jest głównym składnikiem archeologicznych pozostałości szkieletów kręgowców. Założono więc chemiczne podobieństwo pomiędzy naturalnymi kryształami apatyty oraz archeologicznymi obiektami kostnymi.

W pierwszym etapie metoda LA ICP MS posłużyła do zbadania jednorodności oraz określenia składu pierwiastkowego badanych apatyty. Na tej podstawie dokonano wyboru kryształu apatyty, który mógłby zostać użyty jako materiał odniesienia podczas analizy elementarnej archeologicznych obiektów kostnych metodą LA ICP MS.

Następnie wybrany kryształ apatyty oraz certyfikowany materiał odniesienia NIST 610 zostały użyte jako wzorce zewnętrzne podczas analizy elementarnej materiałów odniesienia NIST: 1400 i 1486. Zestawienie uzyskanych wyników posłużyło ocenie poprawności wyboru wzorca na potrzeby analiz archeologicznych obiektów kostnych metodą LA ICP MS.

Spektroskopowe badania wpływu środków chemicznych na konserwowane obiekty bursztynowe

Barbara Łydzba-Kopczyńska¹, Ewa Biątek², Władysław Weker²

- 1) Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego: ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
- 2) Państwowe Muzeum Archeologiczne Warszawa, ul. Długa 52, 00-241 Warszawa
barl@wchuwr.pl

Obiekty bursztynowe znajdujące się w zbiorach Muzeum Archeologicznego w Warszawie są poddawane konserwacji roztworami żywicy nitrocelulozowej i akrylowej. W celu oceny wpływu żywic na konserwowane obiekty archeologiczne podjęto badania spektroskopowe obejmujące m.in. pomiary IR i ramanowskie. Przebadano pochodzące z kolekcji muzeum zabytki bursztynowe, które zostały zakonserwowane żywicą nitrocelulozową i akrylową. Analogiczne badania wykonano dla próbek bursztynów pochodzących z tego samego obiektu, konserwowanych żywicami jak i niepoddanych ich działaniu.

Analiza widm bursztynu konserwowanego i nie konserwowanego wykazuje, że użycie wymienionych żywic nie wyklucza możliwości identyfikacji jego pochodzenia. Ma to szczególne znaczenie w przypadku badań zabytkowych obiektów bursztynowych poddanych już zabiegom konserwatorskim. Uzyskanie odpowiedzi na jedno z najczęściej stawianych przez archeologów pytań, dotyczących pochodzenia analizowanego obiektu jest wciąż możliwe na drodze badań spektroskopowych.



Organizatorzy składają

podziękowania **firmom,**

których wsparcie finansowe pozwoliło

zorganizować tegoroczną konferencję

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków X



GBC POLSKA



PHOTRON PTY. LTD.



Member SPEX CertiPrep Group

GBC POLSKA

ul. Lubomira 4
04-002 Warszawa
www.gbcpolska.pl
gbc@gbcpolska.pl

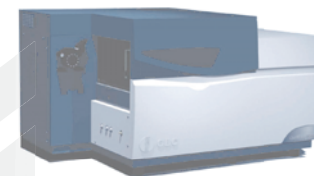


PHOTRON PTY. LTD.



Member SPEX CertiPrep Group

Spektrometry AAS
Spektrofotometry UV-Vis
Spektrometry ICP
Spektrometry ICP-MS
Chromatografy 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
Młynki laboratoryjne
Stapiarki
Praski laboratoryjne



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

GBC POLSKA

ul. Lubomira 4
04-002 Warszawa
tel.: (+48 22) 810 01 28
faks: (+48 22) 870 24 08
www.gbcpolska.pl
gbc@gbcpolska.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 znajdują 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



CENTRUM METROLOGII CHEMICZNEJ
przy WYDZIALE CHEMII
UNIwersYTETU WARSZAWSKIEGO

zaprasza na:

STUDIA PODYPLOMOWE W ZAKRESIE METROLOGII CHEMICZNEJ

Studia skierowane są do:

Osób zawodowo związanych z pomiarami
chemicznymi

Doktorantów studiów chemicznych
i pokrewnych

Pracowników laboratoriów:
- Środowiskowych
- Przemysłowych
- Klinicznych

Nauczycieli chemii

Tematyka zajęć

Zasady metrologii chemicznej

Szacowanie niepewności pomiarów

Wymagania normy PN EN ISO/IEC 17025

Walidacja metod pomiarowych

Spójność pomiarów chemicznych

Badania międzylaboratoryjne

Certyfikowane materiały odniesienia

Elementy statystyki

www.chem.uw.edu.pl/metrologia



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

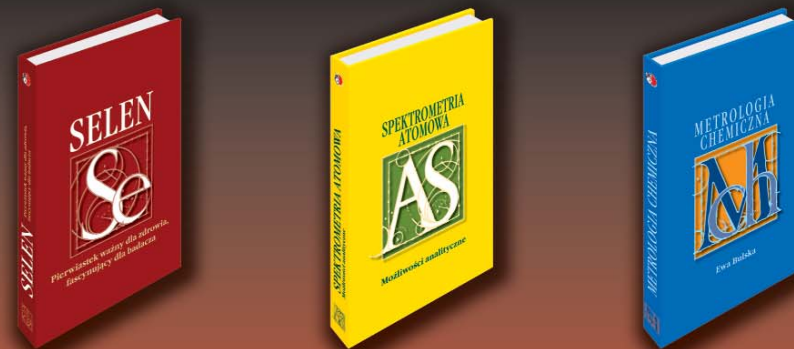
tel. 0 22 842 65 72
fax 0 22 642 08 40
e-mail: malamut@malamut.pl

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”.



Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej KOMITET CHEMII ANALITYCZNEJ PAN

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

Organizacja spotkań naukowych

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

Propagowanie metrologii chemicznej

Europejski projekt TrainMiC – w zakresie metrologii chemicznej.

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

Pod auspicjami Komisji wydane zostały następujące książki:

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



**Analiza Chemiczna
w Ochronie Zabytków**

KONFERENCJA XI

Warszawa

8 – 9 grudnia 2011 roku

ORGANIZATORZY

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej Komitetu Chemii
Analitycznej PAN
Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie
Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich. Oddział Warszawa

Sympozja 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 analitycznych
w analizie różnorodnych obiektów zabytkowych
oraz opracowywaniu skutecznych metod konserwatorskich.

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

Komitet Organizacyjny:

Przewodnicząca:
dr Barbara Wagner

Vice- Przewodniczący:
Władysław Weker

Sekretarz:
Regina Dziklińska

Komitet Naukowy:

Prof. dr hab. Ewa Bulska
dr hab. Piotr Girdwoyń
Dorota Ignatowicz-Woźniakowska



