

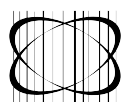
ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW

XVII



7–8 grudnia 2017
Warszawa

Organizatorzy:



Zespół Analizy Spektralnej
Komitetu Chemii Analitycznej PAN



Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego



Centrum Nauk
Biologiczno-Chemicznych
Uniwersytetu Warszawskiego

Centrum Nauk
Biologiczno-Chemicznych UW



Państwowe Muzeum
Archeologiczne



Wydawnictwo MALAMUT

XVII

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

Warszawa, 7-8 grudnia 2017

XVII Konferencja naukowa **Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków**

KOMITET NAUKOWY:

Przewodnicząca Komitetu Naukowego

dr hab. Barbara Wagner

Wiceprzewodnicząca

prof dr. hab Ewa Bulska

Członkowie Komitetu Naukowego

prof. dr hab. Piotr Targowski

prof. ASP dr hab. Marzenna Ciechańska

dr Elżbieta Pilecka-Pietrusińska

dr Dariusz Wilk

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego

dr Piotr Bieńkowski

Członkowie Komitetu Organizacyjnego

Olga Syta

Władysław Weker

Spotkania chemików analityków z historykami oraz konserwatorami dzieł sztuki są organizowane od 1999 roku i jesteśmy przekonani, że jest to niezmiernie ważny element budowania interdyscyplinarnej współpracy.

ORGANIZATORZY:

Zespół Analizy Spektralnej Komitetu Chemii Analitycznej PAN

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych UW

Państwowe Muzeum Archeologiczne

Wydawnictwo MALAMUT

SŁOWO WSTĘPNE

Już po raz siedemnasty spotkamy się na początku grudnia, podczas konferencji poświęconej badaniom obiektów zabytkowych. Konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” stała się ważnym wydarzeniem w programie naukowym wielu instytucji, których przedstawiciele od kilkunastu lat biorą udział w ożywionej dyskusji na temat sposobów i możliwości badania materii zabytkowej w świecie dynamicznie rozwijających się metod instrumentalnych. Uczestnicy poprzednich edycji konferencji wielokrotnie podkreślali, że bardzo cenią te coroczne spotkania. Konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków”, to nie tylko forum wymiany własnych doświadczeń naukowych, ale także miejsce spotkań przedstawicieli środowisk zajmujących się podobnymi zagadnieniami naukowymi, stwarzające dogodną przestrzeń prezentowania nowych rozwiązań technicznych, jakie można z powodzeniem zastosować w tym specyficznym obszarze badawczym. Szczególny charakter prowadzonych badań obiektów zabytkowych jest oczywisty dla każdego z nas, każdego uczestnika konferencji, który ma świadomość tego, że to nie jedynie potencjał aparaturowy decyduje o powodzeniu realizowanych projektów. W każdym wykładzie, w każdej dyskusji i z każdego plakatu wyraźnie przebiega się, ponad wszystkie szczegółowe informacje techniczne, dbałość o zachowanie spójności fizycznej i długoterminowe szacowanie wpływu prowadzonych pomiarów na trwałość badanych obiektów.

Kolejna konferencja przed nami. Wzorem lat ubiegłych została zorganizowana przez Zespół Analizy Spektralnej Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Wydział Chemii oraz Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie oraz Wydawnictwo MALAMUT. A głównym celem konferencji jest umożliwienie wymiany doświadczeń między specjalistami w zakresie badań fizycznych i chemicznych, a osobami zainteresowanymi zastosowaniem nowoczesnych metod analizy instrumentalnej w badaniach obiektów zabytkowych. W imieniu Komitetu Naukowego życzymy Państwu owocnych dyskusji !

w imieniu Komitetu Naukowego
Ewa Bulska i Barbara Wagner

XVII Konferencja naukowa Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

PROGRAM KONFERENCJI

7 XII 2017 (czwartek)

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii UW,
ul. Żwirki Wigury 101, Warszawa

12.30–16.00 **Rejestracja**

13.00–15.30 **Warsztaty**

Poniższe warsztaty będą prowadzone równolegle. Osoby chętne do uczestniczenia w warsztatach proszone są o przesłanie informacji w których zajęciach zamierzają wziąć udział. **Informacje prosimy przysyłać na e-mail: analitka@malamut.pl**

I. Zastosowanie mobilnej spektrometrii Ramanowskiej:

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom klientów firmy wprowadzając do swoje oferty coraz mniejsze urządzenia. Jednym z nich jest spektrometr ramanowski Bravo który znajduje się ofercie firmy MS Spektrum. Bravo to niezawodny, wysoce zaawansowany przenośny analizator do identyfikacji substancji wykorzystujący spektroskopię Ramana. Zastosowana konstrukcja i technologie umożliwiają identyfikację zarówno ciemnych, fluoryzujących, jak i słabo rozpraszających próbek w przeciągu kilku sekund. Jego niewielkie wymiary, niska waga oraz rozwiązania bazujące na podwójnym laserze wzbudzającym zapewnia wszechstronne zastosowanie między innymi w nieniszczących badaniach konserwatorskich, analizie minerałów czy pigmentów

II. Obrazowanie tekstury obiektów metodą PTM RTI:

Wielomianowe mapy tekstury (zwane czasem obrazowaniem z transformacją połysku) to nowa technika tworzenia i obróbki komputerowej obrazów, służąca rejestracji i uwidocznieniu cech powierzchni obiektu. Powstały obraz pozwala na interaktywny wybór kąta oświetlenia powierzchni oraz zastosowanie algorytmów obróbki obrazu wydobywających w niezwykle sposób detale tekstury niewidoczne tak gołym okiem, jak i przy użyciu innych technik instrumentalnych. Metoda znalazła zastosowanie w badaniu i dokumentacji obiektów muzealnych (tabliczki z pismem klinowym, powierzchnie z warstwami malarskimi, manuskrypty na podłożu papierowym i pergaminie, pismo wgłębione, pieczęcie suche i woskowe, ceramika), w dokumentacji efektów działań konserwatorskich, a także w analizie kryminalistycznej śladów. Warsztaty składać się będą z części wprowadzającej do teorii i techniki rejestracji map tekstury z instruktorem budowy własnego zestawu do rejestracji PTM RTI, oraz z części praktycznej, w czasie której uczestnicy będą mogli również zarejestrować obrazy dla przyniesionych obiektów.

15.30–16.00 **przerwa na kawę**

16.00–16.20 **Otwarcie konferencji**

16.20–17.10 **Václav Pitthard: Art of Chromatography – Chromatography in Art**

17.10–18.00 **Magdalena Biesaga: Odzyskane kolory – dlaczego potrzebujemy Chromatografii**

18.00–18.15 **Piotr Targowski: Podsumowanie drugiego konkursu MOLAB PL/FIXLAB PL**

od 18.15 **Spotkanie uczestników konferencji przy lampce wina**

XVII Konferencja naukowa Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

8 XII 2017 (piątek)

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii UW,
ul. Żwirki Wigury 101, Warszawa

sesja I

9.00–9.30

Rozpoczęcie konferencji przez prof. dr hab. Ewę Burską, Dyrektor CNBCh

9.30–9.50

Renata Czech-Błońska: Najnowsze wyniki archeometrycznych badań nietypowych paciorków z siarczku arsenu znalezionych na wczesnośredniowiecznym cmentarzysku w Bodz k. Włocławka

9.50–10.10

Kinga Winnicka: Wyniki badań powierzchni ornamentowanych kościanych szpil z wczesnej epoki brązu (stan. Kichary Nowe, woj. świętokrzyskie)

10.10–10.30

Dominika Tarsińska-Petruck: Zastosowanie makroskanera XRF do badań technologicznych ikon z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie

10.30–10.50

Monika Szmít: Analiza fizykochemiczna jako alternatywa dla usuwania przemalowań oraz metoda dokumentacji warstw nieodsłoniętych

10.50–11.05

przerwa na kawę

sesja II

11.05–11.45

Łukasz Kownacki: Nowe możliwości obrazowania dóbr kultury

11.45–12.05

Marcin Baranowski: Badania proveniencyjne Mezyjskiej oraz Dackiej ceramiki typu terra sigillata z wykorzystaniem makroskopowej analizy ceramologicznej oraz analizy chemicznej techniką WD–XRF oraz pXRF

12.05–12.25

Agata Mendys: Wielkoobszarowy system obrazowania XRF do analizy dzieł sztuki

12.25–12.45

Edyta Bernady: Analiza technologii i stanu zachowania XV-wiecznych warstw malarskich trzech witraży z klasztoru oo. Dominikanów w Krakowie

12.45–14.15

lunch

– sesja plakatowa

sesja III

14.15–14.35

Arkadiusz Kupczak: Dyfuzja i sorpcja pary wodnej w materiałach i obiektach papierowych

14.35–14.55

Elżbieta Szmít-Naud: Tajniki iluzji – technika wykonania i budowa XVIII wiecznych „wystaw” scenicznych, źródła i badania

14.55–15.15

Mateusz Biborski: Co łączy Kossaka i Ptolemeusza?

15.15–15.35

Marta Zaborowska: Potencjał badawczy XVIII wiecznego cyklu obrazów en grisaille na płótnie

15.35–15.55

Podsumowanie konferencji i wręczenie nagrody za najlepszy plakat

15.55–16.00

Zakończenie konferencji

WYKŁADY ZAPROSZONE

ART OF CHROMATOGRAPHY – CHROMATOGRAPHY IN ART

Václav Pitthard

Kunsthistorisches Museum Vienna, Conservation Science Department, Vienna, Austria
Vaclav.Pitthard@khm.at

The prestige position of the Conservation Science Department in the Kunsthistorisches Museum Vienna has allowed to built-up the reputation supporting not only professionals in the museum's collections, but also world-wide. The department with its research programs involving both organic and inorganic analyses of art objects provides the assistance with scientific information on e.g. the painting technique and alteration due to former restoration treatments, the development of the new conservation treatments, or the preventive conservation measures.

The lecture will specifically focus on the application of (pyrolysis)-gas chromatography/mass spectrometry technique in the field of organic material analysis. A set of analytical procedures for the investigation of complex binding media compositions (lipids, resins, waxes, proteins, and polysaccharides) has been optimised and applied on samples from numerous works of art. In particular, examples of analyses of natural binding media mixtures from Old Masters' paintings, analyses of varnishes from bronze sculptures or lacquer analyses from antique furniture will be namely highlighted.

ODZYSKANE KOLORY – DLACZEGO POTRZEBUJEMY CHROMATOGRAFII

Magdalena Biesaga, Bartłomiej Witkowski, Monika Ganeczko, Tomasz Gierczak

Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski, Warszawa
mbiesaga@chem.uw.edu.pl

Głównym źródłem barwników naturalnych były ekstrakty otrzymywane z roślin lub ekstraktów z drobnych owadów. Pod względem chemicznym każda naturalna substancja barwiąca wykorzystywana do barwienia tkanin to odpowiednia grupa związków organicznych takich jak np. flawonoidy (barwniki żółte), antrachinony (barwniki czerwone), kwas galusowy i jego pochodne (barwniki brązowe) lub indyga (barwnik niebieski). Jednakże ostateczne kolory tkanin zależały od sposobu barwienia, źródła naturalnych barwników, jak również zastosowanych dodatków. W wielu przypadkach stosowano mieszaninę barwników w celu otrzymania innych odcieni.

Tkaniny, które odnajdywane są na stanowiskach archeologicznych często mają po setkach lat barwę brunatno-brązową, zupełnie nieprzypominającą oryginalnych kolorów. Są one w znacznym stopniu zdegradowane na skutek wpływu środowiska w którym były przechowywane.

Identyfikacja barwników w tkaninach wymaga przeprowadzenia ich do roztworu i analizowania z wykorzystaniem najnowocześniejszych metod analitycznych. W tym celu najczęściej wykorzystywana jest wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z detektorem spektrofotometrycznym lub ze spektrometrem mas. Identyfikacja danego związku chemicznego w próbce jest opiera się na porównaniu czasu, po jakim wymywany jest on z kolumny chromatograficznej (czasu retencji) z czasem retencji wzorca. Jednakże ze względu na niewielkie zmiany w strukturze chemicznej związków i obecność wielu różnych związków chemicznych do jednoznacznej identyfikacji potrzebny jest detektor dający informacje o składzie pierwiastkowym i masie. Takich informacji dostarcza spektrometr mas. Pozwala on na zarejestrowanie widma mas danego związku, będącego swoistym „odciskiem palca”. Ta cecha spektrometru mas umożliwia jednoznaczną identyfikację danego związku, nawet na bardzo niskim poziomie stężeń w skomplikowanych mieszaninach. Zastosowanie chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrem mas pozwala, nawet w bardzo zniszczonych obiektach, odkryć związki chemiczne – charakterystyczne markery roślin i owadów barwierskich, co umożliwia identyfikację pierwotnego koloru, a także określenie jakie było źródło barwnika.

REFERATY

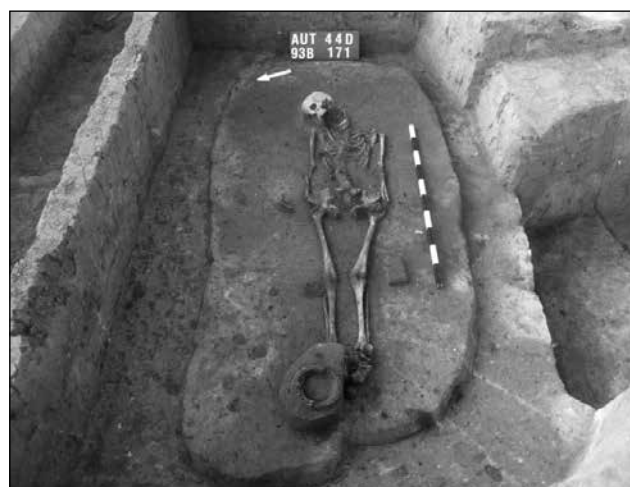
NAJNOWSZE WYNIKI ARCHEOMETRYCZNYCH BADAŃ NIETYPOWYCH PACIORKÓW Z SIARCZKU ARSENU ZNALEZIONYCH NA WCZESNOŚREDNIOWIECZNYM CMENTARZYSKU W BODZ K. WŁOCŁAWKA

Renata Czech-Błońska¹, Ewelina Miśta²

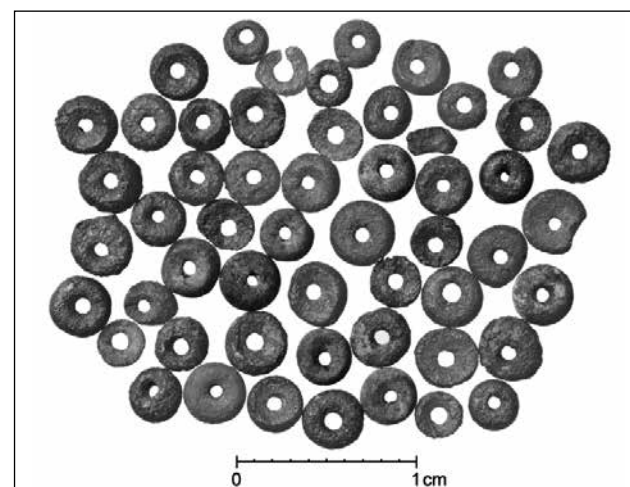
¹ Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

² Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock,
ewelina.mista@ncbj.gov.pl

Grób D 171 jest jednym z najstarszych i bogato wyposażonych pochówków na cmentarzysku w Bodzi. Przy pochowanej tam kobiecie w drewnianej trumnie z kłódką i łańcuchem znaleziono złotą blaszkę identyfikowaną jako obol zmarłych, a także przy czaszce w 3 skupiskach zespół 85 małych koralików z czerwonego minerału, dotychczas nie spotykanego we wczesnośredniowiecznym polskim złotnictwie. Zabytki są kształtu płaskiego cylindrycznego, z jednej strony z widocznymi, lekko wklęsłymi śladami po wierceniu. Średnica koralików waha się w przedziale 4,24 mm – 2,89 mm, grubość 1,98 – 0,57 mm a średnica kanałka 0,77 – 1,16 mm. Morfologicznie przypominają szklany „bisier”.



Bodzia, stan. I, grób nr D171
(fot. S. Gronek)

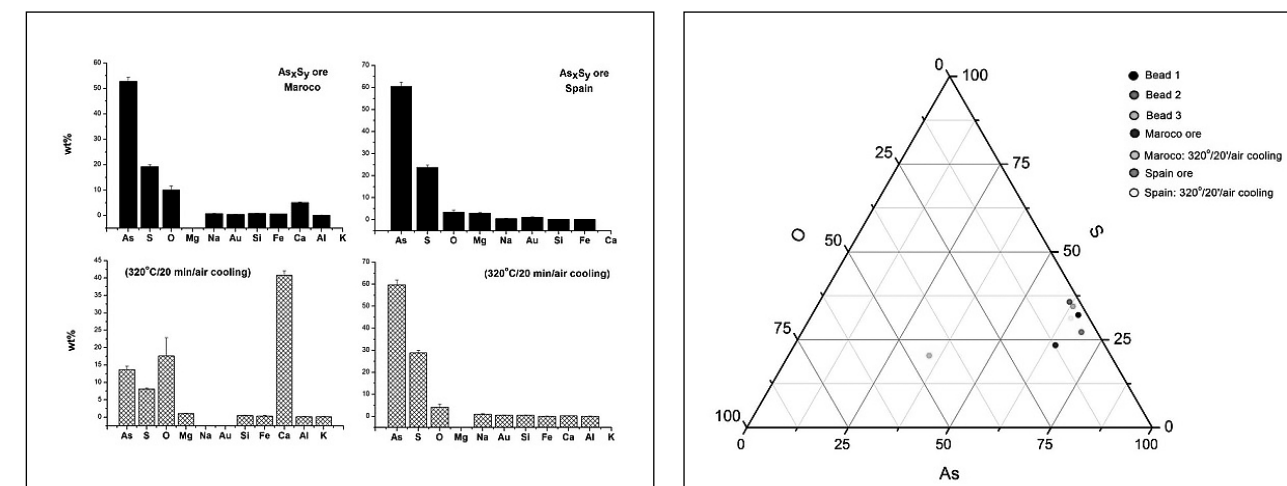


Zespół paciorków z siarczku arsenu z grobu D 171 w Bodzi (fot. M. Osiańczak)

Początkowo w celu ustalenia składu przeprowadzono badania EPMA, EDS, XRD a także analizy porównawcze metodą RMS. Ilościowy skład pierwiastkowy wykazał dużą zawartość As i S, co wskazywało na związki chemiczne arsenu i siarki w tym siarczek arsenu – realgar. Jednakże pomiar dyfrakcji krystalograficznej wykazał układ niekrystaliczny. Zdecydowano się więc na dalsze badania, w tym eksperymentalne oraz porównawcze z próbkami geologicznymi. Wyniki były zaskakujące – paciorki zostały wykonane z przetworzonego orpimentu o amorficznej budowie, a nie jak uznawano z realgaru. Zaskakujący również był fakt, że przekazy o metodach otrzymywania tego typu surowca datowane są najwcześniej na XIV wiek, a zabytki pochodzą z wieku XI.

Realgar i orpiment były znane i stosowane już od starożytności w medycynie i kosmetyce, ale głównie w sztuce jako pigment. W dziełach alchemicznych minerały te uznawano za podstawowe substancje należące do ziemi i często wykorzystywane w recepturach, np. na podwajanie złota czy transmutacji miedzi w srebro. Jedyną znaną analogią do koralików z Bodzi jest datowany na przełom X i XI wieku pochówek

bardzo młodej kobiety z Kostolán pod Tribečom w Słowacji z naszyjnikiem złożonym m. in. z 27 koralików interpretowanych jako realgarowe. Badania zostały wykonane we współpracy Instytutu Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk w Warszawie i Narodowego Centrum Badań Jądrowych w Świerku – Otwocku.



Skład pierwiastkowy EDX As-S-O: paciorki/mat. geologiczny/ mat. geologiczny wyżarzony (oprac. E. Miśta)

WYNIKI BADAŃ POWIERZCHNI ORNAMENTOWANYCH KOŚCIANYCH SZPIL Z WCZESNEJ EPOKI BRĄZU (STAN. KICHARY NOWE, WOJ. ŚWIĘTOKRZYSKIE)

Winnicka K.¹, Garbacz-Klempka A.^{2,3}, Gaweł A.⁴, Marszałek M.^{4,3}, Wardas-Lasoń M.^{4,3}, Kowalewska-Marszałek, H.⁵

¹ Instytut Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław

² AGH-Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Odlewnictwa, Kraków

³ AGH-Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Centrum Badań Nawarstwien Historycznych, Kraków

⁴ AGH-Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków

⁵ Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Celem wystąpienia jest prezentacja wyników badań przeprowadzonych w ramach projektu *Analiza inkrustacji i wybarwienia na powierzchni „wczesnobrązowych” szpil kościanych ze stanowiska Kichary Nowe, woj. świętokrzyskie*, który został wytypowany do realizacji w I konkursie MOLAB/FIXLAB PL.

Przedmioty poddane badaniom to dwie szpile wykonane z kości zwierzęcych, pochodzące z grobów szkieletowych datowanych na wczesny okres epoki brązu i związanych z późną fazą kultury mierzanowickiej (1950/1880–1650/1600 BC). Szpile charakteryzują się ornamentem wyciętym w powierzchni, wypełnionym ciemną, ziarnistą substancją, wyraźnie widoczną pod mikroskopem optycznym (pow. 50×–200×). Jedna ze szpil posiada ponadto intensywne, zielone wybarwienie sugerujące obecność związków miedzi. Cele badawcze były w związku z tym dwa:

1. identyfikacja substancji w nacięciach na powierzchni obu szpil

oraz

2. weryfikacja potencjalnej przyczyny zielonego zabarwienia jednej ze szpil.

Zastosowano następujące metody analityczne: w celu oznaczenia składu chemicznego (pierwiastkowego) – spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej XRF i skaningową mikroskopię elektronową z analizą w mikroobszarze SEM-EDS, oraz, pozwalającą na wnioskowanie o składzie fazowym – spektroskopię micro-Ramana. Wypełniska nacięć szpil scharakteryzowano także na podstawie analizy obrazu uzyskanego metodą SEM.

Obserwacje mikroskopowe (SEM) potwierdziły, że badana substancja wypełniająca nacięcia jest ziarnista, o dominującej frakcji mułowej, przypominająca pastę fajansową. Co prawda znane są liczne znaleziska paciorków fajansowych z tego kontekstu, nie jest jednak wykluczone, że na wynik obserwacji wpłynęła obecność lessu, który mógł osadzić się w zagłębieniach na skutek przekształceń podepozycyjnych. Analiza składu pierwiastkowego (EDS) wykazała, że ziarna tworzone są przez związki krzemu, w tym SiO₂, na tej podstawie nie można jednoznacznie stwierdzić, czy jest to zmielony kwarc (piasek – składnik niewypalanej pasty fajansowej), czy naturalny osad lessowy. Dalsza analiza substancji (micro-Raman) sugeruje obecność amorficznej postaci węgla, np. sadzy, co mogłoby wyjaśnić jej ciemne zabarwienie. Badana substancja była więc najprawdopodobniej wieloskładnikowa; jej bazę stanowił zmielony kwarc, barwa została uzyskana po dodaniu sadzy, najprawdopodobniej w skład wchodziło również organiczne spoiwo.

W przypadku szpili o zielonkawym zabarwieniu, metody XRF oraz EDS wykryły obecność miedzi w znacznej (XRF) lub śladowej (EDS) ilości. Na tej podstawie nie da się jednak wnioskować, czy szpila została intencjonalnie zabarwiona. Analiza powierzchni pod mikroskopem również nie daje jednoznacznej odpowiedzi ze względu na erozję części dystalnej artefaktu. Możliwa jest natomiast interpretacja, biorąca pod

uwagę kontekst kulturowy – zielona szpila z czarną inkrustacją mogła stanowić imitację szpili miedzianej lub brązowej i była elementem stroju zwiększającym prestiż zmarłej osoby.

ZASTOSOWANIE MAKROSKANERA XRF DO BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH IKON Z KOLEKCJI MUZEUM NARODOWEGO W KRAKOWIE

Dominika Tarsińska-Petruk^{1*}, Mirosław P. Kruk¹, Michał Plotek², Maria Goryl², Małgorzata Walczak²

¹ Muzeum Narodowe w Krakowie, Pałac Biskupa Erazma Ciołka, Kraków

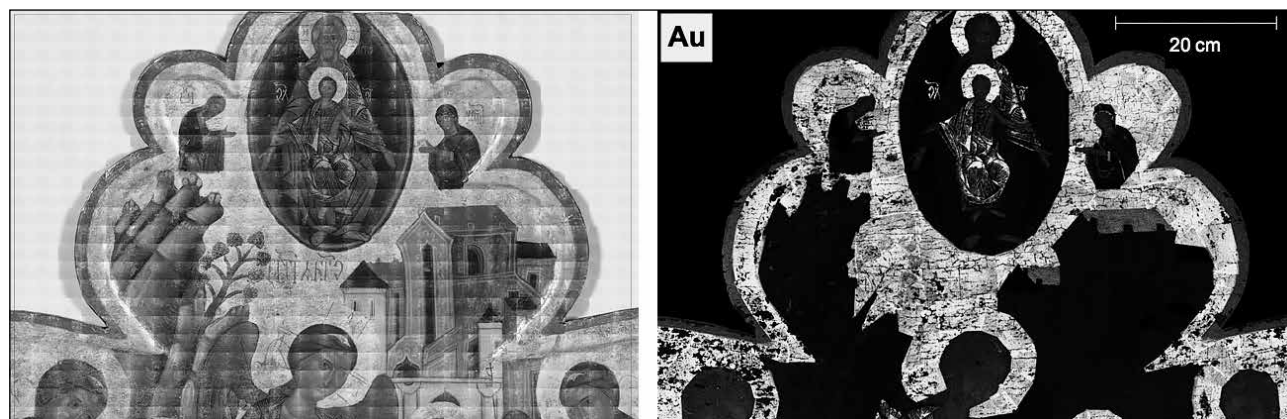
² Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ASP, Kraków

*dpetruk@mnk.pl

Kolekcja ikon Muzeum Narodowego w Krakowie należy do jednej z najstarszych i najcenniejszych w Europie Środkowej. W jej skład wchodzi kilkaset obiektów pochodzących z południowo-wschodnich terenów dawnej Rzeczypospolitej. Najstarszy trzon kolekcji obejmuje ikony od XIV–XVI wieku, należące do nurtu sztuki późno- i pobizantyńskiej.

W ramach grantu „Katalog ikon XIV–XVI w. w zbiorach Muzeum Narodowego w Krakowie. Opracowanie i publikacja” (IbH 15 0435 83), przyznanego przez Narodowy Program Rozwoju Humanistyki w 2015 roku, szerokiemu spektrum badań poddano kilkadziesiąt wybranych dzieł. Większość z nich pochodzi z Rusi Czerwonej, pozostającej w granicach Królestwa Polskiego, ale też z Rusi Moskiewskiej i Nowogrodzkiej, jak również Mołdawii i obszaru śródziemnomorskiego: Grecji właściwej i Dalmacji. Ustalenia płynące z analiz ikonograficzno-stylistycznych oraz paleograficznych zostały poddane weryfikacji poprzez badania fizyko-chemiczne, które ujawniły zarazem szereg cech warsztatu technologicznego. Wykorzystano następujące metody badawcze: reflektografię i radiografię, luminescencję indukowaną promieniowaniem UV, fluorescencję rentgenowską (makroskaner XRF), mikrodryfację rentgenowską XRPD, SEM-EDS, mikrospektroskopię Ramana, dendrologię i dendrochronologię oraz mikropaleontologię.

Zastosowanie makroskanera XRF M6 JETSTREAM (Bruker) pozwoliło wyodrębnić grupy ikon o podobnych cechach technologicznych. Uzyskane wyniki umożliwiają jednoznaczną identyfikację folii złotych, srebrnych, dwójnika w tym rozmiaru i zasięgu płatków, zobrazowanie rozkładu pigmentów miedziowych, ołowiowych, a także określenie grupy ikon charakteryzujących się dużą ilością i nietypowym rozmieszczeniem aury pigmentu. Ponadto, w niektórych ikonach, w warstwie oryginalnej udało się zidentyfikować cynk, który, obok pigmentów ziemnych, występuje w obszarach pierwotnej warstwy malarskiej w kolorze brązowym.



ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA JAKO ALTERNATYWA DLA USUWANIA PRZEMALOWAŃ ORAZ METODA DOKUMENTACJI WARSTW NIEODSŁONIĘTYCH

Monika Szmit, Anna Sękowska, Anna Mikołajska, Maria Goryl, Marta Lempart-Gerátowska

Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki, Kraków

Przedmiotem badań było malowidło z wizerunkiem Matki Boskiej Częstochowskiej, obraz od wieków zdobiący wnętrze kościoła w Hecznarowicach. Po demontażu licznych, niemal całkowicie przesłaniających wizerunek, elementów dekoracyjnych oraz drewnianego podłoża ujawniono istnienie wielokrotnie modyfikowanego malowidła na płótnie. Kilkakrotnie przemalowywany obraz o zmienionym formacie i nieznanej proveniencji musiał zostać poddany wnikliwej analizie przed rozpoczęciem prac konserwatorskich oraz na kolejnych etapach przeprowadzanych zabiegów.

Wykonanie fotografii (IR, UV, w świetle bocznym VIS a także makrofotografie VIS) potwierdziło wielowarstwowy charakter malowidła, pozwoliło na wstępne określenie zmian kompozycyjnych oraz natury dawnych ingerencji konserwatorskich. Wykorzystanie radiografii cyfrowej oraz analogowej ujawniło istnienie dwóch wizerunków Madonny z Dzieciątkiem pod wierzchnią warstwą przemalowania. Za szczególnie wartościową można uznać warstwę pierwotną oraz korony władysławowskie należące do fazy pierwszego przemalowania. Na tym etapie prac możliwe było określenie sposobu wycięcia malowidła z formatu oryginalnego (zmniejszenia i przesunięcia względem warstwy pierwotnej).

W celu rozpoznania budowy kolejnych warstw chronologicznych wykorzystano fluorescencję rentgenowską (XRF) poprzez użycie makroskanera. Dodatkowo pobrane próbki poddano analizie mikrochemicznej. Wykonane przekroje poprzeczne zbadano dzięki użyciu mikroskopii optycznej (VIS) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM EDS).

Wykorzystane metody badawcze oraz dotychczas przeprowadzone zabiegi pozwoliły na ocenę stanu zachowania poszczególnych warstw oraz przybliżone datowanie obiektu na I poł. XVIII w. Ze względu na ujawnienie złego stanu zachowania dolnego obszaru malowidła w warstwie oryginalnej, pomniejszenie podobrazia w stosunku do zakresu występowania pierwotnego wizerunku, wykryte przesunięcia kompozycyjne oraz brak możliwości efektywnego usunięcia wszystkich warstw przemalowań, podjęto decyzję o usunięciu jedynie XX-wiecznych przemalowań i nieodstanianiu warstwy pierwotnej.

Zamiast dodatkowej ingerencji na wielokrotnie już „konserwowanym” obiekcie zdecydowano się na wykorzystanie metod analizy fizykochemicznej dla udokumentowania budowy i historii dzieła sztuki oraz w celu stworzenia wizualnego przedstawienia części malowidła, które de facto pozostanie niewidoczne.

NOWE MOŻLIWOŚCI OBRAZOWANIA DÓBR KULTURY

Łukasz Kownacki^{1*}, Dorota Ignatowicz-Woźniakowska²

¹ Europejskie Centrum Zdrowia Otwock

² Muzeum Narodowe w Warszawie

*lukasz.kownacki@ecz-otwock.pl

Szeroko rozumiana współczesna opieka konserwatorska musi opierać się na bardzo dobrym rozpoznaniu dzieła sztuki. Osiągnięcie tego celu jest możliwe między innymi poprzez zastosowanie najnowocześniejszych urządzeń diagnostycznych RTG – w tym także sprzętu stosowanego zwykle do zaawansowanych badań medycznych. Przeprowadzone badania obrazowe, także *in situ*, pozwalają na określenie budowy dzieła, jego stanu zachowania a także warsztatu artystycznego twórcy.

Inicjatywa Głównego Konserwatora MNW, dotycząca pogłębiania wiedzy w zakresie użyteczności sprzętu rentgenowskiego w badaniach dzieł sztuki oraz udoskonalenia istniejących metod badawczych, doprowadziła do nawiązania ścisłej współpracy pomiędzy Muzeum Narodowym w Warszawie (MNW) i Europejskim Centrum Zdrowia Otwock (ECZ Otwock). Nawiązana współpraca pozwala na działania w zakresie nieinwazyjnego obrazowania dzieł sztuki prowadzone na najwyższym poziomie światowym. ECZ Otwock dysponuje najnowocześniejszą rentgenowską cyfrową aparaturą diagnostyczną. Pozwala to na prowadzenie zaawansowanych badań obrazowych przy zastosowaniu szerokiej gamy sprzętu diagnostycznego: wielowarstwowej tomografii komputerowej, angiografu z tomografią stożkową, cyfrowych systemów RTG oraz cyfrowego mammografu z tomosyntezą. Uzyskane tymi metodami obrazy mogą być dowolnie przekształcane, m.in. poprzez tworzenie wtórnych rekonstrukcji 2D i 3D na bardzo wiele sposobów.

Uzyskana w ten sposób wiedza o badanym obiekcie przekłada się na opracowanie jak najlepszej strategii prewencyjnej i konserwatorskiej, w tym na projektowanie i planowanie prac wykonywanych na obiektach.

Podczas prezentacji przedstawione zostaną efekty dwuletnich badań rentgenowskich, celem wypracowania nowych metod diagnostycznych, związanych z obrazowaniem dóbr kultury wykonanych różnorodnymi technikami i technologiami. Przedstawione zostaną m.in. własne rozwiązania i modyfikacje standardowego sprzętu medycznego dostosowujące go do optymalnego obrazowania dzieł sztuki. Prace badawcze objęły muzealia ze zbiorów MNW i niewielkim zakresie ze zbiorów prywatnych. Podczas prac przebadano muzealia na podłożach płóciennych, metalowych i kartonach.

Według naszej wiedzy po raz pierwszy na świecie, zostały przeprowadzone z powodzeniem trójwymiarowe badania obiektów płaskich metodą tomografii komputerowej. Opracowano m.in. nowatorską metodę trójwymiarowego badania obrazów wielkoformatowych oraz skonstruowano własny, przenośny zestaw badawczy RTG optymalny do wykorzystania w miejscu ekspozycji dzieł bez konieczności ich transportu do pracowni rentgenowskiej. Prowadzony projekt wykazał ogromny postęp technologiczny, jaki dokonał się w zakresie rentgenowskiej diagnostyki obrazowej oraz udowodnił wysokie walory poznawcze tej technologii. Otrzymane wyniki, ich istota i doniosłość obrazują jak wielka jest zasadność takich prac i pozwalają sądzić, że badania te będą kontynuowane.

Przedsięwzięcie finansowane jest wspólnie przez obie instytucje, przede wszystkim ze środków własnych a także w ramach grantu Narodowego Programu Rozwoju Humanistyki, Moduł „Tradycja” I a projekt „Korpus dzieł malarskich Henryka Siemiradzkiego”.



BADANIA PROWENIENCYJNE MEZYJSKIEJ ORAZ DACKIEJ CERAMIKI TYPU *TERRA SIGILLATA* Z WYKORZYSTANIEM MAKROSKOPOWEJ ANALIZY CERAMOLOGICZNEJ ORAZ ANALIZY CHEMICZNEJ TECHNIKĄ WD-XRF ORAZ PXRF

Marcin Baranowski

Ośrodek Badań nad Antykiem Europy Południowo-Wschodniej
Uniwersytetu Warszawskiego
bmjj@o2.pl

Grupy referencyjne dla Mezyjskiej ceramiki typu *terra sigillata* wykorzystywane zostały do pomocy przy przypisywaniu do odpowiednich grup referencyjnych znalezisk ceramiki typu *terra sigillata* opisanych za pomocą makroskopowej analizy ceramologicznej oraz analizy chemicznej z użyciem techniki p-ED-XRF. Grupy referencyjne dla Mezyjskiej ceramiki typu *terra sigillata* przedstawione są w dwóch artykułach (Daszkiewicz et al. 2006; Daszkiewicz, Schneider 2007) i został wyróżnione przy wykorzystaniu fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) oraz analizy MGR (Daszkiewicz, Schneider 2001). Podobne wyniki zostały uzyskane przy wykorzystaniu makroskopowej analizy ceramologicznej oraz analizy szlifów przezroczystych (Baranowski 2015). Przy wykorzystaniu analizy chemicznej techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (WD-XRF) wyszczególnione zostały cztery grupy referencyjne (Butovo BRG 1, Pavlikeni PRG 1, PRG 2, PRG 3), które to różnią się od ceramiki pochodzącej z Novae czy ceramiki należącej do grupy ceramiki typu North-Pontic sigillata.

Głównym celem tego wystąpienia jest przedstawienie grup referencyjnych dla Mezyjskiej ceramiki typu *terra sigillata* jak również możliwości jakie daje nieniszcząca analiza chemiczna w przypadku wykorzystania jej przy przyporządkowaniu znalezisk ceramicznych do ich miejsca produkcji. Wykorzystane zostały do tego celu następujące analizy: makroskopowa analiza ceramologiczna, analiza chemiczna techniką WD-XRF oraz analiza chemiczna techniką p-ED-XRF.

Produkcja ceramiki na terenie warsztatów garncarskich w Pavlikeni oraz Butovie miała miejsce od początku II wieku i trwała aż do połowy III wieku n.e. Piece ceramiczne służące do wypalania ceramiki znalezione zostały na terenie Hotnicy, Pavlikeni oraz Butova. Wszystkie trzy stanowiska znajdowały się na terenie, który podlegał administracyjnie miastu Nicopolis ad Istrum. Pobliskie wzgórza bogate są w złoża dobrej jakości gliny. Gлина ta do dnia dzisiejszego używana jest w lokalnej cegielni na terenie Butovo. W przypadku grupy referencyjnej Novae przyjmuje się, że ceramiki typu *terra sigillata* produkowana była lokalnie. Wyraźnie odróżnia się ona od grupy referencyjnej dla ceramiki Butovo czy Pavlikeni, a pod względem składu chemicznego jest podobna do cegieł wykonywanych lokalnie na terenie Novae. Jednakże z terenu Novae nie są znane piece do wypalania ceramiki naczyniowej.

W ramach wykonywanych badań sprawdzana była przestrzeń ekonomiczną centrum produkcyjnego w Butovie. W ramach tych prac przebadane zostały próbki ze stanowisk Brâncovenesti oraz Buciumi (Dacia) przekazane przez dr Davida Petruta z Mures County Museum, Rumunia.

WIELKOBSZAROWY SYSTEM OBRAZOWANIA XRF DO ANALIZY DZIEŁ SZTUKI

A. Mendys^{1*}, T. Fiutowski², P. Frączek¹, S. Koperny², M. Lankosz², B. Łach²,
B. Mindur², K. Świentek², P. Wiącek², P. Wróbel², W. Dąbrowski²

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Kraków

² Muzeum Narodowe w Krakowie, Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych, Kraków

*amendys@muzeum.krakow.pl

Rosnąca popularność metod obrazowania XRF wynika z ogromnego potencjału diagnostycznego, jaki daje znajomość przestrzennego rozkładu pierwiastków. Popularne systemy makro-XRF bazują na skanowaniu obiektu w niedużej odległości od jego powierzchni, z przestrzenną rozdzielczością zdefiniowaną rozmiarem punktu pomiarowego, zwykle poniżej 1 mm². W przeciwieństwie do nich, proponowane przez nas rozwiązanie umożliwia równoczesną analizę wielokrotnie większej powierzchni. Zastosowanie kamery otwarkowej pozwala badać obiekty przestrzenne, co w przypadku systemów skanujących nie jest możliwe.

Zaprezentowany system obrazowania XRF skonstruowany jest na bazie dwóch lamp rentgenowskich oświetlających obszar 10 cm × 10 cm szeroką, jednorodną wiązką promieniowania, kamery otwarkowej formującej projekcję emitowanego promieniowania fluorescencyjnego na powierzchnię detektora oraz pozycjo-czułego detektora z dyspersją energii, zbudowanego na bazie technologii gazowych powielaczy elektronowych.

W referacie zostaną zaprezentowane przykładowe wyniki obrazowania XRF obiektów modelowych, wykonane przy użyciu nowego systemu. Pomiary zostały przeprowadzone zarówno na obiektach przestrzennych jak i różnorodnych płaskich warstwach malarskich.

*Projekt jest finansowany ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju,
w ramach Programu Badań Stosowanych, umowa nr PBS3/A9/29/2015.*

ANALIZA TECHNOLOGII I STANU ZACHOWANIA XV-WIECZNYCH WARSTW MALARSKICH TRZECH WITRAŻY Z KLASZTORU OO. DOMINIKANÓW W KRAKOWIE

Edyta Bernady, Marta Kamińska, Michał Płotek, Małgorzata Walczak*

Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie,
Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Kraków
*mwalczak@asp.krakow.pl

Kwaterny: „Trójca Święta” („Tron Łaski”), Maria ze sceny „Zwiastowania” i Chrystus z aniołem ze sceny „Koronacji Marii” należą do 21 średniowiecznych kwater zachowanych w klasztorze oo. Dominikanów w Krakowie. Stanowią najmłodszą grupę witraży, datowaną na pierwszą połowę XV wieku. Silna korozja szkła oraz liczne ubytki warstw malarskich (farby konturowej i patyny) doprowadziły do utraty czytelności przedstawień. Znaczna degradacja szczególnie dotyczy przedstawienia Marii ze sceny „Zwiastowania”. Z tego powodu analizy witraży zostały skupione przede wszystkim na dokładnym zbadaniu warstw malarskich, ich technologii, przyczyn zniszczeń oraz dokumentacji ich obecnego stanu zachowania.

W celu zidentyfikowania przypuszczalnych przyczyn zniszczeń konieczna była nie tylko analiza warstw malarskich, ale również szkła oraz nawarstwień wtórnych. Dzięki zastosowaniu technik: XRF (makro skanera XRF oraz przenośnego XRF), SEM wraz z analizą EDS, XRPD oraz obrazowania przy użyciu mikroskopu cyfrowego Hirox RH2000 stało się możliwe pełne rozpoznanie badanych obiektów. Otrzymane wyniki pozwoliły ustalić skład pierwiastkowy warstw malarskich oraz szkła. Umożliwiły określenie kompozycji zastosowanych farb (fazy szklawej, pigmentów, ich proporcji względem siebie). Obrazowanie przy użyciu mikroskopu elektronowego pozwoliło scharakteryzować morfologię warstw, wielkość i charakter ziaren pigmentu, obecność mikropęknięć. Zaś zastosowanie mikroskopu cyfrowego umożliwiło dokumentację śladowo zachowanych, czy rozwarstwiających się fragmentów warstw malarskich, jak również zobrazować nieczytelne detale przedstawień.

Wyniki badań przyczyniły się do pełnego rozpoznania i udokumentowania stanu zachowania kwater. Ponadto, na ich podstawie zostały opracowane programy konserwatorskie oraz określone optymalne warunki ekspozycji zapobiegające dalszemu ich niszczeniu.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
w ramach Diamentowego Grantu (nr projektu 0164/DIA/2015/44).*

DYFUZJA I SORPCJA PARY WODNEJ W MATERIAŁACH I OBIEKTACH PAPIEROWYCH

Arkadiusz Kupczak*, Roman Kozłowski

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN
*nckupcza@cyf-kr.edu.pl

Badania nad materiałami i obiektami papierowymi prowadzone pod kątem ich ochrony w zmiennych warunkach mikroklimatycznych skupiały się do tej pory na procesach hydrolizy oraz utleniania celulozy, a także na zagrożeniach mikrobiologicznych podczas niekontrolowanego wzrostu wilgotności względnej. Nie wyczerpuje to jednak wszystkich zagadnień związanych z wpływem warunków otoczenia na obiekty papierowe. Z jednej strony zbiory papierowe spełniają rolę bufora wilgoci wewnątrz pomieszczeń, w których są przechowywane, redukując zarówno dzienne jak i długookresowe fluktuacje wilgotności względnej. Z drugiej strony chłonec i oddając parę wodną obiekty papierowe ulegają zmianom wymiarowym, prowadzącym do deformacji i uszkodzeń. Aby móc zrozumieć wspomniane zagadnienia, eksperymentalnie wyznaczono trzy kluczowe parametry – izotermy sorpcji pary wodnej wiążące wilgotność względną z równowagową zawartością wody w materiale, współczynniki dyfuzji pary wodnej uwzględniające stopień ściśnięcia kart papierowych w książkach lub stosach kart, oraz współczynniki emisji powierzchniowej wiążące prędkość powietrza w najbliższym otoczeniu obiektów papierowych z szybkością przejścia pary wodnej między materiałem a otoczeniem. Przeprowadzone badania umożliwiły powstanie modeli wpływu zbiorów papierowych na mikroklimat w muzeach, bibliotekach i archiwach.

Badania były finansowane przez grant PBS2/A9/24/2013 Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

TAJNIKI ILUZJI – TECHNIKA WYKONANIA I BUDOWA XVIII WIECZNYCH „WYSTAW” SCENICZNYCH, ŹRÓDŁA I BADANIA

Elżbieta Szmit-Naud

**Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Sztuk Pięknych,
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Zakład Konserwacji Malarstwa
i Rzeźby Polichromowanej
esn@umk.pl**

Malarskie dekoracje teatralne kształtowały się wraz z nowożytną sceną. W wieku osiemnastym powstało wiele wybitnych dzieł tego rodzaju. W naszych czasach reprezentowane są już nielicznie, w kilku krajach europejskich. Należąc do relikwów trzyczestletniej epoki w dziejach teatru te dzieła malarskie są zarazem świadectwem niełatwej techniki malarskiej (obecnie już nie stosowanej) i gatunku malarstwa niegdyś popularnego. I technika i ta dziedzina malarskiej aktywności znalazły miejsce w opracowaniach Watin czy Pernety’ego, lecz fragmenty ich zapisków o nich traktujące zdają się należeć do mniej rozpoznanych.

Podjęto próbę odtworzenia sposobu wykonania malowideł tworzących „wystawy” tj. iluzjonistyczną oprawę scen oraz scharakteryzowania materiałów stosowanych w tym procesie, od momentu konstrukcji podłoża po ostatnie dotknięcia pędzla. W tym celu konfrontowano zapiski z epoki, obserwacje dokonane na miejscu i badania instrumentalne próbek pobranych z przykładowych malowideł ze zbiorów czeskich i szwedzkich i niemieckich. Identyfikowano strukturę oraz poszczególne ich komponenty posługując się metodami analizy fluorescencyjnej (XRF), FTIR, mikroskopii optycznej UV-VIS oraz obrazowania w technice fałszywych kolorów IR, rentgenowskiej skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS), analiz mikrochemicznych.

Analiza wzmianek w traktatach, przeprowadzone obserwacje jak i rezultaty badań upoważniają do stwierdzenia, że XVIII wieczne malarskie dekoracje sceniczne tworzone stosując się do opisanych reguł. Badania warstw malarskich wskazują na użycie, z nielicznymi wyjątkami, zalecanych składników i mieszanin, pozwalają też postawić kilka hipotez, co do tych ostatnich.

„CO ŁĄCZY KOSSAKA I PTOLEMEUSZA?”

Mateusz Biborski

Pod tym intrygującym pytaniem kryje się próba przedstawienia wyników badań z wykorzystaniem obserwacji SEM i EDS, brązowej monety z wizerunkiem Ptolemeusza III.

Wśród różnych kategorii artefaktów w zbiorach Rodziny Kossaków znajdowały się również numizmaty. Obecnie trudno ocenić wielkość oraz skład tego zbioru, który jak inne gromadzone przez nich przedmioty zostały w większości rozproszone. W świetle obecnej wiedzy raczej nie można uznać go za tworzoną świadomie kolekcję. Zapewne miał on charakter nieco przypadkowy i w jego skład wchodziły obiekty z różnych czasów i o różnej proveniencji. Kilka monet z rodzinnych zbiorów Kossaków znajduje się obecnie w rękach prywatnych. Zostały one pozyskane w latach 80-tych ubiegłego wieku przez obecnego właściciela bezpośrednio od Glorii Kossak, córki Jerzego Kossaka.

Jak już wspomniano nie są to zapewne wszystkie numizmaty znajdujące się niegdyś w posiadaniu Rodziny. Część z nich uległa zapewne rozproszeniu. Należy w tym miejscu przypomnieć, że w posiadaniu Kossaków znajdowały się również order i medale, jako nagrody uzyskane przez członków Rodziny podczas krajowych i międzynarodowych wystaw. Ustalenie liczebności i składu zbioru numizmatów Rodziny Kossaków nie jest na razie możliwe.

W skład wspomnianego zespołu numizmatów wchodziła przynajmniej jedna starożytna moneta grecka. Jest to duży brąz wybity za panowania Ptolemeusza III (246-221) z głową Zeusa Ammona na awersie i orłem stojącym na błyskawicach na rewersie.

W ramach badań nad monetą Ptolemeusza III zostały także przeprowadzone nieniszczące analizy składu chemicznego, mające na celu zdefiniowanie materiału użytego do produkcji tego typu monet. Wykonano je w fluorescencyjnym spektrometrze rentgenowskim, z dyspersją energii, typu Spectro-MIDEX, przy napięciu 45 kV i spolaryzowanym promieniowaniu wzbudzającym o wysokim limicie detekcji i czułości na poziomie ppm. Uzyskane wyniki zostały opracowane w programie analitycznym TURBO QUANT z pakietu SPECTRO, w formie procentowego udziału poszczególnych pierwiastków, w badanych miejscach. W badaniach wykorzystano także mikroskopy optyczne firmy Leica typu ML i MZ-8 oraz mikroskop skaningowy typu Vega Super 3, firmy Tescan, o zmiennej próżni (w zakresie od 0 do 2500 Pa), o zwiększonej głębi ostrości obrazowania, wraz z możliwością mikroanalizy chemicznej wybranych obszarów. Oprócz obrazowania w zakresie od 5x do 1 mln, zainstalowany w mikroskopie spektrometr EDS umożliwia wykonywanie analizy jakościowej i ilościowej, całkowicie bez wzorców lub z wykorzystaniem wzorców analitycznych.

POTENCJAŁ BADAWCZY XVIII WIECZNEGO CYKLU OBRAZÓW *EN GRISAILLE* NA PŁÓTNIE

Marta Zaborowska

Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie
zabor.mart@gmail.com

Cykl dwunastu obrazów w formie ośmiokąta malowanych *en grisaille* na płótnie jest elementem wyposażenia kolegiaty w Janowie Podlaskim. Jest to jedna z dwóch świątyń w regionie południowego Podlasia, w których przetrwało w znacznej części oryginalne XVIII-wieczne wyposażenie. Obrazy ukazują kompozycje figuralne. Malowane bardzo dynamicznie w skali szarości, z widoczną biegłością artysty, przedstawiają sceny tortur i męczeńskiej śmierci Apostołów. Zbiór reprezentuje niezaprzeczalnie wysoką wartość artystyczną. Nie znane są autor, dokładna data powstania, czy wzór, jaki posłużył do ich wykonania.

„Projekt konserwatorski dla cyklu dwunastu obrazów *en grisaille* z kolegiaty w Janowie Podlaskim” to nazwa przedsięwzięcia realizowanego w okresie październik 2015 – marzec 2016 w ramach stypendium z Funduszu Promocji Twórczości przyznanego autorce przez Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Narodowego (Nr stypendium 29/FPT/2015). Realizowany w dziedzinie „opieka nad zabytkami”, obejmował zinventaryzowanie zbioru dwunastu malowideł, wykonanie badań fizycznych (UV, IR, Rtg) i analiz chemicznych próbek materiałów pobranych z każdego obrazu (SEM-EDS). Na podstawie zebranych danych określono stan zachowania dzieł, technikę i technologię oryginału, a także nawarstwień. Wyznaczone zostały problemy badawcze oraz sposoby ich rozwiązania.

XVII Konferencja naukowa
Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

PLAKATY

**P1. WSTĘPNE BADANIA PALETY CZOŁOWYCH
POLSKICH MALARZY TWORZĄCYCH W XVIII
WIEKU, ZWIĄZANYCH Z WARSZTATEM
SZYMONA CZECHOWICZA, Z WYKORZYSTANIEM
PRZENOŚNEGO APARATU XRF**

Ewa Doleżyńska-Sewerniak¹, Mirosław Sawczak², Rafał Jędrzejewski²

¹ Katedra Historii Sztuki i Kultury, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń,
ed_sewerniak@umk.pl

² Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk

Poster prezentuje wyniki wstępnych badań palety czołowych polskich malarzy tworzących w XVIII wieku związanych z warsztatem Szymona Czechowicza. Poza badaniami palety samego Czechowicza analizowano prace jego uczniów, do których należeli: m.in. Smuglewicze – Łukasz i jego synowie (Franciszek, Antoni i Lucjan), Jan Bogumił Plersch oraz Bartłomiej Gołębiowski. Badania nad warsztatem tych artystów prowadzone są w ramach grantu pt. *Warsztat Szymona Czechowicza (1689-1775). Materiały malarskie i technika w twórczości artysty. Wpływ twórczości malarza na ukształtowanie warsztatu uczniów*. Projekt od 2014 roku jest realizowany w Katedrze Historii Sztuki i Kultury UMK i finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/B/HS2/02585”.

W celu wstępnego rozpoznania palety artystów wykonano badania kilkudziesięciu prac ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie, Kielcach, Krakowie, Poznaniu, Muzeum Lubelskiego w Lublinie, Zamku Królewskiego w Warszawie oraz Muzeum Zamojskiego w Zamościu. Analizę pierwiastkową warstw malarskich wykonano przy użyciu przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF) skonstruowanego w Zakładzie Fotofizyki IMP PAN w Gdańsku. Spektrometr wyposażony w wysokoenergetyczne źródło wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim oraz czuły detektor SDD o rozdzielczości energetycznej 155 eV dla linii Mn K α (5.9 keV), umożliwia praktycznie natychmiastowe określanie składu pierwiastkowego, np.: stopów metali, ceramiki, pigmentów, minerałów, itp. bez jakichkolwiek negatywnych skutków dla badanego obiektu. Czułości detekcji pierwiastków w zależności od masy atomowej mieści się w przedziale od 50 do 340 ppm a więc możliwe jest wykrycie nawet śladowych pozostałości warstwy malarskiej czy też niewielkiej domieszki pigmentów. Ponieważ badania prowadzono w atmosferze powietrza, zakres pomiarowy ograniczony był do pierwiastków o liczbie atomowej Z: $19 \leq Z \leq 92$. Ze względu na strukturę warstw malarskich głębokość penetracji promieniowania rentgenowskiego a tym samym grubość analizowanej warstwy obejmowała całą powłokę malarską wraz z podłożem co uwzględniono podczas interpretacji wyników. Badania palety wymienionych artystów kontynuowano wykorzystując spektroskopię ramanowską (RS), energodispersyjną mikroanalizę rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD) oraz energodispersyjną mikroanalizę rentgenowską (SEM-EDS).

Przeprowadzone badania pozwoliły na rozpoznanie podstawowych pigmentów stosowanych na palecie polskich malarzy tworzących w XVIII wieku na terenach Rzeczypospolitej Obojga Narodów. Jak wykazano głównymi pierwiastkami występującymi na palecie malarzy były: Pb, Fe, Hg, Sb, Ca, rzadziej Sn. Poza tym identyfikowano naturalne domieszki jak: Zn, As, Ti i Sr głównie w ziemiach żelazistych. Paleta Czechowicza i jego uczniów była skromna. Składało się na nią kilka pigmentów. Do najczęściej używanych należały: biel ołowiowa, żółcień neapolitańska, żółcienie, czerwienie i brązy żelazowe, cynober, błękit pruski oraz czernie głównie kostna i węglowa. Na palecie Franciszka Smuglewicza większą rolę niż u pozostałych artystów odgrywała żółcień cynowo-ołowiowa, jednak nie jest ona dominująca. Wstępne badania

wykonane przenośnym spektrometrem (XRF) wykazały nowe problemy do rozwiązania, które zgłębiane są za pomocą komplementarnych metod badawczych.



Fot. *Męczeństwo św. Floriana* (ML) z zaznaczonymi miejscami wykonania badań XRF

	Ca	Fe	Cu	Zn	Zr	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb
01_zolty	2.61	23.66	1.68		75.82		177.38		15.54	2864.98
02_szaroniebieski	1.96	32.67	1.08		62.21			7.81	7.55	2511.37
03_czerwien	2.26	40.40			57.91		20.25	5.12	500.47	2367.60
04_ugier_ciemny	9.68	115.24			60.67			11.97	8.75	2297.70
05_ugier_jasny	3.13	32.42	0.88		66.32		52.90	7.74		3011.27
06_brazowy	9.15	91.08	0.77	2.28	58.18			10.61	7.04	2132.35
07_zielen	9.72	105.19	0.77		56.02			9.25	6.95	2031.42
08_czerwien	5.24	92.72	0.86		56.80			8.91	41.98	2264.00
09_zielen	19.26	28.36	0.97		74.14	177.72	19.44	6.48	12.94	2618.52
10_brazowy	11.58	79.78			60.52			9.39	17.38	2496.08
11_niebieski	0.85	22.13	0.81		53.67			8.64	124.01	2377.67
12_zolty	2.81	49.90	0.78		58.66		27.04	9.03	23.87	2780.19
13_niebieski	7.21	25.09	1.12		92.08			12.38	11.60	2931.57
14_czerwien	0.74	78.34			58.31		17.11	13.65	133.76	2362.87
15_czerwien	5.87	194.69			8.86	67.91		23.42	35.82	2205.57
16_brazowy	9.06	106.39	0.92	2.55	56.98			10.24	5.72	2131.63
17_biel	1.74	14.50		1.42	57.78			8.87	12.32	2889.20
18_zolty	2.60	50.67	1.23		91.62			14.22	8.07	2184.34
19_brazowy	7.48	87.87	0.88		73.53			12.68	6.3	2105.34
20_czerwien	3.19	116.78	1.08		57.02			10.19	60.62	2212.89
21_zolty	3.15	45.28	0.99		57.87			8.69	14.71	2397.58
22_niebieski	.83	26.72	0.82		60.41			7.86	32.73	2948.36
23_brazowy	6.22	99.69	0.89		106.19			15.95	34.88	2337.18
24_niebieski	5.60	9.44	1.01		105.88				9.03	3054.72
25_zielen	4.50	113.95	0.91		58.12			9.70	8.55	2221.02

Tab. I. Tabela prezentuje wyniki nieinwazyjnych badań XRF obrazu *Męczeństwo św. Floriana* (ML).

P2. BADANIE PROCESU DEGRADACJI ALIZARYNY PRZEZ RODNIKI HYDROKSYLOWE ZA POMOCĄ LC – MS/MS

Monika Ganeczko*, Bartłomiej Witkowski, Magdalena Biesaga, Tomasz Gierczak

Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
Uniwersytet Warszawski, Warszawa
*mganeczko@chem.uw.edu.pl

Celem pracy była analiza mechanizmu reakcji utleniania alizaryny przez rodniki hydroksylowe (OH). Często spotykanym problemem podczas identyfikacji naturalnych barwników w obiektach zabytkowych jest dalece posunięta degradacja. W wyniku procesu degradacji barwników, zabytkowe tkaniny płowieją. Wiadomym jest fakt, że podczas płowienia naturalnych barwników ważną rolę odgrywają reaktywne formy tlenu, m.in. rodniki OH lub ozon. W tym projekcie skupiono się na mechanizmie reakcji rodników hydroksylowych z alizaryną. Jest to naturalny czerwony barwnik antrachinonowy pochodzący z marzany barwierskiej (*Rubia tinctorum*). Rodniki OH są reaktywnym utleniaczem, mogący powstawać np. w reakcji Fentona. Jednakże mechanizm utleniania naturalnych barwników przez rodniki OH nie jest obecnie znany.

Reakcję utleniania alizaryny przez rodniki hydroksylowe przeprowadzono w specjalnie zaprojektowanym do tego celu reaktorze. Rodniki OH zostały wytworzone przez fotolizę nadtlenu wodoru za pomocą lampy UV. W celu zbadania procesu degradacji naturalnego barwnika analizowano współczesne wełniane nici pobarwione zgodnie z historycznymi procedurami barwierskimi. Postęp reakcji monitorowany był przez analizę kolejnych próbek pobranych z reaktora. Identyfikację produktów przeprowadzono za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC MS MS). Uzyskane dane pozwolą na zaproponowanie mechanizmu reakcji utleniania alizaryny, a w dalszym etapie czerwonych barwników naturalnych przez rodniki OH.

Przeprowadzone badania wykazały, że podczas rozkładu alizaryny powstaje wiele produktów degradacji, m. in. o masach molekularnych 194, 274, 308. Otrzymane wyniki wskazują, iż głównym produktem utleniania alizaryny przez rodniki OH jest kwas ftalowy.

P3. „MARIA SKŁODOWSKA-CURIE PREKURSORKĄ RADIACYJNYCH METOD KONSERWACJI OBIEKTÓW O ZNACZENIU HISTORYCZNYM”

Wojciech Głuszewski^{1*}, Q. Khoi Tran², Laurent Cortella², Dinara Abbasowa³

¹ Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie,

² ARC-Nucléart, Atelier Régional de Conservation, CEA Grenoble, France,

³ Head of the National Center of INIS, Institute of Radiation Problems of AzNAS, Azerbejdżan

*w.gluszewski@ichtj.waw.pl

Maria Skłodowska-Curie w roku 1929 w biuletynie Francuskiej Akademii Nauk opublikowała pracę zatytułowaną „Sur l'etude des courbes de probabilité relatives a l'action des rayons X sur les bacilles”. Przedstawiła wówczas po raz pierwszy krzywe tzw. radiacyjnej inaktywacji, czyli zależności między przeżywalnością bakterii a wielkością pochłoniętej dawki promieniowania. Pomysł uczonej na zimną sterylizację został praktycznie wykorzystany dopiero 40 lat później do wyjaławiania wyrobów medycznych produkowanych z tworzyw polimerowych. Technika radiacyjna szybko znalazła również zastosowanie do dezynsekcji, dezynfekcji obiektów o znaczeniu historycznym. Wiele przedmiotów (najczęściej drewnianych) w bardzo złym stanie może być poddane tzw. radiacyjnej konsolidacji. Proces konserwacji polega na nasączeniu drewna roztworem polimeru w monomerze a następnie radiacyjnie indukowanej polimeryzacji i sieciowaniu kompozytu drewno/polimer. W komunikacie podsumowane zostaną wyniki współpracy autorów z Międzynarodową Agencją Energii Atomowej (IAEA). Opisane zostaną również polskie przykłady zastosowania promieniowania jonizującego do wyjaławiania obiektów historycznych dla: Muzeum na Majdanku, Muzeum Katyńskiego oraz Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie. W szczególności przedstawione zostaną wyniki badań radiacyjnej odporności papieru z zastosowaniem DRS (spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego). Komunikat jest zapowiedzią monografii “Uses of Ionising Radiation for Conservation for Tangible Cultural Heritage”, którą pod redakcją Jhona Havermansa wyda IAEA. W tej zbiorowej publikacji na podstawie doświadczeń ekspertów z całego świata po raz pierwszy opisano możliwości i ograniczenia technik radiacyjnych w konserwacji obiektów ważnych dla dziedzictwa kulturowego.

Literatura:

- [1] Wojciech Głuszewski, Zbigniew Zimek, Hieronim Kubera, Klaudia Kozera, Dinara Abbasova, Paper radiolysis, Towaroznawcze problemy jakości, 2017, 1, 50, 58-65
- [2] Wojciech Głuszewski, Identyfikacja i konserwacja dzieł sztuki a ochrona radiologiczna, Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna, Biuletyn Informacyjny Państwowej Agencji Atomistyki, 2017, 108, 2, 32-39
- [3] Wojciech Głuszewski, Czy Promieniotwórczość Może Być Zaraźliwa?, Napromieniowany czy promieniotwórczy?, Monografia „Czasopisma towarzystw naukowych”, 2017, 256-262

P4. WYKORZYSTANIE SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ DO ANALIZY EFEKTÓW ZABIEGÓW KONSERWATORSKICH NA OKAZACH ZIELNIKOWYCH

Magdalena Grenda-Kurmanow

Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie,
grenda.magdalena@gmail.com

Niniejsze obserwacje wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) zostały przeprowadzone w ramach projektu *Ochrona zabytków a etnobotanika. Badania wpływu zabiegów konserwatorskich na materiał genetyczny roślin w zabytkowych zielnikach*, dofinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (nr 2014/13/N/HS2/03118).

Jednym z głównych celów projektu jest ustalenie, czy metody stosowane w różnych krajach, przez konserwatorów i pracowników technicznych do konserwacji i napraw zielników są inwazyjne dla materiału genetycznego zawartego w okazach botanicznych. W tym celu przeprowadzono międzynarodową kwerendę wśród osób, które mają udokumentowane doświadczenie w pracy z materiałem zielnikowym. Kolejnym etapem był wybór materiałów, spośród wymienionych w kwerendzie, w celu wykonania próbek poddanych starzeniu i badaniom genetycznym.

Kwerenda pokazała różnorodność materiałów używanych do napraw zielników. Niektóre z nich, jak metyloceluloza, były używane w różnych stężeniach i różnych stopniach polimeryzacji. Ograniczenia kosztowe i czasowe projektu wymagały selekcji spośród wymienionych w kwerendzie materiałów, co dotyczyło zwłaszcza doboru stężeń roztworów poszczególnych klejów/konsolidantów. Jednocześnie założeniem tego wyboru był wybór takiej wersji zastosowania danego materiału, aby możliwie dokładnie wnikał on w strukturę okazu zielnikowego, intensyfikując potencjalny wpływ danej substancji na DNA zawarte w okazach.

Okazy botaniczne są trudnym materiałem do badań konserwatorskich, ponieważ ich struktura cechuje się wysoką różnorodnością, poza tym są kruche i łamliwe. Ponadto specyfiki używane w montażu, naprawach i konserwacji zielników, adaptowane najczęściej z dziedzin introligatorstwa i konserwacji papieru, bywają nieadekwatne do struktury okazów botanicznych, powodując często zniszczenia okazów. Po mało satysfakcjonujących obserwacjach mikroskopowych oraz niepowodzeniach w wykonaniu tradycyjnych próbek stratygraficznych zatopionych w żywicy, rozpoczęto obserwacje w SEM.

SEM okazała się metodą przydatną do obserwacji efektów symulowanych zabiegów konserwatorskich na próbkach okazów botanicznych oraz umożliwiła obserwację stratygraficzną, jednak tylko po naświetleniu próbek złotem. Dzięki wnioskowi wyciągniętemu z obserwacji próbek w SEM, możliwe było podjęcie decyzji dotyczącej rodzajów i stężeń materiałów zastosowanych w kolejnym etapie projektu. Przeprowadzono również obserwację niektórych próbek po procesie przyspieszonego starzenia w komorze klimatycznej. Pozwoliło to zaobserwować efekty degradacji warstwy zaaplikowanej na powierzchnię okazu botanicznego. Obserwacje były prowadzone na liściach dwóch gatunków: *Fragaria vesca* (poziomka zwyczajna) oraz *Arabidopsis thaliana* (rzodkiewnik pozpolity).

P5. TAJEMNICE KONNEGO PORTRETU HRABIEGO STANISŁAWA KOSTKI POTOCKIEGO UJAWNIONE DZIĘKI ANALIZOM FIZYKO-CHEMICZNYM

Anna Guzowska*, Elżbieta Jeżewska, Barbara Wagner, Luiza Kępa, Olga Syta,
Roman Stasiuk

**aguzowska@muzeum-wilanow.pl*

W Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie eksponowany jest wielki portret konny Stanisława Kostki Potockiego, dzieło wybitnego malarza francuskiego Jacques'a Louisa Davida. Obraz namalowany według zrobionego w Neapolu szkicu, został ukończony w Paryżu i wystawiony podczas Salonu 1781 r., gdzie zebrał świetne recenzje.

W 2016 roku ten najważniejszy portret kolekcji wilanowskiej został poddany kompleksowym pracom badawczym i konserwatorskim.

Badanie obrazu w promieniach Rtg przyniosło sensacyjne odkrycie. Ani źródła archiwalne, ani dotychczasowe oględziny portretu nie opisywały zmiany kompozycji w obrębie szarfy Orderu Orła Białego. Okazało się, że pierwotnie autor przedstawił hrabiego z Orderem Św. Stanisława na jaskrawo czerwonej szarfie, przewieszonym przez prawe ramię. Potocki został odznaczony Orderem Orła Białego w 1781 r., w czasie, gdy David kończył malować portret.

Badania analityczne użytych materiałów dowiodły, że zmiana kompozycji w obrębie orderów jest autorska, gdyż struktura błękitnego pigmentu użytego do namalowania szarfy jest taka sama jak w przypadku farby, którą namalowano niebo i pozostałe błękitne elementy obrazu.

Zidentyfikowano częściowo paletę mistrza – węgiel wapnia, biel ołowiową, cynober naturalny, naturalne czerwienie, żółcienie i brązy żelazowe, żółcień antymonową (neapolitańską), czerni kostną, błękit trudny do jednoznacznej identyfikacji (prawdopodobnie pruski, wykazujący pewne anomalie w reakcji na odczynniki chemiczne), znaleziono także pojedyncze ziarna ultramaryny naturalnej.

Dzięki odkryciu zmiany kompozycji w obrębie orderów, napisów i dawnych numerów inwentarzowych na oryginalnym odwrocie oraz udowodnieniu jednorodności oryginalnych warstw malarskich na dodanych pasach podobrazia (z sygnaturą na jednym z nich) udało się potwierdzić, że jest to obraz ukończony przez Davida w 1781 r., ten sam, który zdobył dobre opinie na Salonie Paryskim. Ponad to ustalenie, że nie był on nigdy pocięty, pozwoliło na nowo zinterpretować zachowane archiwalia, odpowiedzieć na wiele pytań, ale równocześnie postawić nowe.

Opisany projekt badawczo-konserwatorski stanowi najlepszy przykład tego, jak ważne jest interdyscyplinarne i holistyczne podejście do opieki nad dziełem sztuki. Tylko dzięki ścisłej współpracy pomiędzy specjalistami różnych dziedzin udało się ustalić wiele nowych faktów dotyczących obrazu, który wszyscy podziwialiśmy, a który mimo tego krył w sobie tajemnicę.

P6. OBRAZOWANIE RENTGENOWSKIE, XRF I SEM-EDS JAKO EFEKTYWNE NARZĘDZIA W BADANIACH MATERIAŁÓW MALARSKICH

Anna Klimek¹, Anna Klisińska-Kopacz¹, Karolina Budkowska¹, Piotr Frączek¹, Michał Obarzanowski¹, Barbara Łydzba-Kopczyńska^{1,2*}

¹ Muzeum Narodowe w Krakowie, Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych, Kraków

² Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław

*blydzba@mnk.pl

Zalety zastosowania promieniowania rentgenowskiego w badaniach obiektów zabytkowych zostały dostrzeżone niezwykle szybko. Pierwsze zdjęcie rentgenowskie obrazu zostało zarejestrowane przez fizyka Waltera Koniga już w 1886 roku¹. Od tego czasu zarówno obrazowanie cyfrowe jak i inne techniki bazujące na wykorzystaniu właściwości promieniowania rentgenowskiego stały się podstawowymi narzędziami analitycznymi stosowanymi w nieinwazyjnych badaniach obiektów zabytkowych.

W ostatnich latach obserwujemy intensywny wzrost zastosowań fluorescencji rentgenowskiej (XRF) spowodowany możliwością wykorzystania tej techniki w badaniach różnorodnych obiektów, jak również potencjałem szybkiego uzyskania informacji o składzie elementarnym analizowanego obiektu. Jakkolwiek zalety tej techniki są niezaprzeczalne, obarczona jest ona ograniczeniami wynikającymi z faktu, iż jest to analiza typu „bulk” czyli dostarcza ona informacji z całego analizowanego obszaru. Zastosowanie mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS) jako badania komplementarnego pozwoliło na przezwyciężenie tego utrudnienia, jednak wiąże się ono z pobraniem mikroprobek.

Przedstawione rezultaty badań przedstawiają zarówno zalety jak i ograniczenia wynikające z zastosowania różnorodnych technik bazujących na promieniowaniu rentgenowskim w badaniach malarstwa sztalugowego i ściennego: badaniach atrybucji obrazu „Porwanie Samsona” przypisywanego Michaelowi Willmanowi i zbioru XVI obrazów religijnych z kolekcji Muzeum w Pszczynie oraz bizantyjskich malowideł ściennych z kaplicy „Świętej Trójcy” w Lublinie. Metodyka badawcza obejmująca zarówno fotografie RTG, obrazowanie cyfrowe, badania XRF i SEM-EDS poszerzona została o badania z zastosowaniem IR, UV a także chromatografię gazową ze spektrometrią mas (GC-MS).

Badania zostały wykonane w ramach projektów finansowanych przez Krajowe Centrum Badań nad Dziedzictwem.

P7. ZASTOSOWANIE METOD INSTRUMENTALNYCH W BADANIACH PROCESÓW STARZENIA DZIEŁ SZTUKI WYKONANYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH

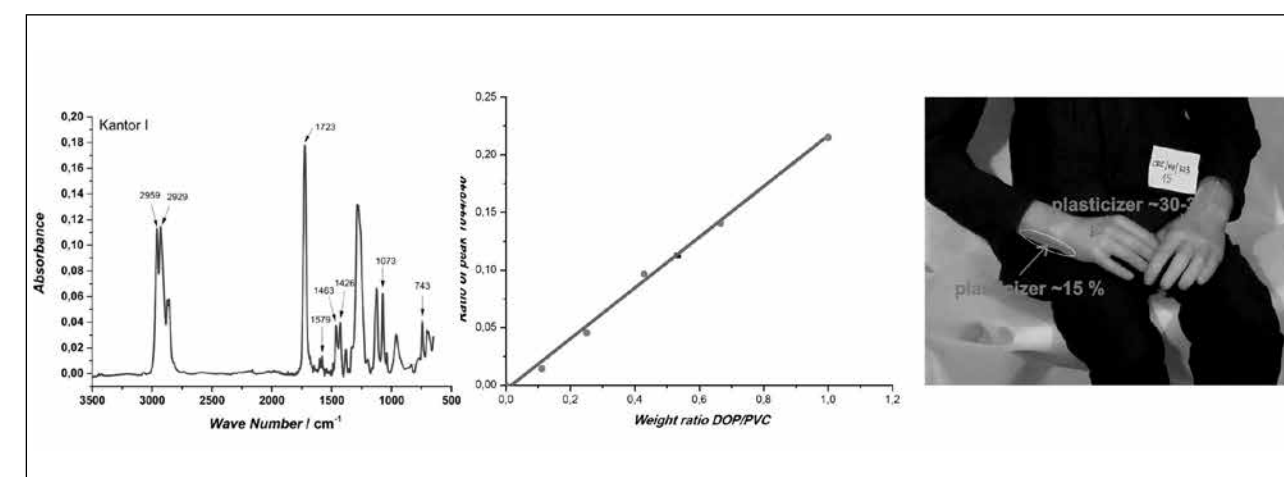
Krzysztof Kruczała*, Angelika Gołąb, Magdalena Jarzębak, Zbigniew Sojka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

*kruczala@chemia.uj.edu.pl

Rozwój tworzyw polimerowych, których głównym, lub jedynym składnikiem są syntetyczne polimery, stanowi jedno z największych osiągnięć technologicznych i przemysłowych XX wieku. Dzięki ogromnej różnorodności form, kolorów i faktur, łatwości formowania, łączenia z innymi materiałami i modyfikowania, komercyjne tworzywa polimerowe wdarły się także do pracowni twórców malarstwa, rzeźby i architektury, wzbogacając ich możliwości ekspresji, komunikacji i komentowania rzeczywistości. Tworzywa XX wieku postawiły jednocześnie odbiorców nowej sztuki, a zwłaszcza odpowiedzialnych za jej konserwację specjalistów, wobec problemu starzenia materiałów polimerowych i destrukcji wykonanych z nich obiektów. Groźba nieodwracalnej utraty materialnego dziedzictwa kulturowego XX i XXI wieku wynika z właściwości wytwarzanych przemysłowo tworzyw sztucznych, które mają ograniczoną trwałość i poddawane czynnikom środowiskowym ulegają procesowi starzenia [1].

Celem badań było znalezienie korelacji między degradacją chemiczną, ilościowo określaną technikami instrumentalnymi, a stopniową utratą pierwotnych właściwości mechanicznych. Główna hipoteza badawcza zakładała, że procesy wczesnej degradacji zachodzące podczas stosunkowo długiego okresu ukrytego mogą spowodować dalszy postęp degradacji, w niektórych przypadkach katastroficznego charakteru, oraz że procesy te można monitorować za pomocą metod instrumentalnych. Badania dotyczyły identyfikacji polimeru, plastifikatora oraz określenia mechanizmów starzenia się artefaktów z tworzyw sztucznych ze zbiorów Cricoteki („Umarła klasa” Tadeusza Kantora) i próbek fantomowych. Pomimo stosunkowo niedawnego czasu powstania, wyraźnie widoczne są już zmiany spowodowane procesami degradacji tworzywa.



Rysunek 1. Widmo ATR-FTIR próbki z lalki do spektaklu „Umarła klasa” T. Kantora (a), krzywa kalibracyjna (b) i zdjęcie lalki (c)

Zastosowanie metod spektroskopowych (FTIR, RAMAN, UV-Vis) pozwoliło prześledzić postęp degradacji i zidentyfikować składniki tworzywa sztucznego jako poli(chlorek winylu) [2] z dodatkami ftalanów

¹ Ch. Wolters, die Bedeutung der Gemäledurchleuchtung mit Röntgenstrahlen für die Kunstgeschichte dargestellt an Beispielen aus der niederländischen und deutschen Malerei des 15. und 16. Jahrhunderts. Veröffentlichungen zur Kunstgeschichte 3 Frankfurt am Main 1938

i określić ilościowo ilość plastifikatora (Rysunek 1). Obraz SEM próbki sugeruje, że polimer został uzyskany przez polimeryzację emulsyjną. Badania przeprowadzone metodą dynamicznej analiza mechanicznej wskazały na bardzo istotny wpływ ilości plastifikatora na właściwości mechaniczne poli(chlorku winylu). Opracowana w toku badań metodologia diagnostyczna przyczyni się do poprawy ochrony sztuki współczesnej.

Literatura:

- [1] Shashoua, Y.: Conservation of plastics – material science, degradation and preservation, Butterworth-Heinemann, Oxford, Elsevier, 2008
- [2] Fahmy M. M.: Inhibition of the thermal degradation of rigid poly(vinyl chloride) using poly(N-[4-(N'-phenyl amino carbonyl)phenyl]maleimide) J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115, 4, 2013-18

P8. RÓŻNORODNOŚCI WARSZTATOWE W AKADEMICKIM MALARSTWIE NA PRZYKŁADZIE „SZKICU DO PLAONU W PAŁACU ZAWISZÓW” HENRYKA SIEMIRADZKIEGO

Justyna Kwiatkowska*, Karol Rozum, Ksenia Demolin, Aneta Biały, Dorota Pliś

Muzeum Narodowe w Warszawie

* jkwiatkowska@mnw.art.pl

Wśród dzieł malarskich Henryka Siemiradzkiego w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie osobną grupę stanowią obrazy na podłożach nietypowych. W ramach projektu „Korpus dzieł Henryka Siemiradzkiego” badaniom poddano 21 dzieł. Pomiary wykonane z pomocą dwóch przenośnych technik analitycznych, wykorzystujące odbiciową spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną (XRF) umożliwiły uzyskanie informacji o zastosowanych materiałach. Wśród tych obrazów wyróżnił się „Szkic do plafonu do Pałacu Zawiszów”.

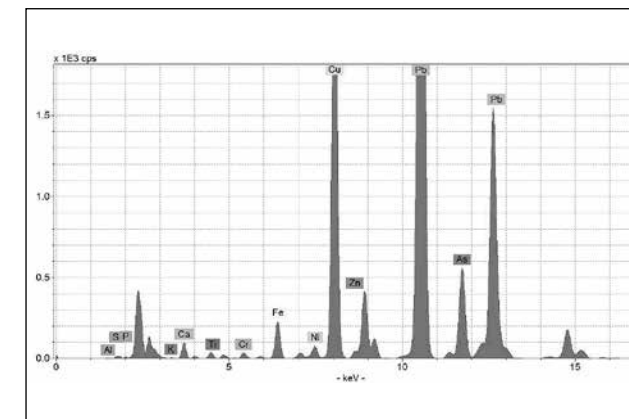
Henryk Siemiradzki namalował go z użyciem nietypowego zestawienia techniki olejnej z cienkim podłożem papierowym. Stwierdzona żywica naturalna pochodziła z zastosowanego werniksu, natomiast klej zwierzęcy powiązany jest z przyklejeniem podłoża papierowego na płótno. Ślady wosku odkryte w wielu punktach obrazu wynikają z prowadzonych w przeszłości prac konserwatorskich związanych z podklejaniem obrazu. Widma zebrane z obramienia, otaczającego właściwą część kompozycji (zarówno części o barwie złotej, jak i czarnej) wskazują na wykorzystanie spoiwa białkowego zgodnego z techniką kładzenia brązu pozłotniczego.

W ramach analizy warstw malarskich za pomocą spektrometru XRF wykonanych przez InterLaBAR CNBCh UW, najbardziej nietypowy okazał się zielony pigment w tle oraz w szacie jednej z postaci. W pozostałych badanych obrazach potwierdzono, że artysta używał zieleni miedziowej (szwajnfurckiej lub Scheelego) oraz zieleni żelazowych. W „Szkicu do plafonu w Pałacu Zawiszów” stwierdzono natomiast, że zastosowany w dwóch miejscach zielony pigment miedziowy nie zawierał arsenu. Wyniki te uzupełniono badaniami mikrochemicznymi, które wskazały na użycie verdigrisu.

*Badania realizowane w ramach projektu „Korpus dzieł Henryka Siemiradzkiego” (IaH 15 0504 83)
ze środków Narodowego Programu Rozwoju Humanistyki.*



Rys 1. Przenośny FTIR podczas badania spoiw



Rys 2. Widmo XRF zielonej szaty postaci

P9. EUTEKTYCZNY STOP CYNY I OŁOWIU W ŚREDNIOWIECZNYCH PRZEDMIOTACH Z WROCŁAWIA. WYNIKI ANALIZ XRF ELEMENTÓW STROJU I BIŻUTERII

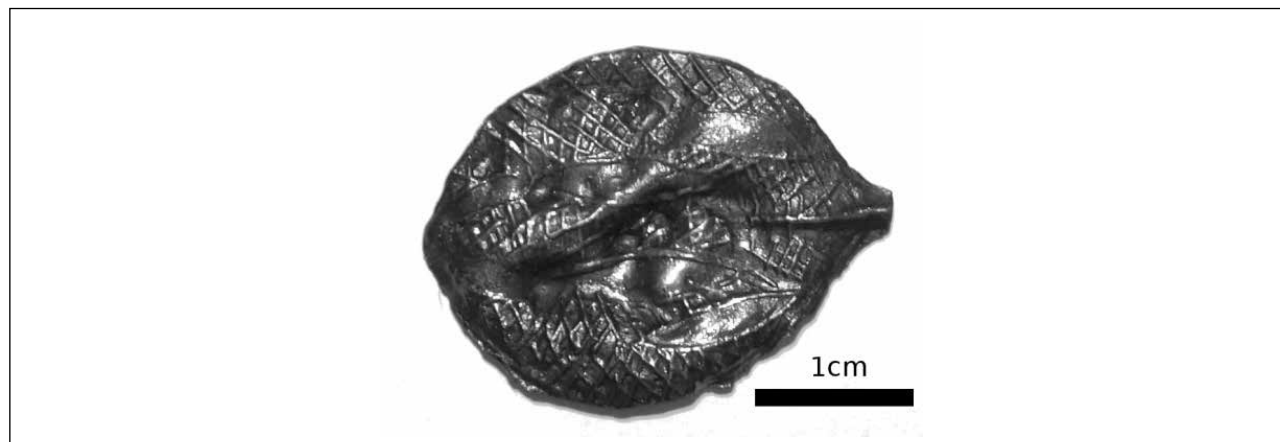
Beata Miazga*

Instytut Archeologii, Uniwersytet Wrocławski

*beata.miazga@uwr.edu.pl

Wiele przedmiotów o srebrzystym kolorze, odnajdowanych w trakcie badań archeologicznych na stanowiskach głównie średniowiecznych i nowożytnych, nie są wyrobami ze srebra lub jego stopów. Potwierdzeniem występowania takiego zjawiska są wrocławskie znaleziska. W okresie ostatnich 10 lat prowadzone były badania architektoniczno-archeologiczne w obrębie Starego Miasta, w trakcie których pozyskano niemałą kolekcję przedmiotów metalowych o barwie srebrzystej. Wstępna analiza spektralna XRF wykluczyła obecność srebra jako głównego składnika materiału, przesuując uwagę w stronę innych metali: cyny i ołowiu. Takie rozpoznanie surowcowe objęło różne drobne przedmioty metalowe, w tym pierścionki, aplikacje, plakietki. Interesującym jest także niemała liczność tych artefaktów, co pozwoliło na przeprowadzenie badań na bardziej reprezentatywnej grupie. Wybierając plakietki metalowe ustalono, że wszystkie są wykonane z ołowiu, cyny lub ich stopów. Z kolei przebadanie metalowych pierścionków dostarczyło informacji, że w grupie prawie sześćdziesięciu zachowanych przedmiotów aż 33 są wykonane z cynołowiu, podczas gdy tylko dwa ze srebra.

Jednak nie tylko olbrzymia ilość przedmiotów cynołowianych zasługuje na uwagę. Znacznie ciekawszym zagadnieniem wydaje się skład stopu i wzajemne proporcje obu metali. W trakcie badań ilościowych XRF rozpoznano znaczną zmienność zawartości tych metali, co pozwala nie tylko na interpretację technologiczną procesu wytwarzania przedmiotów, ale także symboliczną. Tej pierwszej kwestii, a w szczególności eutektycznemu stopowi cyny i ołowiu poświęcone będzie wystąpienie (ryc. 1).



Ryc. 1. Odznaka świecka wykonana z eutektycznego stopu cynowo-ołowianego. Wrocław, pl. Nowy Targ.

P10. THE COMPREHENSIVE STUDY OF ART MATERIALS IN THE BELARUSIAN ICONS OF THE XIX CENTURY

E. Shabunya-Klyachkovskaya^{1*}, N. Mielnikov², S. Vitsiaz², E. Korza¹, K. Catsalap¹, A. Matsukovich¹, M. Belkov¹

¹ Institute of physics of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

² The Center for the Belarusian Culture, Language and Literature researches of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

*e.sh-k@ifanbel.bas-net.by

The local schools of Belarusian iconography began to form in the end of the 17th century. Each of them acquired some characteristic stylistic features determined by local resources and socio-cultural relations. Therefore, the study of the features of these schools (painting techniques, art materials used) as well as their comparison is an actual scientific task for both art historians and historians.

This work is aimed on the comprehensive multi-analytical study of the 18 Belarusian icons of XIX century from the different regions. The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies have been used for the pigments identification. Moreover, the cross-section studies have been performed.

On the base of the results obtained it is possible to conclude that the technique of the icons creation as well as art materials had significant differences in the different regions of Belarus. In particular, the using of the dark red grounds had continued in the Minsk region at the beginning of the XIX century, while the white grounds came into the use in the Brest region. However, white grounds were observed in all studied icons of the second half of the XIX century. It should be noted, the chalk and lead white were identified as the fillers in the white grounds of the first half of the XIX century. The filler in the grounds of the second half of the XIX century was only chalk.

The main pigments in the icons of the first half of XIX century were red and yellow ochers, cinnabar, copper-based blue, Prussian blue and lead white. Also lead-tin yellow was identified in the one of the icons from the Minsk region. The red and yellow ochers used in the Minsk region are characterized with a high concentration of quartzite and calcite, while the ochres used in Brest region are characterized with the high content of aluminosilicates, quartzite, calcite and gesso.

In the second half of the XIX century the artists' palette was supplemented with chrome yellow and chrome green which represents itself the mixture of Prussian blue and chrome yellow. The comparison of the yellow pigments used in the 40s years of the XIX century represents the particular interest. The lead-tin yellow was identified in the icons from the Vitebsk region while the chrome yellow was identified in the icons from the Brest region.

It is well-known that chrome yellow that has been first synthesized in 1809 was widely used by European artists in the second quarter of the 19th century. However, in the Russian Empire it came onto the use only in the second half of the 19th century. Thus, the identification of that pigment in the icons of 1840s from the Brest region and its absence in the works of the same period from the Vitebsk region very likely indicates that the western regions of Belarus (in particular, Brest) had close cultural and economic contacts with the European neighbors in despite of the Russian occupation after the third partition of the Polish-Lithuanian Commonwealth in 1795. The using of lead-tin yellow by the artists from the eastern regions of Belarus (Vitebsk and Minsk regions) could be also characteristic.

P11. A MULTI-ANALYTICAL STUDY OF THE PORTRAIT OF WLADYSLAW IV FROM THE NATIONAL ART MUSEUM OF THE REPUBLIC OF BELARUS

E. Shabunya-Klyachkovskaya^{1*}, A. Mitskevich², Y. Moiseev², E. Korza¹, K. Catsalap¹, E. Pashkina², M. Belkov¹

¹ Institute of physics of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

² The National Art Museum of the Republic of Belarus, Minsk

*e.sh-k@ifanbel.bas-net.by

The Portrait of Wladyslaw IV has been the subject of the art history study 7 years ago aimed on the iconography study as well as elucidation the circumstances of its creation [1]. Nevertheless, the question about the name of the artist remained unanswered. The present work aims to the comprehensive study of the technique of the portrait creation as well as art materials identification. The multi-analytical studies of the art materials have been performed using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies.

The X-ray, infrared (IR) and visible luminescence studies revealed some interventions performed in different time periods. The collar initially has had a different shape and lace pattern. It was repainted after the red scarf was added to the suit. The mustache was previously slightly curled upward. In addition, a semi-circular piece of armor was added (fig. 1 b,c).

The questions are who could make these changes and when. There are no any traces of these changes in the visible luminescence image. Therefore, it is very likely that all mentioned details have been added immediately after the portrait was finished (fig. 1 d). This assumption is confirmed by the results of cross-section study. According to its results, these colorful layers have a common craquelure with original painting.

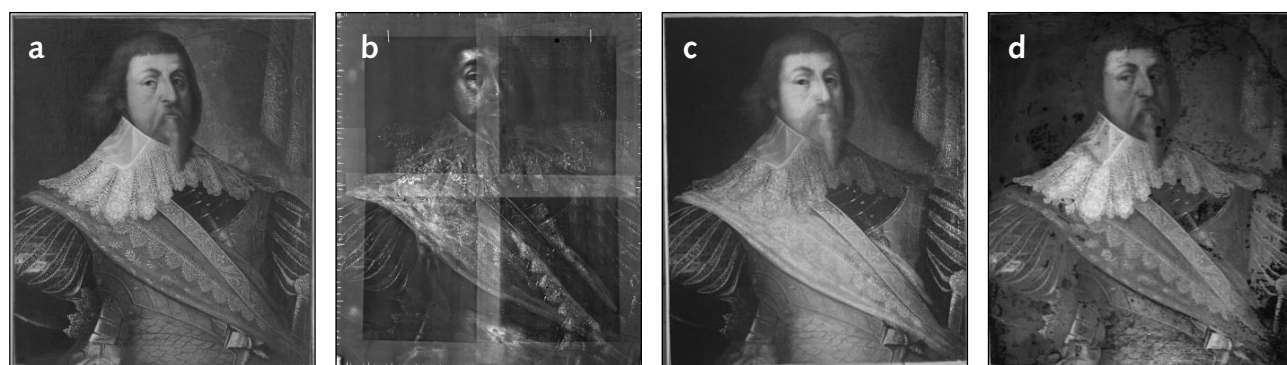


Figure 1 –The Portrait of Wladyslaw IV (a) as well as X-ray (b), IR (c) and visible luminescence (d) images

It should be noted the yellow baldric and the lace bow underneath it have not been created in series layer-by-layer. On the contrary, a lace bow was drawn around the yellow baldric. This detail could reflect the artist's creative search and probably could be considered as an argument in favor of the fact that the changes mentioned above have been made by the author himself.

According to the results of multi-analytical study red and yellow ochers, azurite, lead-tin yellow and lead white have been identified in the original paint layers. And besides the lead white pigments in both paint layers of the collar (present and elder) have the same molecular composition. Also it should be noted, lead-tin yellow was the widespread pigment among the artists of Dutch and Austrian art schools [2].

The imaging of visible luminescence reveals that the portrait has been two more times subjected to restorations. The earlier from these interventions has been performed on the monarch's cuirass. According to the results of art material study by spectroscopic techniques the chrome yellow and mars yellow have been identified in the top layers of the monarch's cuirass. Since these pigments came into the use in the first quarter of XIX cent., the earlier from these interventions could be performed not earlier than that time.

Thus, in the results of comprehensive multi-analytical study of the „Portrait of Wladyslaw IV” the stylistic and technological features of its creation have been revealed, as well as the art school to which the painter belonged has been determined. Nevertheless, the results obtained raise some new questions and further investigation of the portrait is required.

Literatura:

- [1]. J. Zukowski. Portret Wladyslawa IV Wazy z kolekcji Narodowego Muzeum Sztuki Republiki Bialorusi// Menotyra. – 2010. T. 17. – Nr. 4. – P. 318-332.
- [2]. H. Kuhn. Lead-tinyellow // Artists Pigments, Volume 2, A. Roy (ed.), Oxford University Press: Oxford, 1993.

P12. ANALIZA WARSTW KOROZYJNYCH POWSTAJĄCYCH NA STAROŻYTNYCH PRZEDMIOTACH Z OŁOWIU POCHODZĄCYCH Z KOLEKCJI MUZEUM NARODOWEGO W WARSZAWIE

Aleksandra Towarek^{1*}, Anna Mistewicz², Elżbieta Pilecka-Pietrusińska², Joanna Zdunek¹, Jarosław Mizera¹

¹ Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

² Muzeum Narodowe w Warszawie

* aleksandra.towarek@wimpw.edu.pl

W Zbiorach Sztuki Starożytnej i Wschodniochrześcijańskiej Muzeum Narodowego w Warszawie znajduje się kolekcja ponad 450 przedmiotów wykonanych z ołowiu, pochodzących ze starożytnej Grecji, państwa Rzymskiego, Egiptu i z Bliskiego Wschodu. Ten różnorodny zbiór obejmuje dzieła powstałe w różnych okresach historycznych: od najstarszych, datowanych na VII wiek przed naszą erą aż po artefakty z pierwszych wieków naszej ery. Te niewielkich rozmiarów przedmioty, wykonywane były zazwyczaj techniką odlewu, ale też przez kucie i stemplowanie. Były to figurki wotywne, najczęściej postacie kobiet, mężczyzn i zwierząt, a także odważniki, pociski do procy, ozdoby i zabawki dla dzieci.

Z konserwatorskiego punktu widzenia grupa zabytków z ołowiu znajduje się w niestabilnym stanie zachowania. Pomimo bezpiecznego sposobu ich przechowywania (od 2012 roku w indywidualnych opakowaniach, w gablocie z metalu i szkła, z tkaniną z węglem aktywnym), ulegają postępującej destrukcji, co uwidacznia się powstawaniem jasno- i ciemnoszarych wykwitów aktywnej korozji, które nierzadko obejmują prawie całą powierzchnię zabytków. Produkty korozji mają tendencję do osypywania się. Istnieje zatem pilna potrzeba wielokierunkowego rozpoznania tego zjawiska. Oprócz badań z zakresu historii, warunków przechowywania i wcześniejszych konserwacji istotna jest również analiza stanu zachowania oraz procesów zachodzących na powierzchni przy użyciu metod fizykochemicznych.



Fot. 1. Fragment figurki mężczyzny, 236582 MN (czas i miejsce powstania nieokreślone, wymiary 4,2x2,1 cm)



Fot. 2. Odważnik czworokątny, 4 miny, 142804 MN (Grecja (Attyka), IV w. p.n.e., wymiary 9,2x9, 2x2,9 cm)

Cztery wybrane obiekty z kolekcji poddano badaniom, aby podjąć próbę określenia charakteru powstających warstw korozyjnych. W tym celu z każdego z nich pobrano niewielką ilość produktów korozji. Na próbkach w postaci proszków przeprowadzono obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elek-

tronowego (SEM) z analizatorem składu chemicznego EDS oraz analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Podczas badania SEM-EDS zaobserwowano w proszkach dwa rodzaje cząstek o odmiennej morfologii, zawierających trzy główne pierwiastki – ołów, węgiel oraz tlen. Było to zgodne z analizą XRD, która wykazała obecność w próbkach dwóch faz – hydrocerussytu $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ oraz plumbonakrytu $Pb_5(CO_3)_3(OH)_2$. Związki takie są charakterystycznymi produktami korozji ołowiu w środowisku atmosferycznym (zawierającym CO_2), natomiast ich ilość oraz wzajemny stosunek mogą zależeć od wilgotności, temperatury oraz występowania w atmosferze niektórych związków, takich jak kwasy organiczne.

P13. ZABYTKI Z DYNASTII TANG, CZY?...

Joanna Trąbska*, Adrian Truszkiewicz, Andrzej Dziedzic, Barbara Trybalska,
Józef Cebulski, Aleksandra Weselucha-Birczyńska

Uniwersytet Rzeszowski

*joanna.trabska@archeologia.rzeszow.pl

W jednym z antykwariatów pewnego miasta w Polsce znalazło się jedenaście głów buddów/bodhisattwów. Źródło ich pochodzenia nie jest znane. Nabywcę poinformowano, że pochodzą z Chin. Pojawiło się pytanie, czy są to oryginalne głowy pochodzące z korpusów rzeźb czy też jest to falsyfikat. Głowy przekazano do badań na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego oraz do Instytutu Archeologii URz. Pod względem stylistycznym zostały skonsultowane przez dr Bognę Łakomską z PME (Warszawa) jako możliwe dzieło artystów z dynastii Tang. W niniejszej pracy prezentujemy wyłącznie rezultaty wstępnych badań technologicznych domniemanych zabytków.

Pytania, jakie należało postawić podejmując próbę rozwiązania problemu ich pochodzenia i oryginalności, były następujące:

- Z jakiego surowca wykonano przedmioty?
- Czy jest to surowiec jednorodny dla wszystkich przedmiotów?
- Czy jest to surowiec jednorodny dla poszczególnych głów (czy zespół jest jednorodny pod względem surowcowym?)
- Z jakiego miejsca mógł pochodzić surowiec?
- Czy eksploatacja surowca była ograniczona w czasie?
- Jakie materiały wykorzystano do opracowania powierzchni głów?
- Jakiego wieku mogą to być materiały?
- Jaki jest skład wtórnych naskorupień/zabrudzeń powierzchni głów?
- Czy mówi on coś o środowisku depozycji?

Wstępne oględziny ujawniły, że głowy (i zapewne całe rzeźby) wykonano z ciemnoszarego – czarnego drobnokrystalicznego wapienia. Ocena taka mogła być dokonana w miejscach relatywnie świeżych uszkodzeń, z którymi rzeźby trafiły już do zespołu badawczego. W niektórych miejscach zaobserwowano obecność fragmentów skamieniałości, prawdopodobnie koralowców. W toku dalszych prac zostaną one poddane badaniom paleontologicznym, które, być może, pozwolą na określenie wieku surowca. Głowy są ciężkie, ważą około 7 kg każda. Pokryte są one czarnym „werniksem”: bardzo cienką warstwą. Jedynie w zagłębieniach detali rzeźby koncentrują się one w ilości możliwej do pobrania próbki. Głowy punktowo pokryte są białoszarym, matowym, cienkim nalotem, zwłaszcza w okolicach szyi. Przypuszczalnie jest to zabrudzenie.

Dalsze badania przeprowadzono z zastosowaniem mikroskopu skaningowego z mikroanalizatorem rentgenowskim. Badaniom poddano pył uzyskany z mikrowierceń wykonanych w dolnych partiach szyi oraz próbki „werniksu” i naskorupień. Wykonano dyfrakcyjną analizę rentgenowską jednej z próbek skały. Wszystkie rzeźby przebadano z zastosowaniem tomografu komputerowego. Próbkę czarnej substancji poddano badaniom metodą mikrospektroskopii Ramana.

Głowy wykonane są z jednorodnych bloków drobnokrystalicznego wapienia, niekiedy także wapienia z podwyższoną zawartością magnezu, o naturalnym ciemnoszarym i czarnym zabarwieniu. Badana CT ujawniają, że tekstura surowca jest w części rzeźb bezkierunkowa, w części równoległa, przy czym równoległość jest podkreślona systemem nielicznych, mniej twardych elementów skały (żył). W obrębie wapienia obecne są niewielkie skupiska twardego minerału/minerałów, których rodzaj prawdopodobnie

nie zostanie rozpoznany, ponieważ nie ujawniają się one na powierzchni rzeźb. Współczynnik pochłaniania wapienia wynosi 1800 – 2100 HU (jednostka Hounsfielda), podczas gdy dla twardych elementów skały wynosi on od 2700 do 3070 HU, a dla miękkich, ciemnych pól – od 1220 do 1600 HU. Twarde, drobne elementy zaobserwowano w siedmiu głowach, „żyłki” w pięciu. W trzech przypadkach występują obydwa te elementy.

Nalot barwy szarej z kącika oka rzeźby oznaczonej jako (2) ujawnia w swoim składzie głównie krystaliczny, igłowy gips, często bardzo ściśle połączony z substancją organiczną o nieokreślonej morfologii. Związki organiczne występują ponadto (a) prawie samodzielnie – tylko z siarką, (b) z tlenkami manganu, (c) z chlorem, sodem, wapniem i siarką (halitem i gipsem?). W jednym miejscu zidentyfikowano grudkę, w której skład wchodzi wapń i glin, przy mniejszej ilości krzemu, węgla i tlenu. Można rozważać obecność różnych faz o charakterze glinianów wapnia, węglanów wapnia i glinu i innych. Ich geneza jest zróżnicowana, zatem na obecnym etapie badań trudno wnioskować o znaczeniu tych związków. Obecne są też sferyczne struktury wielkości kilku mikrometrów, złożone głównie z węgla. Mogą być to popioły/cząstki czerni lampowej (Berrie 2007). Wraz z substancją organiczną i gipsem – w mieszaninie – występują tlenki manganu.

Nalot biało-czarny spod lewej powieki głowy oznaczonej jako (4) złożony jest ze składnika zbudowanego z czystego węgla oraz węglanu wapnia, częściowo współwystępującego z niewielkimi ilościami glinokrzemianów oraz związków fosforu (są to koncentracje rzędu 0,5 – 2%). Cząstki węgla charakteryzują się różną morfologią: są one zbudowane ze zdeformowanych (powyginanych) płatków oraz skupień sferycznych o chropowatej powierzchni. Jedne i drugie mogą sobie towarzyszyć. Możemy mieć tu do czynienia z grafitem oraz czernią lampową (w sferach obok węgla występuje niewielka ilość siarki), ale to przypuszczenie wymaga potwierdzenia w toku dalszych badań. Spektroskopia ramanowska czarnych cząstek ujawnia obecność słabo uporządkowanej substancji organicznej, nie jesteśmy jednak w stanie wskazać, które z opisanych wyżej cząstek zostały przebadane: ich nikły rozmiar na to nie pozwala. Morfologia węglanu wapnia przypomina skarbonatyzowane wapno gaszone, ale naturalne koncentracje współcześnie powstającego węglanu wapnia (trawertyn, kreda jeziorna; niepublikowane badania JT i BT) także są do nich podobne.

Z prawego kącika ust głowy (4) pochodzi ciemnoszary nalot stanowiący mieszaninę dwóch składników. Jeden z nich, o igłowym pokroju, złożony jest z wapnia, glinu, siarki i węgla. Fazy, jakie mogłyby odpowiadać takiemu składowi znane są z warunków naturalnych oraz z cementów. Dalsze badania wskażą, z czym mamy do czynienia i jak interpretować obecność zidentyfikowanych kryształów. Drugi składnik to grudkowate i „kałafiorowate” skupienia węgla oraz glinu z niewielką ilością towarzyszącego im krzemu, siarki i wapnia. Wydaje się, że glin towarzyszy węglowi i jest z nim genetycznie związany.

Naskorupienie pobrane z dolnej partii szyi głowy (4) złożone jest tylko z substancji organicznej o zróżnicowanej morfologii. W jej skład wchodzi groniaste struktury i delikatne płatki zbudowane tylko z węgla oraz płatki, w których skład wchodzi, obok węgla, niewielka ilość sodu, krzemu, siarki, chloru i węgla.

Podsumowując – nie ma przesłanek, by twierdzić, że głowy wykonane zostały z różnych surowców. We wszystkich przypadkach jest to czarny lub prawie czarny wapień drobnokrystaliczny. Do wyrzeźbienia postaci użyto jednorodnego surowca charakteryzującego się bardzo dobrymi parametrami estetycznymi i wytrzymałościowymi. Różnice pomiędzy materiałem poszczególnych głów mogą wynikać z naturalnej zmienności surowca. Dalsze badania skały powinny zostać skierowane na oznaczenie stosunków izotopowych węgla i tlenu, która to metoda daje dobre efekty w różnicowaniu skał węglanowych i badaniu ich pochodzenia (Martini et al. 2004).

Głowy oznaczone jako 2 i 4 zostały wybrane do badań czarnych naskorupień ze względu na różnice stylistyczne między nimi. Oczywiście, wnioski co do prawidłowości w kwestii zastosowania takiego czy innego materiału można będzie wyciągnąć po przebadaniu pozostałych rzeźb. W chwili obecnej wiadomo, że „werniks” pobrany przy oczach głów (2) i (4) różni się składem białej substancji (odpowiednio: krystalicz-

ny gips i kryptokrystaliczny węglan wapnia), morfologią skupień węgla (odpowiednio: gładkie sferyczne formy oraz blaszki ze sferycznymi, chropowatymi skupieniami) oraz obecnością (głowa 2) czarnych tlenków manganu. W obrębie głowy (4) również zaobserwowano różnice w składzie nalotu/"werniksu": próbkę pobraną przy powiece opisano wyżej, w kącie ust obecny jest nie węglan wapnia, a igłowe kryształy fazy Ca-Al-S-Si-C, tutaj także węgiel jest odmienny morfologicznie oraz pod względem składu chemicznego: towarzyszy mu glin.

Nie zaobserwowano zatem żadnych substancji, których współczesność mogłaby zostać udowodniona. Dalsze badania będą przeprowadzane w celu ustalenia źródła krystalicznego wapienia oraz scharakteryzowania zróżnicowanego morfologicznie i chemicznie węgla wchodzącego w skład „werniksu”.

Literatura:

- [1] Berrie B.H., 2007. Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 4. National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, London.
- [2] Martini M., Milazzo M., Piacentini M., 2004. Physics Methods in Archaeometry.

P14. ANALIZA POLICHROMII GOTYCKIEJ RZEŻBY DREWNIANEJ PRZEDSTAWIAJĄCEJ PIETĘ, ZE ZBIORÓW MUZEUM UJ COLLEGIUM MAIUS Z UZGLĘDNIENIEM MAKROSKANERA FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

Wojciech Tryśła, Janusz Sarkowicz, Maria Goryl, Anna Mikołajska, Małgorzata Walczak

Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Kraków

Obiektem badań była rzeźba drewniana, polichromowana, przedstawiająca Pietę, pochodząca z około 1480 roku. W swojej ponad 500-letniej historii figura została poddana licznym przemalowaniom i przekształceniom estetycznym. Rzeźba pochodzi ze zbiorów Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego Collegium Maius, jest przedmiotem pracy magisterskiej realizowanej w Katedrze Konserwacji i Restauracji Rzeźby Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie.

W celu przeanalizowania polichromii badanej rzeźby zastosowano następujące metody badawcze: radiografię, luminescencję indukowaną promieniowaniem UV, fluorescencję rentgenowską, SEM-EDS oraz analizy mikrochemiczne.

Zastosowany makroskaner MA-XRF M6 JETSTREAM (Bruker) jest urządzeniem przystosowanym do badania płaszczyzn. Podczas badania obiektu przestrzennego, w wyniku różnic wysokościowych na całej powierzchni nie został uzyskany równomierny sygnał, pomimo to zastosowanie właśnie tej metody pomogło w określeniu składu chemicznego badanej polichromii. Należy podkreślić, iż badanie rzeźby przeprowadzono po wykonaniu badań stratygraficznych, odkrywek oraz częściowym usunięciu przemalowań, co pozwoliło na pozyskanie poszerzonych informacji w kontekście jej późniejszych przekształceń kolorystycznych. W zestawieniu z pozostałymi wykonanymi badaniami pozwoliło to w znacznie precyzyjniejszym stopniu określić zakres występowania poszczególnych pigmentów. Informacje te są niezwykle istotne podczas badania, z którego okresu pochodzą poszczególne aranżacje kolorystyczne. Pozwoliło to na dokładniejsze określenie historii obiektu, jak również pomogło zaplanować zakres dalszych prac konserwatorskich.



P15. IDENTYFIKACJA NATURALNYCH SUBSTANCJI W MIKRO-PRÓBKACH Z ZABYTKOWYCH OBRAZÓW

Bartłomiej Witkowski¹, Anna Duchnowicz¹, Monika Ganeczko¹, Agnieszka Laudy², Tomasz Gierczak¹, Magdalena Biesaga¹

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa

² Muzeum Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa

Podczas badania próbek pochodzących z cennych obiektów zabytkowych, w szczególności spoiw malarskich w historycznych obrazach, bardzo często zachodzi potrzeba identyfikacji różnych rodzajów naturalnych substancji dysponując jedynie pojedynczą mikro-próbką. Dobrą metodą analizy historycznych spoiw malarskich powinna więc cechować bardzo wysoka czułość a także możliwość jednoczesnej identyfikacji różnych materiałów tradycyjnie wykorzystywanych w malarstwie: białek, olejów schnących, naturalnych wosków oraz żywic.

Metoda opracowana w naszym laboratorium pozwala na jednoczesną identyfikację szeregu naturalnych substancji, za pomocą chromatografii gazowej (GC) oraz chromatografii cieczowej (LC) połączonych ze spektrometrią mas (MS). Białka, po oddzieleniu od pozostałych składników próbki (lipidy oraz pigmenty nieorganiczne, grunt itd.) zostały zidentyfikowane za pomocą LC/MS zaś oleje schnące, woski oraz żywice zidentyfikowano za pomocą GC/MS. Wyniki otrzymanych analiz zostały potwierdzone przez analizę wzorów oraz próbek spoiw o znanym składzie (modelowych).

Opracowana metoda została z powodzeniem wykorzystana do analizy próbek spoiw z XVI i XVII-wiecznych obrazów będących częścią kolekcji Muzeum Króla Jana III w Wilanowie: Madonna del Velo, (1591 r.), Portret Jana Dobrogosta Krasińskiego (ok. 1710 r.), oraz Portret Konny Króla Jana III (ko. 1685 r.). Zastosowanie technik sprzężonych pozwoliło w większości próbek potwierdzić obecności oleju lnianego (spoiwo) oraz kleju kolagenowego (grunt), a także zidentyfikowano wosk pszczeli i kałafonię w niektórych z nich.

P16. „TAJEMNICE ODRZECHOWEJ” CZĘŚCIOWO ROZWIĄZANE. BADANIA ZABYTKOWEGO WYPOSAŻENIA DAWNEJ CERKWI GREKOKATOLICKIEJ PW. NARODZENIA ŚW. JANA CHRZCICIELA W ODRZECHOWEJ.

Łukasz Wojtowicz, Elżbieta Jeżewska

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

Autorzy badań: Jakub Kołowski (Uniwersytet Warszawski, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Pracownia Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy), Elżbieta Jeżewska (Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Zakład Badań Specjalistycznych i Technik Dokumentacyjnych)

W 2016 roku w ramach projektu stypendialnego MKiDN p.t. „Projekt konserwatorski dla zabytkowego wyposażenia dawnej cerkwi w Odrzechowej” wykonano szereg badań fizyko-chemicznych zbioru ruchomości odnalezionych na strychu miejscowej świątyni. Przedsięwzięcie to było kontynuacją działań podjętych w celu uratowania oraz zabezpieczenia tych cennych zabytków sztuki cerkiewnej.

W trakcie przeprowadzonej w 2015 roku wstępnej inwentaryzacji (Projekt „Tajemnice Odrzechowej”) okazało się, że wśród bezładnie rozrzuconych elementów znajdują się szczątki trzech ołtarzy bocznych, architektury ikonostasu, cyborium, feretronów, krzyże procesyjne a także liczne drobne ruchomalia (świeczniki itp.). W celu przygotowania programu ochrony (wpis do rejestru zabytków) oraz konserwacji najcenniejszych obiektów wykonane zostały badania fizyko-chemiczne mające za zadanie ustalić budowę technologiczną, identyfikację warstw wtórnych oraz datowanie poszczególnych zabytków.

W badaniach laboratoryjnych wykorzystano analizę mikroskopową oraz instrumentalną m.in.: analizę składu pierwiastkowego przy użyciu spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikrosondą rentgenowską (SEM-EDS).

Wyniki badań pozwoliły wydatować dwa najcenniejsze znaleziska – polichromowany krzyż procesyjny z przedstawieniami Chrystusa i Marii (przełom XVIII/XIX w) oraz ołtarz boczny z poł. XVIII wieku (ustalono również oryginalną kolorystykę obiektu). Dzięki sporządzonej dokumentacji obydwa dzieła zostały wpisane do rejestru zabytków co umożliwi podjęcie działań konserwatorskich oraz ich przyszłą ekspozycję we wnętrzu kościoła w Odrzechowej.

P17. WPŁYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA WŁAŚCIWOŚCI RÓŻNYCH TYPÓW PAPIERU PO DEKONTAMINACJI MIKROBIOLOGICZNEJ

Marta Wójcik*, Dagmara Chmielewska, Wojciech Migdał, Jarosław Sadło

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

*m.wojcik@ichtj.waw.pl

STRESZCZENIE

Wiele tomów książek i zbiorów archiwalnych podlega biodegradacji z powodu niewłaściwych warunków przechowywania lub wypadków takich jak powodzie. Mikrobiologiczną degradację zbiorów archiwalnych i bibliotecznych można skutecznie zahamować wykorzystując promieniowanie jonizujące. Zaawansowane badania właściwości materiału przed i po napromieniowaniu, umożliwiają monitorowanie procesu degradacji. Papier to złożony materiał, którego właściwości zależą od procesu produkcyjnego i dodatku wypełniaczy. Ze względu na złożoność papieru należy stosować różne metody badawcze w celu przeprowadzenia analizy mechanizmu jego degradacji. Niektóre z metod badawczych są odpowiednie dla założonego celu, inne zaś nie dostarczają informacji, które są użyteczne.

Celem pracy była ocena przydatności różnych metod instrumentalnych do oceny właściwości optycznych, mechanicznych, termicznych i chemicznych papieru po radiacyjnej dekontaminacji mikrobiologicznej. Morfologię próbek oceniano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) sprzężonej z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX), która umożliwiła określenie składu próbek papieru. Wpływ promieniowania elektronowego na papier badano mierząc pH, wykonując analizę termogravimetryczną (TGA) i stosując elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR). Właściwości optyczne papieru, najbardziej podatne na promieniowanie, badano przy użyciu spektrofotometru. Przed i po napromieniowaniu zbadano właściwości mechaniczne papieru. Badanie właściwości optycznych oraz obserwacja rodników powstających w wyniku napromieniowania metodą EPR miały największy udział przy ocenie wpływu napromieniowania na właściwości papieru. W przypadku badania jego właściwości mechanicznych w zależności od dawki promieniowania okazało się, że nie jest to metoda wystarczająco dokładna, aby na jej podstawie otrzymać użyteczne informacje na temat degradacji papieru.

Badania były finansowane w ramach projektu „Accelerator Research and Innovation for European Science and Society” H2020 Unii Europejskiej w ramach umowy o grant nr 730871.

Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt 3697 / H2020 / 2017/2 Accelerator Research and Innovation for European Science and Society.

P18. ANALIZA GC-MS W BADANIACH NAD CERAMIKĄ SZKLIWIONĄ

Katarzyna Zdeb

Instytut Archeologii Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS) umożliwia pozyskanie informacji o zawartości kwasów tłuszczowych znajdujących się we fragmentach naczyń pochodzących z badań archeologicznych. Do tej pory badania takie były prowadzone sporadycznie na ceramice z wczesnej epoki żelaza oraz z okresu wczesnego średniowiecza.

Do niniejszych rozważań przygotowano wyniki pozyskane z naczyń pokrytych szkliwem, datowanych na okres nowożytny. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzających obecność w ściankach naczyń kwasów tłuszczowych, podjęto próbę interpretacji jakie rodzaje pokarmów były przygotowywane w tych naczyniach.

P19. PĘKANIE WARSTWY MALARSKIEJ OBRAZU PANELOWEGO A STRUKTURA PRZYROSTÓW ROCZNYCH DREWNA

Leszek Krzemień

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

Siatka spękań obrazu na desce jest przeważnie skorelowana ze strukturą przyrostów rocznych. Przy wnikliwszej obserwacji okazuje się, że spękania są zlokalizowane na styku twardej – „późnej” części przyrostu rocznego z miękką – „wczesną”. Przedstawione zostaną wyniki badań mających na celu wyjaśnienie mechanizmów prowadzących do powstania właśnie takiego układu spękań.

Pierwszą część stanowią badania pęcznienia czterech gatunków drewna często używanych jako podłoża obrazów panelowych (orzech, dąb, lipa, topola). Za pomocą interferometrii plamkowej zbadano, w skali przyrostów rocznych, zmianę wymiarową powstałą na skutek skoku wilgotności względnej. Badania przeprowadzono zarówno dla gołego drewna jak i pokrytego półmilimetrową warstwą gruntu malarskiego. Okazało się, że maksima odkształceń związane ze strukturą przyrostów rocznych są bardzo niewielkie, porównywalne z tymi spowodowanymi niejednorodnościami samego gruntu lub zmianą właściwości drewna w poprzek pnia. Wydaje się, że tak niewielkie zmiany naprężeń nie powinny znacząco wpływać na spękania gruntu malarskiego.

Aby wyznaczyć rozkład odkształceń niewidocznej wewnętrznej strony gruntu malarskiego posłużono się modelowaniem, które przeprowadzono dla jednego gatunku drewna – lipy. Nieznane dotąd właściwości mechaniczne drewna wczesnego i późnego wyznaczono na podstawie analizy tomogramów wykonanych przed i po poddaniu próbki drewna odkształceniu mechanicznemu. Symulacje pokazują, że naprężenia po wewnętrznej stronie gruntu są tak samo małe jak te po zewnętrznej stronie. Jednak energia elastyczna jaka uwalnia się po powstaniu pęknięcia jest największa właśnie w obszarze styku późnego drewna z wczesnym. Innymi słowy, najbardziej energetycznie korzystne jest aby grunt pęknął w miejscu styku tych dwóch rodzajów drewna, dlatego na obrazach panelowych spękania obserwujemy właśnie tam.

P20. TECHNIKA LIBS JAKO SKUTECZNE NARZĘDZIE DO BADANIA NAWARSTWIEŃ Z POWIERZCHNI WYBRANYCH, ANTYCZNYCH MOZAIK POCHODZĄCYCH Z TERENÓW LIBANU

Anna Tomkowska^{1*}, Wojciech Skrzeczanowski^{2**}, Roman Ostrowski^{2***}

¹ Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki.

² Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki.

* anna.tomkowska@cybis.asp.waw.pl

** wojciech.skrzeczanowski@wat.edu.pl

*** roman.ostrowski@wat.edu.pl

Celem badań było określenie składu i charakteru powierzchniowych nawarstwień skumulowanych na tesseractach, wybranych mozaik pochodzących z terenów Libanu. Na wstępnym etapie wyselekcjonowano trzy serie obiektów pochodzących z różnych lokalizacji, a mianowicie z terenów nadmorskich i górskich stanowisk archeologicznych oraz z mozaik eksponowanych w centrum miasta. W trakcie badań przeanalizowano tessery kamienne, głównie wapienne. Dobór obiektów podyktowany był dużą różnorodnością czynników wpływających na stan zachowania obiektów oraz skład nawarstwień obecnych na powierzchni w zależności od lokalizacji.

Analizy polegały przede wszystkim na badaniach przy użyciu techniki LIBS, z zastosowaniem pomocniczej metody jaką była optyczna mikroskopia 3D. Widma LIBS o rozdzielczości na poziomie $\lambda/\Delta\lambda \sim 20000$ w zakresie 200-835 nm rejestrowano przez oświetlanie próbek promieniowaniem lasera Nd: YAG (12 mJ, 4 ns, 1064 nm).

Analizy optyczne wykonane zostały przy zastosowaniu cyfrowego mikroskopu 3D Hirox KH 8700.

Wyniki eksperymentalne obejmowały skład i rodzaj nawarstwień na powierzchniach mozaik oraz skład tesseract. W wyniku analiz zidentyfikowano pierwiastki wchodzące w skład zanieczyszczeń powierzchniowych. Interpretację wyników wspierały wielowymiarowe techniki statystyczne, w szczególności analiza czynnikowa. Analizy wyników badań potwierdziły wstępne założenia dotyczące zróżnicowania w składzie nawarstwień w zależności od geograficznej lokalizacji analizowanej próbki.

Przedstawione wyniki potwierdzają wysoką przydatność zastosowanych metod w kompleksowej analizie osadów powierzchniowych. Wnioski oraz wyniki staną się w przyszłości podstawą do stworzenia indywidualnych programów ochrony, mających na celu rozwój odpowiednich działań konserwatorskich i profilaktycznych dla zachowania pierwotnej materii libańskich, późnoantycznych i wczesnobizantyńskich mozaik. Przeprowadzone analizy stanowią pionierską realizację w zakresie określania składu nawarstwień na powierzchni mozaik z terenu Libanu.

P21. PROWENIENCJA SKAŁ NATURALNYCH UŻYTYCH DO PRODUKCJI TESSER NA STANOWISKU ARCHEOLOGICZNYM W CHHIM, WYNIKI OBSERWACJI TERENOWYCH I ANALIZ LABORATORYJNYCH

Marcin Gostkowski¹, Michał Ruszkowski², Anna Tomkowska³

¹ Instytut Historii im. Tadeusza Manteuffla Polskiej Akademii Nauk,
marcingostkowski@student.uw.edu.pl

² Instytut Geochemii Mineralogii i Petrografii, Uniwersytet Warszawski,
ruszkowskimichal@wp.pl

³ Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie,
ania13tomkowska@gmail.com

Badania mozaik pochodzących z archeologicznego stanowiska w Chhim (T. Waliszewski, "Découvertes récentes sur le sanctuaire romain de Chhim" Topoi 9.2, 1999, s. 595-606.; „From the Roman Temple to the Byzantine Basilica at Chhim Archaeology & History in the Lebanon 23, 2006, s. 30-41.) są przykładem interdyscyplinarnego projektu łączącego metodologię prac konserwatorskich z analizami materiału archeologicznego oraz badań środowiska naturalnego prowadzonymi głównie na potrzeby geologii. Dzięki tym studiom jesteśmy w stanie określić nie tylko aktualny stan zachowania mozaik, ale także wskazać najważniejsze zagrożenia dla materiału zabytkowego a następnie ustalić strategię prac konserwatorskich. Poster stanowi prezentację części projektu poświęconemu charakterystyce materiałów naturalnych używanych do produkcji tessera oraz innych wybranych grup zabytków, służących zrozumieniu technik ich wytwarzania. Głównym celem tej części projektu jest porównanie wyników analiz laboratoryjnych z wynikami prospekcji geologicznej okolic stanowiska w Chhim, która miała miejsce we wrześniu 2016 roku.

Wyniki analizy XRD pozwoliły nam na wydzielenie poszczególnych faz wchodzących w skład spoiny oraz substratów wykorzystanych do ich produkcji. Jako fazy wyjściowe stosowano: kalcyt związany w wapieniach zailonych, aragonit muszlowy oraz aragonit organiczny związany w skale węglanowej, dolomit związany, skałę węglanową poddane procesowi dolomityzacji.

Głównymi celami badań terenowych było:

- Określenie pochodzenia materiałów budowlanych.
- Próba dopasowania dużych bloków konstrukcyjnych do grubo ławicowych wapieni.
- Lokalizacja wapieni w profilu.
- Określenie pochodzenia materiału do produkcji tessera.
- Rozpoznanie zwięzłe wapienia z czerwonymi żyłkami.
- Określenie źródła kwarcu.
- Określenie źródła substratów do zapraw.
- Wyjaśnienie składu gleby

Określenie pochodzenia materiału skalnego wykorzystanego do produkcji tessera może potwierdzić tezę postawioną przez Dunbabin wskazującą, że kamienne półprodukty mogłyby być uzyskiwane z warsztatów budowlanych czy pracowni rzeźbiarskich, a nie jak do tej pory przyjmowano, jedynie z kamieniołomów (Dunbabin, K.M.D, Mosaics of the Greek and Roman World, 1999 Cambridge).

Analizy petrograficzne mozaik stanowią rzadkość. Za wyjątkowe można uznać opracowania: Antonelli F, R. Bouzidini R., Kamel S. Atlas of ornamental and buildings stones of Volubilis (Maroko) 2008, Venezia czy

Lugli S., Levi S. T., Nardelli E., Marchetti Dori S., Dai mosaici agli i nto-naci: caratteristiche e provenienza dei materiali da costruzione e delle ceramiche dell'abitato romano di Montegibbio. In: "L'insediamento di Montegibbio: una ricerca interdisciplinare per l'archeologia" a cura di Guandalini F. e Labate D., Quaderni di Archeologia dell'Emilia Romagna, 26, 2010 s. 59 - 64.; Lugli S., Reghizzi M., Papazzoni C.A., Pallante P., "Le Pietre Naturali dei Pavimenti Musivi di Savignano", in "Il mosaico ritrovato. Indagini archeologiche a Savignano sul Panaro", a cura di Labate D., Mercuri L., Pellegrini S., Quaderni di Archeologia dell'Emilia Romagna, 31, Firenze 2013.

Poprzez przeprowadzenie wyżej wymienionych analiz możemy dostarczyć szeregu wartościowych informacji pozwalających na lepsze zrozumienie obrazu życia codziennego nie tylko mieszkańców Chhim, ale także porównać je z innymi obszarami Cesarstwa Bizantyjskiego.



Fig. 1. Zdjęcie mikroskopowe tessery z Chhim.

NOTATKI



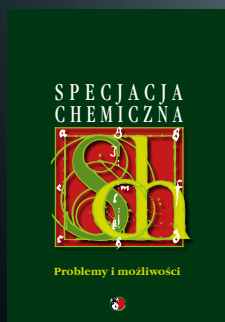
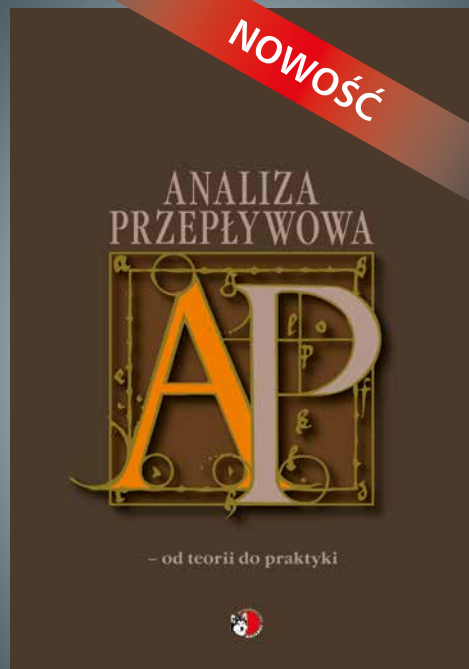
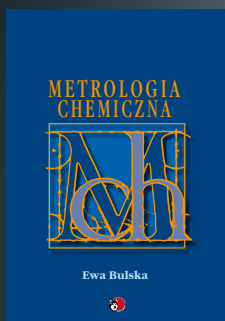
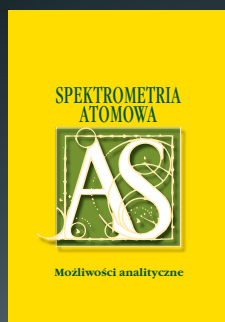
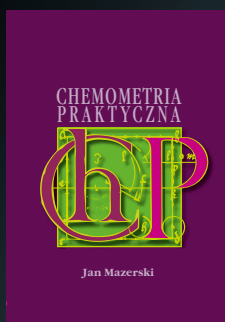
AGENCJA
REKLAMOWA
MALAMUT

Jakość nie jest dziełem przypadku lecz efektem naszej pracy

Zapraszamy do kontaktu:
tel. kom. +48 606 330 955
tel. +48 22 842 65 72
e-mail: info@arMalamut.pl
www.arMalamut.pl

BIBLIOTEKA ANALITYKA

chemia w dobrym wydaniu



www.malamut.pl

**KSIĄŻKI
w sklepie
internetowym
DOSTĘPNE**
www.malamut.pl