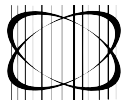


**ANALIZA CHEMICZNA
W OCHRONIE ZABYTKÓW
XXI**



**2-3 GRUDNIA 2021 r.
WARSZAWA**

Organizatorzy:



**Zespół Analizy Spektralnej
Komitetu Chemii Analitycznej PAN**



**Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego**



**Centrum Nauk
Biologiczno-Chemicznych
Uniwersytetu Warszawskiego**

**Centrum Nauk
Biologiczno-Chemicznych UW**



E-RIHS.pl

**POLSKIE KONSORCJUM DLA BADAŃ
NAD DZIEDZICTWEM KULTUROWYM**

**Polskie Konsorcjum dla Badań
nad Dziedzictwem Kulturowym**

Patron:



Narodowy Instytut Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów

XXI
Analiza Chemiczna
w Ochronie Zabytków

Warszawa, 2-3 grudnia 2021 r.

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

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:

dr hab. Barbara Wagner, prof. UW

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii

Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego

prof. dr hab. Piotr Targowski

Polskie Konsorcjum dla Badań nad Dziedzictwem Kulturowym, ERIHS.pl

PATRON:

NIMOZ

Narodowy Instytut Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów

Konferencja naukowa **Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków**

SŁOWO WSTĘPNE

Szanowni Państwo,

cały rok minął w nastrojach pandemicznych... miałam nadzieję, że pod tym względem poprzedni rok będzie wyjątkowy, a kolejne konferencje pozwolą na powrót do bezpośrednich kontaktów, dyskusji i nawiązywania współpracy również podczas wspólnie spędzanych przerw kawowych i kularowych dyskusji. Niemal nic się jednak nie zmieniło, poza tym, że rosną wskazania liczników pokazujących ile osób na świecie już zachorowało na COVID-19 i może spowszedniało nam towarzystwo koronawirusa SARS-CoV-2? Sytuacja epidemiologiczna nie wygląda lepiej niż w zeszłym roku, pomimo zaszczepienia wielu osób i rosnącego przyzwyczajenia do zachowywania reguł reżimu sanitarnego podczas wszelkich kontaktów osobistych. Postaramy się zachować hybrydowy charakter spotkania AChwOZ'XXI podczas pierwszego dnia konferencji goszcząc Zaproszonych Wykładowców w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Mam nadzieję, że konferencja Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków będzie przebiegała sprawnie technicznie i Państwa udział w nadchodzącym wydarzeniu będzie swobodny, nieograniczony i aktywny.

Podczas uroczystego otwarcia konferencji w dniu 2 grudnia 2021 roku wykład zaproszony pt. „Transition from the Carbon inks of Antiquity to the Iron-gall inks of the Middle Ages” wygłosi prof. dr Ira Rabin z Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Niemcy). Tego samego dnia wykład pt. „Z czego to zrobione? Wykorzystanie spektroskopii oscylacyjnej w analizie dzieł sztuki” wygłosi dr hab. inż. Grażyna Zofia Żukowska z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej. Na zakończenie pierwszego dnia konferencji prof. dr hab. Piotr Targowski z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Przewodniczący E-RIHS.pl, polskiego konsorcjum dla badań obiektów zabytkowych metodami fizyko-chemicznymi, ogłosi wyniki tegorocznego konkursu wniosków o dostęp do infrastruktury badawczej MOLAB/FIXLAB PL Konsorcjum E-RIHS.pl (<http://www.e-rihs.pl/>). Mam nadzieję, że dla wielu uczestników konferencji będzie to wspaniałą zapowiedzią nadchodzącej współpracy z nami w 2022 roku.

Pozostaje mi już tylko zaprosić Państwa do zapoznania się ze streszczeniami wszystkich nadesłanych wystąpień, które zostaną zaprezentowane podczas konferencji Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków, AChwOZ'XXI. Życzę interesującego spotkania i zapraszam do dyskusji naukowej po wystłuchaniu wspaniałych prelegentów, którzy w tym roku zgłosili swoje wystąpienia.

Barbara Wagner

Konferencja naukowa

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

PROGRAM

2 XII 2021 (czwartek)

10.00–10.30	Początek transmisji, testowanie połączeń
11.30–11.00	Otwarcie Konferencji: Ewa Bulska , dyrektor CNBCh UW oraz Barbara Wagner , przewodnicząca Komitetu Naukowego Konferencji
11.00–12.00	Ira Rabin – Transition from the Carbon inks of Antiquity to the Iron-gall inks of the Middle Ages
12.00–13.00	Grażyna Zofia Żukowska – Z czego to zrobione? Wykorzystanie spektroskopii oscylacyjnej w analizie dzieł sztuki.
13.00–13.30	Piotr Targowski – Ogłoszenie wyników konkursu ERIHS_PL
13.30–14.00	Dyskusja/Zakończenie I dnia konferencji

3 XII 2021 (piątek)

9.30–9.40	Barbara Wagner – Rozpoczęcie 2 dnia konferencji AChwOZ'XXI
9.40–10.00	Dominika Tarsińska-Petruck, Paulina Krupska-Wolas, Tomasz Wilkosz – XIV w. dyptyk „Zwiastowanie” z kolekcji Muzeum Książąt Czartoryskich – artefakt włoskiego malarstwa w świetle przekształceń historycznych
10.00–10.20	Sylvia Svorová Pawełkowicz, Barbara Wagner, Jakub Kotowski, Grażyna Zofia Żukowska, Bożena Gołębiowska, Petras Jokubauskas – Związki antymonu i niklu jako zanieczyszczenia pigmentów miedziowych
10.20–10.40	Anna Klisińska-Kopacz, Paulina Krupska-Wolas, Michał Obarzanowski, Katarzyna Waloszek, Julio del Hoyo-Meléndez – Badania techniki i technologii wykonania rzeźby Pięknęj Madonny z Zagwiżdża oraz figurki Dzieciątka. Jeden czy dwa obiekty?
10.40–11.00	Anna Ryguła, Małgorzata Chmielewska, Paulina Krupska-Wolas, Zofia Maniakowska-Jazownik, Marta Matosz, Agata Mendys-Frodyma, Michał Obarzanowski, Aldona Stępień, Tomasz Wilkosz, Ewa Sobiczewska, Julio M del Hoyo-Meléndez – Spektroskopia ramanowska in situ oraz komplementarność technik analitycznych na przykładach badań konserwatorskich
11.00–11.20	Katarzyna Poznańska, Aleksandra Hola, Noemi Zabari, Marcin Strojecki, Roman Kozłowski, Łukasz Bratasz – Właściwości mechaniczne farb temperowych
11.20–11.30	Przerwa na kawę

Konferencja naukowa

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

11.30–11.50	Paulina Krupska-Wolas, Anna Ryguła, Anna Klisińska Kopacz, Elżbieta Kuraś, Julio del Hoyo Melendez – Spektroskopia Ramana i spektroskopia odbiciowa w zakresie krótkiej podczerwieni w zastosowaniu do badań obiektów bursztynowych
11.50–12.10	Beata Miazga, Józef Szykulski – Sztuka naskalna epoki przedceramicznej południowego Peru w badaniach interdyscyplinarnych
12.10–12.30	Magdalena Okońska-Bulas, Anna Mikołajska – Ceramika „wykonana na kole garncarskim” i ceramika „toczona” – techniki formowania naczyń w kulturze przeworskiej w świetle badań przy zastosowaniu radiografii cyfrowej
12.30–12.50	Angelina Rosiak, Joanna Kałużna-Czaplińska – Biomarkery archeologiczne napojów alkoholowych – marzenie czy wyzwanie?
12.50–13.00	Przerwa na kawę
13.00–13.20	Grzegorz Nehring, Ira Rabin – Witriolowe i niewitriolowe średniowieczne atramenty żelazowo-galusowe
13.20–13.40	Alicja Święcicka, Marta Chmielniak, Sevim Nur İnan, Anna Czajka, Marcin Strawski, Barbara Wagner – Wskaźniki Neevela jako nośnik informacji pierwiastkowej w badaniach spektralnych – od badań modelowych po diagnostykę konserwatorską
13.40–14.00	Barbara Łydzba-Kopczyńska, Czaja Tomasz, Rafał Cieśla, Grzegorz Rusek – Nieinwazyjne badania nad wiekiem zapisu niebieskich tuszy atramentowych
14.00–14.20	Wojciech Głuszewski, Hanna Lewandowska, Jarosław Sadło, Laurent Cortella – Radiacyjna konserwacja naturalnych i syntetycznych tworzyw polimerowych
14.20–14.40	Sergii Antropov – Zastosowanie skanera mikroskopowego do analizy siatki spękań
14.40–15.00	Podsumowanie – zakończenie konferencji AChwOZ'XXI

WYKŁADY ZAPROSZONE

TRANSITION FROM THE CARBON INKS OF ANTIQUITY TO THE IRON-GALL INKS OF THE MIDDLE AGES

Ira Rabin*

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

Universität Hamburg UHH, Alsterterrasse 1, 20354 Hamburg, Germany

*ira.rabin@bam.de

Tracing the transition from writing inks based on soot, common in Antiquity to the iron-gall inks commonly used in the Middle Ages builds a focus of our investigative work at the BAM and the Centre for the Studies of Manuscript Cultures (CSMC). With the aim of creating a detailed history of writing black inks, we worked out a non-invasive protocol to collect statistically relevant ink data from dated and localized manuscripts covering a large time span and different geographic areas.

The first step of our protocol consists of the screening carried out by means of the NIR & IRR reflectography. The optical differences between carbon, tannin, and iron-gall inks are best recognized by comparing their response to the infrared light: carbon ink has a deep black color, iron-gall ink becomes transparent above 1400 nm, and tannin ink disappears at about 750 nm, we have simplified the analysis using a small USB microscope with built-in NIR (940 nm) and UV (395 nm) LED in addition to an external white light source (1). Comparing the images under white and near infrared illumination, we determine the ink typology by observing the changes in the opacity of the ink. Here, carbon-based inks show no change in their opacity when illuminated with NIR wavelength, while the opacity of iron-gall inks changes considerably, and tannin inks become transparent. Our own recent finding that mixed carbon / iron-gall inks were quite popular in the late Antiquity and early Middle Ages suggested to return to the conventional IRR method.

The second step of the protocol includes micro-XRF analysis to identify the inorganic components of the ink. In the case of iron-gall inks, we establish the fingerprints, i. e., the characteristic ratios of the vitriolic components of the ink to the element iron.

Finally, in specific cases that require further investigation, we perform FTIR spectroscopy to collect information on the chemical composition of the binders and Raman spectroscopy to confirm the co-presence of carbon and iron-gall ink.

This paper offers a panorama of black inks covering the Dead Sea Scrolls and Hellenistic papyri before and from the turn of the era, Coptic manuscripts and Medieval Jewish documents from the Middle East and Europe. We will demonstrate the existence of a variety of writing black inks whose production techniques included intentional mixing soot or charcoal with tannin extracts or iron-gall ink or enriching soot with metals.

Z CZEGO TO ZROBIONE? WYKORZYSTANIE SPEKTROSKOPII OSCYLACYJNEJ W ANALIZIE DZIEŁ SZTUKI.

Grażyna Zofia Żukowska*

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej

***zosia@ch.pw.edu.pl**

Spektroskopia FTIR i spektroskopia Ramana należą do metod rutynowo używanych do identyfikacji związków chemicznych i badania oddziaływań pomiędzy nimi. Wykorzystywanych jest wiele technik pomiarowych pozwalających na wykonywanie praktycznie bez przygotowania próbki, jak ATR, pomiarów in situ, zarówno z wykorzystaniem ręcznych, przenośnych analizatorów, jak i aparatów klasy badawczej wyposażonych w sondy światłowodowe, czy umożliwiających analizę niejednorodnych mikroskopowo próbek o złożonym składzie, gdzie szczególnie przydatna jest mikroskopia Ramana i mikroskopia FTIR. Zwłaszcza dwie ostatnie metody są szczególnie przydatne do analizy dzieł sztuki, zarówno materiałów użytych do ich wykonania, jak i badania procesu degradacji. Spektroskopia Ramana jest przy tym bardziej użyteczna w badaniach nieorganicznych pigmentów i produktów korozji, spektroskopia FTIR pozwala na łatwą i szybką analizę spoiw czy materiałów pochodzenia organicznego, takich, jak pergamin, papier lub włókna. Obie metody są z powodzeniem stosowane w analizie dzieł sztuki, przy czym zwłaszcza jeśli chodzi o zastosowanie spektroskopii Ramana pojawianie się prostych w obsłudze i stosunkowo niewielkich spektrometrów spowodowało istotny wzrost zainteresowania jej zastosowaniem w ciągu ostatnich dwudziestu lat.

Szczególnie interesujące rezultaty można uzyskać przy zastosowaniu kilku różnych metod do badań tych samych materiałów, pozwalających identyfikować skład pierwiastkowy (SEM-EDS), rodzaj związku chemicznego (FTIR, Raman, GC-MS, HPLC-MS) czy strukturę krystaliczną (XRD). Przykładowe wyniki zastosowania metod spektroskopii oscylacyjnej do badań różnych obiektów pokażą zarówno ich zalety jak i ograniczenia.

REFERATY

XIV W. DYPTYK „ZWIASTOWANIE” Z KOLEKCJI MUZEUM KSIĄŻĄT CZARTORYSKICH – ARTEFAKT WŁOSKIEGO MALARSTWA W ŚWIELE PRZEKSZTAŁCEŃ HISTORYCZNYCH

Dominika Tarsińska-Petruk*, Paulina Krupska-Wolas, Tomasz Wilkosz

Muzeum Książąt Czartoryskich MNK

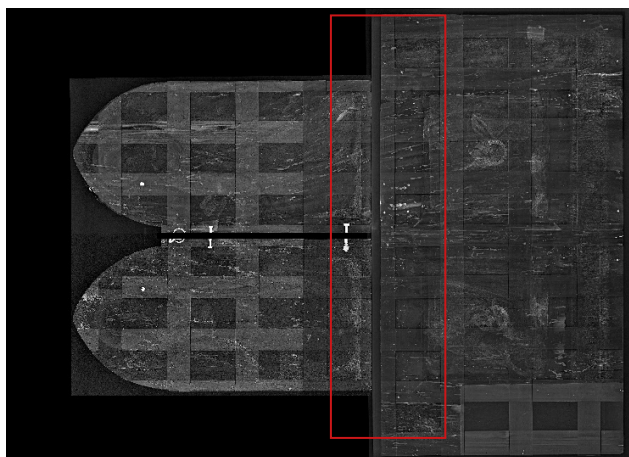
*dpetruk@mnk.pl

Badania technologiczne obiektów zabytkowych dostarczają szeregu informacji na temat techniki wykonania dzieła i zastosowanych materiałów jak również zmian historycznych jakim było ono poddawane na przestrzeni czasu. W znakomitej większości służą analizie warsztatu twórców celem rozpoznania znaków szczególnych, które są niezbędne do weryfikacji autorstwa, czy określenia proveniencji danego dzieła. Dostarczają także wiedzy niezbędnej do podjęcia właściwych decyzji konserwatorskich i stanowią podstawę działań w obiekcie. Z reguły, ideą podejmowanych prac jest ukazanie pierwotnego, autorskiego wizerunku obrazu, rzeźby, czy tkaniny pozbawionego zmian wprowadzonych podczas mniej lub bardziej udanych historycznych zabiegów. W jaki sposób należy jednak postępować, gdy to historia obrazu staje się tematem pracy, a rozszyfrowanie następujących po sobie zdarzeń przypomina wręcz zagadkę kryminalną? Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku dyptyku „Zwiastowanie” z Kolekcji Książąt Czartoryskich przypisywanego szkole włoskiej i datowanego na 2 poł. XIV stulecia.

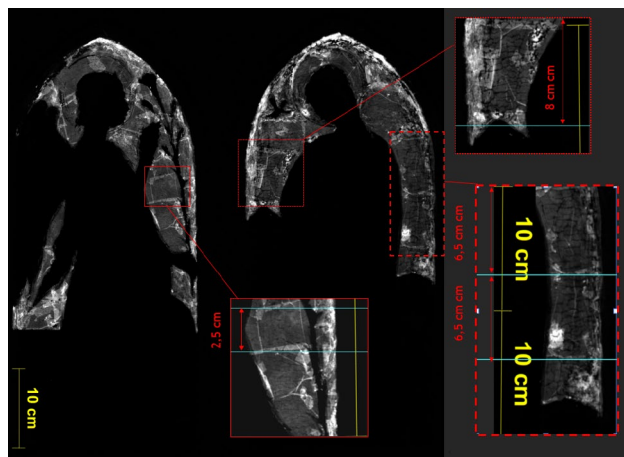
Dzieło, przygotowywane na potrzeby nowej ekspozycji Muzeum Książąt Czartoryskich - „Klasztoru” w 2023 roku r. poddano nieinwazyjnym badaniom technologicznym. Przeprowadzono obserwację powierzchni obrazu w różnych długościach fal elektromagnetycznych (VIS, UV, RTG) ze szczególnym uwzględnieniem analizy detalu dużych powiększeniach. Wykonano także obrazowanie rozkładu pierwiastkowego części I i 2 obiektu przy pomocy makro skanera fluorescencji rentgenowskiej. Dzięki zgromadzonej dokumentacji fotograficznej, analizie rentenogramu i mapom rozkładu pierwiastkowego udało się - przynajmniej częściowo, w sposób nieinwazyjny odtworzyć historię przekształceń artefaktu włoskiego trecenta (?), które przypuszczalnie zostało stworzone na potrzeby rynku antykwarycznego.



Dyptyk „Zwiastowanie”, 2 poł. XIV w., Muzeum Książąt Czartoryskich MNK XII-229/1 (po lewej), XII-229/2 (powyżej), fotografie w świetle widzialnym (VIS), autor: dr Tomasz Wilkosz, Lanboz MNK



Dyptyk „Zwiastowanie”, 2 poł. XIV w., MKC, XII-2 29/I,2, pierwotny układ desek przed rozcięciem, opracowanie graficzne (D. Tarsińska-Petruk) na podstawie rentegogramu (dr T. Wilkosz, Lanboz MNK).



Dyptyk „Zwiastowanie”, 2 poł. XIV w., MKC, XII-229/I, mapa rozkładu złota (Au) (P. Krupska, Lanboz MNK). Analiza układu i wielkości płatków złota (D. Tarsińska-Petruk).



Dyptyk „Zwiastowanie”, 2 poł. XIV w., Muzeum Książąt Czartoryskich, MNK XII-229/I. Mapa rozkładu miedzi (Cu) (P. Krupska, Lanboz MNK) – po lewej i fotografia w świetle widzialnym (VIS) – po prawej. Analiza porównawcza zmian formalnych i kolorystycznych widocznych partii skrzydeł i rękawa archanioła Gabriela (D. Tarsińska-Petruk).

ZWIĄZKI ANTYMONU I NIKLU JAKO ZANIECZYSZCZENIA PIGMENTÓW MIEDZIOWYCH

Sylvia Svorová Pawełkowicz^{1,2*}, Barbara Wagner¹, Jakub Kotowski³,
Grażyna Zofia Żukowska⁴, Bożena Gołębiowska⁵ and Petras Jokubauskas³

¹Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego;

²Instytut Chemii Nieorganicznej Czeskiej Akademii Nauk;

³Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski;

⁴Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska;

⁵Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza.

*s.pawelkowicz@interia.pl

W warstwach malarskich zawierających zielone i niebieskie pigmenty miedziowe identyfikowane są różnego rodzaju minerały akcesoryczne. Najczęściej są to związki żelaza (żółty getyt i czerwony hematyt), kwarc i kalcyt; rzadziej kupryt, baryt, rytul, anataz i ceruzyt. Dzięki coraz bardziej dostępnej technice fluorescencji rentgenowskiej, stosowanej punktowo lub metodą skanowania, w warstwach azurytu czy malachitu oznaczane są pierwiastki takie jak arsen, srebro, bar, bizmut, cynk, czy tytułowy nikiel i antymon. W niedawno opublikowanym przez autorów wystąpienia artykule zebrano dane literaturowe dotyczące tych zanieczyszczeń [1] i przedstawiono wnikliwe analizy chemiczne drobnych ziaren (1–7 µm) zawierających antymon bądź nikiel zidentyfikowanych w warstwach pigmentów miedziowych.

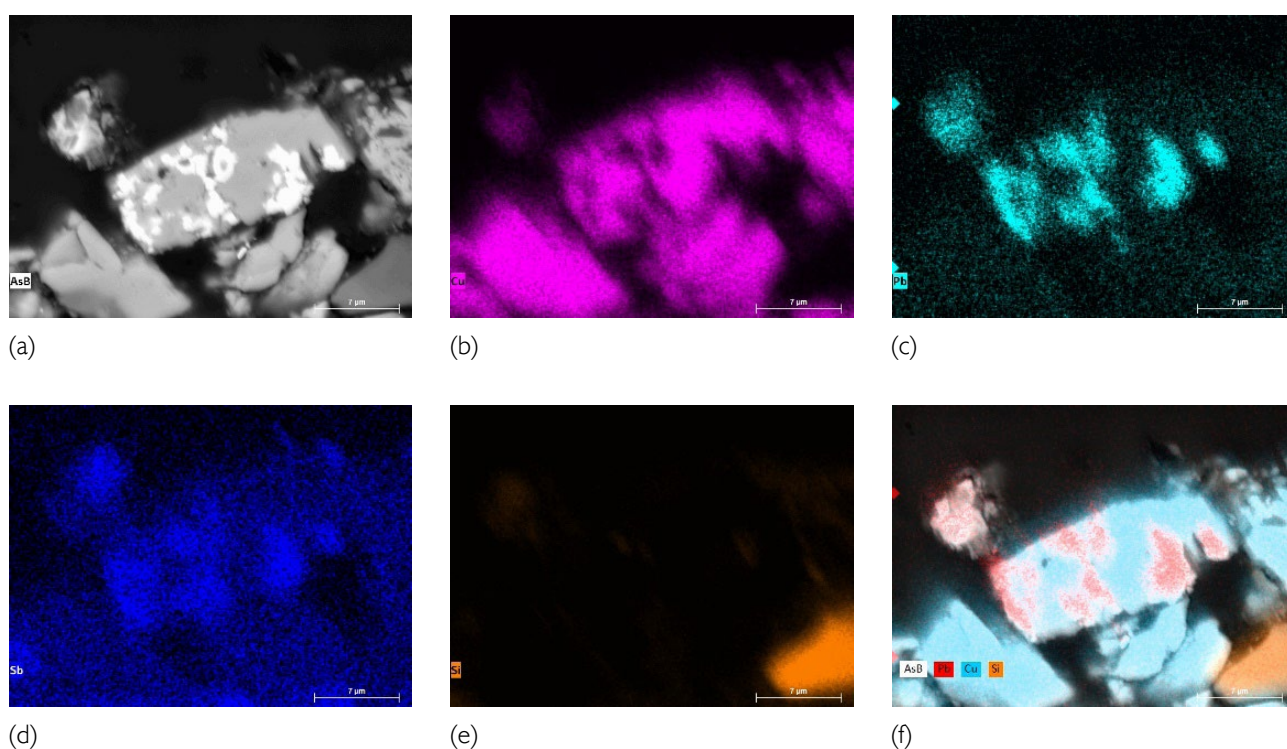
Badaniom poddano równolegle próbki pochodzące z obiektów zabytkowych znajdujących się w pobliżu złóż miedzi (XVII-wieczna dekoracja Izby Stołowej Pałacu Biskupów Krakowskich w Kielcach w pobliżu złóż w Górach Świętokrzyskich, XVI-wieczne malowidła w jednej z sal *piano nobile* pałacu w Ciechanowicach w pobliżu złóż w Rudawach Janowickich oraz XIV-wieczne zielone liście dekoracji sklepienia kościoła w Chotkowie w pobliżu legnicko-głogowskiego okręgu miedziowego odkrytego już w XX w.) oraz minerały miedzi pochodzące z dwóch z wyżej wymienionych złóż – szybu Piotr w Miedziance w Górach Świętokrzyskich i kopalni Segen Gottes w Miedziance w Rudawach Janowickich, a jako materiał porównawczy przebadano dodatkowo próbki ze złóż kopalni Pieski w Špani Dolinie na Słowacji należącej niegdyś do potężnej spółki *Ungarischer Handel*, która monopolizowała handel miedzią na świecie w okresie XV–XVI w.

Choć w literaturze geologicznej to złoża słowackie (niegdyś węgierskie) wymieniane są jako bogate w antymon, to jednak właśnie w obu Miedziankach (świętokrzyskiej i śląskiej) zidentyfikowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej wraz ze spektrometrią fluorescencji rentgenowskiej (SEM EDS) oraz spektroskopii Ramana zanieczyszczenia zawierające antymon utkwione w zielonych arsenianach miedzi i cynku (mieszaninie oliwenitu – $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ i adamitu – $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ oraz konichalcytu $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ i austynitu – $\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$). Na podstawie pomiarów metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS) obliczono współczynniki korelacji dla antymonu, niklu, miedzi, arsenu i ołowiu w badanych próbkach, wskazujące na duże prawdopodobieństwo współwystępowania ołowiu i arsenu wraz z antymonem i mniejsze prawdopodobieństwo współwystępowania antymonu i niklu oraz niklu z arsenem (Sb-Pb 0,60-0,86; Sb-As 0,68-0,82; Sb-Ni 0,36-0,45; Ni-As 0,37-0,75).

W warstwach malarskich pobranych z dekoracji pałacu w Kielcach zidentyfikowano malachit zanieczyszczony posnjakitem – $\text{Cu}_4\text{SO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a w warstwie azurytu zanieczyszczenia malachitem, hematytem, kalcytem, ceruzytem oraz ziarnami zawierającymi jako pierwiastki główne ołów, antymon, arsen i brom. W kościele w Chotkowie w warstwie malarskiej zawierającej malachit i tenoryt (najprawdopodobniej jako efekt degradacji malachitu) zidentyfikowano liczne drobne ziarna zawierające antymon i nikiel oraz ołów, arsen, krzem i w niektórych przypadkach cynę. W zieleni miedziowej z pałacu w Ciechanowicach,

zidentyfikowano ziarno bogate w antymon, miedź i nikiel z dodatkiem cyny i ołowiu o składzie zbliżonym do zanieczyszczenia zidentyfikowanego w Chotkowie. Cyna lub cyna i ołów to główne składniki innych ziaren, w których zmierzono śladowe ilości niklu i antymonu w próbkach z Ciechanowic. Ponadto zidentyfikowano warstwy zawierające malachit z tlenkami żelaza i licznymi ziarnami krzemianowymi. W partiach malowanych azurytem zidentyfikowano rutil, baryt, getyt, kalcyt oraz zanieczyszczenia z manganem i fosforem, jak również arseniany cynku oraz cynku i ołowiu.

Stan badań nie pozwala na przypisanie badanym pigmentom konkretnych źródeł. Przedstawione analizy okazały się pomocne w pogrupowaniu zastosowanych pigmentów. Obecność bromu i glinu, przy jednoczesnym braku cyny i niklu w próbkach z Kielc odróżnia je od pigmentów z Chotkowa czy Ciechanowic. Wysoka zawartość cyny oraz niejednoznaczna identyfikacja samego pigmentu miedziowego w malowidłach z Ciechanowic może natomiast świadczyć o syntetycznym pochodzeniu pigmentu otrzymanego z brązu.



Rys. 1. Rozmieszczenie pierwiastków w ziarnach próbki azurytu z pałacu w Kielcach (SEM-EDS); a. obraz w świetle elektronów odbitych; b. mapa miedzi, c. mapa ołowiu, d. mapa antymonu, e. mapa krzemu, f. nałożone na obraz w świetle elektronów odbitych mapy ołowiu, miedzi i krzemu.

Literatura:

Svorová Pawełkowicz, S.; Wagner, B.; Kotowski, J.; Żukowska, G.Z.; Gołębiowska, B.; Siuda, R.; Jokubauskas, P. Antimony and Nickel Impurities in Blue and Green Copper Pigments. *Minerals* 2021, 11, 1236.

Podziękowania

Projekt badawczy realizowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (2015/19/N/HS2/03503): „Od złoza do palety malarza: pozyskiwanie i szlaki handlowe azurytu, malachitu i smalty na obecnym terytorium Polski (XVI-XVIII w.)”. Kierownik: Sylwia Svorová Pawełkowicz

BADANIA TECHNIKI I TECHNOLOGII WYKONANIA RZEŹBY PIĘKNEJ MADONNY Z ZAGWIŹDZIA ORAZ FIGURKI DZIECIĄTKA. JEDEN CZY DWA OBIEKTY?

**Anna Klisińska-Kopacz^{1*}, Paulina Krupska-Wolas¹, Michał Obarzanowski¹,
Katarzyna Waloszek², Julio del Hoyo-Meléndez¹**

¹Muzeum Narodowe w Krakowie, al. 3 Maja 1, 30-062 Kraków

²Muzeum Górnośląskie w Bytomiu, Pl. Jana III Sobieskiego 2, 41-902 Bytom

*aklisinska@mnk.pl

Gotycka rzeźba Pięknęj Madonny z Zagwiździa (nr inw. MGB/SZ/3412) znajdująca się w zbiorach Muzeum Górnośląskiego w Bytomiu stanowi niezwykle cenny i reprezentujący rzetelny warsztat rzeźbiarski eksponat. Obiekt przedstawia postać Marii ujętą w kontrapoście, stojącą na półksiężycu i głowie symbolizującej szatana. Uwagę odbiorcy przyciąga piękno twarzy Madonny oraz jej wysokie czoło zwieńczone koroną w kształcie toczka. Obfite fałdowania szat przydają całej wiotkiej i lekkiej postaci stabilności. Figura jest niepełna, ponieważ prawa dłoń została wyłamana. Zgodnie z innymi przedstawieniami Madonn wykonanych w tym okresie, pierwotnie powinna być na niej zamocowana postać Dzieciątka.

W zbiorach Muzeum Górnośląskiego w Bytomiu odnaleziono małą rzeźbę Dzieciątka, nie posiadającą żadnej dokumentacji ani numeru inwentaryzacyjnego potwierdzającego, iż jest ona integralną częścią rzeźby Madonny z Zagwiździa. Jednak, po osadzeniu figurki Dzieciątka na znajdującym się u nasady prawej dłoni Madonny drewnianym, zaostrzonym kołku można zauważyć dopasowanie form rzeźbiarskich.

By ustalić czy obie rzeźby stanowiły kiedyś jeden obiekt poddano je specjalistycznym badaniom. Przeprowadzono je w Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych (LANBOZ), w Muzeum Narodowym w Krakowie, w ramach konkursu na wykonanie projektów umożliwiających dostęp do infrastruktury badawczej MOLAB/FIXLAB PL oferowanej przez konsorcjum E-RIHS PL. Postawione pytanie badawcze czy rzeźby gotyckiej postaci Madonny z Zagwiździa i Dzieciątka, funkcjonujące w zbiorach Muzeum Górnośląskiego w Bytomiu jako dwa osobne eksponaty, stanowiły kiedyś jedność wymagało zbudowania programu badawczego łączącego zarówno metody nieinwazyjne, jak i inwazyjne - wymagające pobrania mikroprobek z pozostałości warstw malarskich. Dodatkowo celem projektu było ustalenie oryginalnej kolorystyki obiektów, by w przyszłości umożliwić wizualizację ich pierwotnego wyglądu za pomocą narzędzi graficznych.

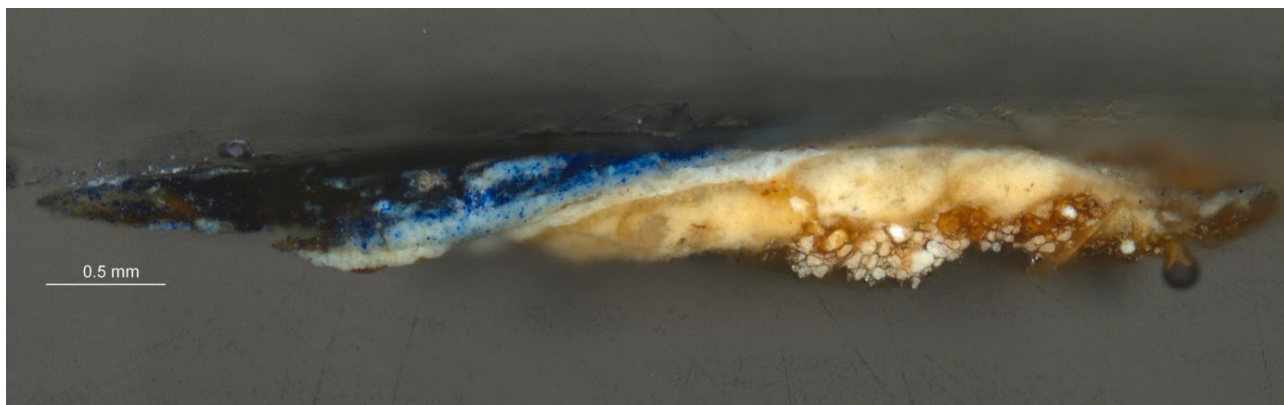
W celu poznania materiałów użytych do wykonania polichromii zastosowano techniki elementarne dostarczające informacji o składzie pierwiastkowym pigmentów (XRF) oraz techniki molekularne pozwalające na zidentyfikowanie zastosowanych spoiw (FTIR). Badania te uzupełniono fotografiami zarejestrowanymi w różnych długościach promieniowania elektromagnetycznego (VIS, UV, IR, RTG) oraz analizą stratygrafii z zastosowaniem mikroskopii optycznej i mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS), które ujawniły szczegóły niemożliwe do dostrzeżenia przez nieuzbrojone oko ludzkie.

Fotografie obu rzeźb wykonane z użyciem różnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego dostarczyły wielu interesujących informacji o stanie zachowania oraz o budowie obu obiektów. Analizy przekrojów, a szczególnie badania zapraw na obu rzeźbach okazały się istotne dla znalezienia odpowiedzi na postawione pytanie badawcze. Z pierwotnej warstwy malarskiej na XV wiecznej rzeźbie Madonny wykryto jedynie zielone i czerwone pigmenty. Pozostałe pigmenty stanowiły późniejsze warstwy malarskie. Badania pozostałości polichromii pozwoliły ustalić, że rzeźba Madonny pierwotnie pokryta była zaprawą na bazie kredy, której nie stwierdzono w próbkach pobranych z figury Dzieciątka. Podobieństwo wykazały jednak materiały użyte w warstwach wtórnych, co świadczy o tym, iż w przeszłości były traktowane jako jeden obiekt i podlegały wspólnym działaniom konserwatorskim.

Potwierdzenie postawionej tezy odnaleziono na przedwojennych zdjęciach archiwalnych. Wykonanie interdyscyplinarnych badań prowadzonych przez chemików, konserwatorów i historyków sztuki pozwoliło na ostateczne sformułowanie stwierdzenia, że przed 200 laty omawiane tu obiekty były traktowane jako zespół.



Rys. 1. Zdjęcie w świetle widzialnym rzeźb Madonny z Zagwiździa oraz Dzieciątka



Rys. 2. Przekrój poprzeczny warstwy malarskiej błękitnej szaty Matki Boskiej

Literatura:

- [1] *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Volume 42, 2004.
- [2] F. Daniel, A. Mounier, P. Ricarrere, *Of some blue and bluish-grey pigments ("false blue") in medieval mural paintings in the South West of France*, *Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry*, Leuven (2012) 329-334
- [3] V. Dorge, H. F. Carey, eds. *Painted Wood: History and Conservation*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute, 1998.

SPEKTROSKOPIA RAMANOWSKA IN SITU ORAZ KOMPLEMENTARNOŚĆ TECHNIK ANALITYCZNYCH NA PRZYKŁADACH BADAŃ KONSERWATORSKICH

Anna Ryguła^{1*}, Małgorzata Chmielewska², Paulina Krupska-Wolas¹, Zofia Maniakowska-Jazownik³, Marta Matosz¹, Agata Mendys-Frodyma¹, Michał Obarzanowski¹, Aldona Stępień¹, Tomasz Wilkosz¹, Ewa Sobiczewska³, Julio M del Hoyo-Meléndez¹

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

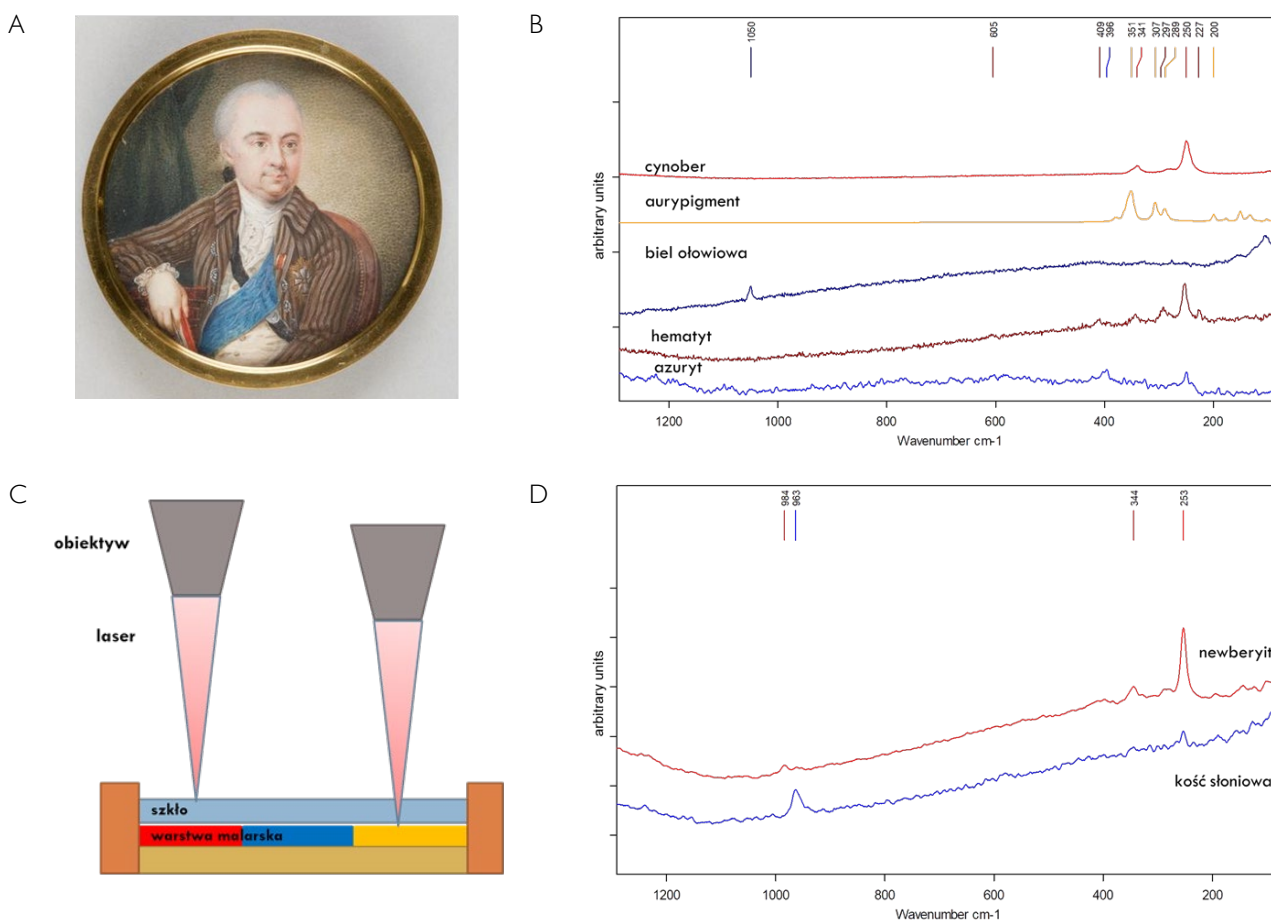
²Pracownia Konserwacji Malarstwa, Muzeum Narodowe w Krakowie

³Pracownia Konserwacji Papieru i Skóry, Muzeum Narodowe w Krakowie

*arygula@mnk.pl

Zastosowanie spektroskopii ramanowskiej w analizie dzieł sztuki jest popularne od wielu lat. Najistotniejszymi jej zaletami jest fakt, że jest to technika nieniszcząca oraz umożliwiająca pomiar *in situ*, co przy braku możliwości pobrania próbki jest często jedyną możliwością wykonania pomiaru. Poniżej zostaną omówione dwie nietypowe realizacje pomiarów ramanowskich *in situ*:

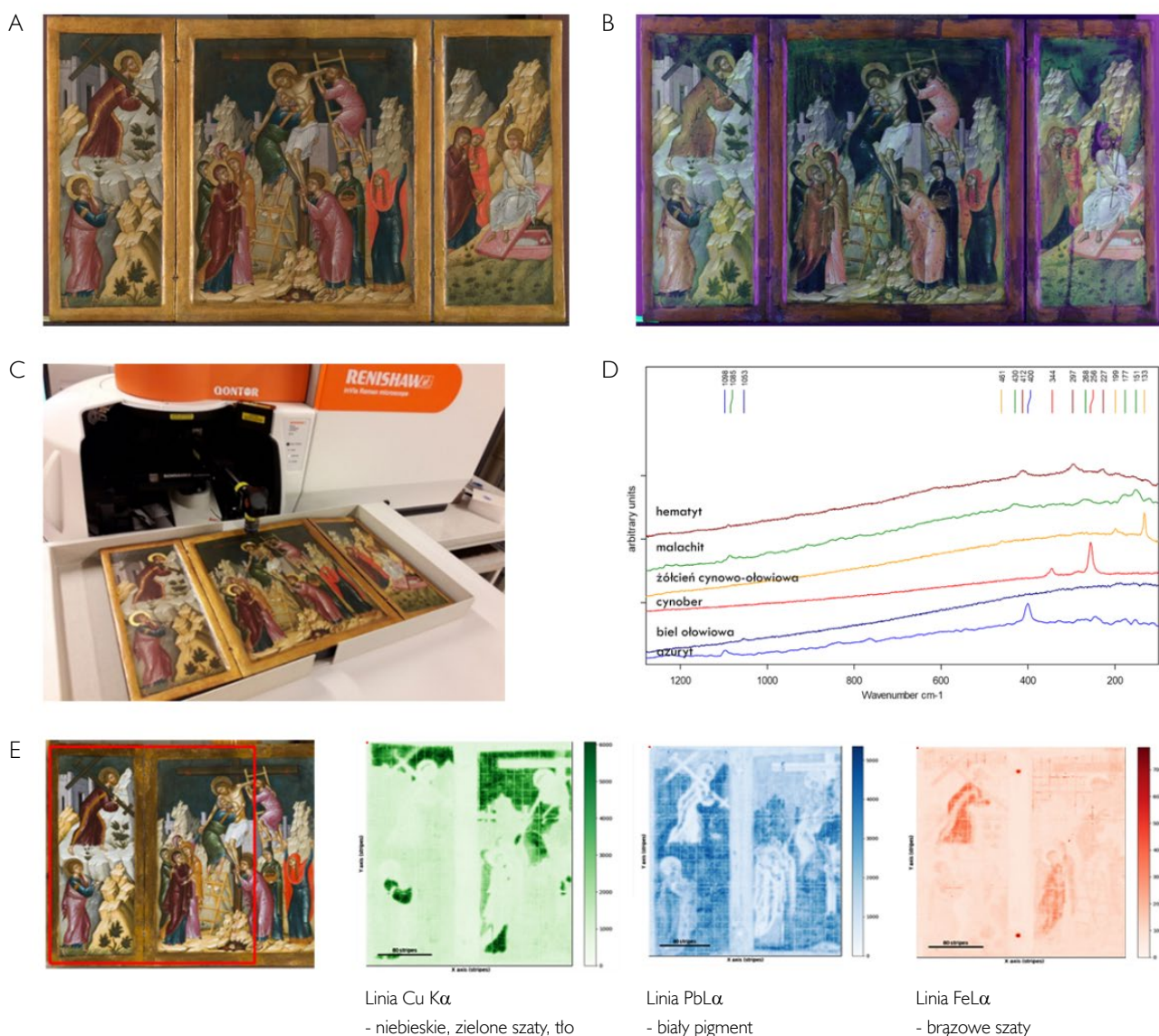
- 1) analiza warstwy malarskiej poprzez szkło z użyciem konfokalnego mikroskopu ramanowskiego oraz
- 2) analiza warstwy malarskiej dużego obiektu z użyciem tzw. ramienia (*ang. steerable arm*).



Rys. 1 A – Badany obiekt: miniatura „Mężczyzna z rodziny Poniatowskich” Józef Kosiński (1753 – 1821). B – Schemat pomiaru wykorzystujący konfokalny mikroskop ramanowski. C – Wyniki pomiarów ramanowskich przedstawiające widma zidentyfikowanych pigmentów. D – Wyniki pomiarów przedstawiające widmo kości słoniowej oraz widmo minerału newberyitu będącego efektem degradacji kości słoniowej wraz z pasmami przypisanymi do cynobru.

Należy również pamiętać, że spektroskopia ramanowska, tak jak każda inna technika, ma swoje ograniczenia. Jednym z istotniejszych, zwłaszcza w kontekście analizy dzieł sztuki jest fakt, że jest to technika mikroskopowa w związku z czym obrazowanie w skali makro musi być realizowane przy pomocy innych metod. Tutaj zaprezentowano pomiary wykonane przy pomocy techniki XRF i zdjęć analitycznych w świetle UV.

Miniatura „Mężczyzna z rodu Poniatowskich” Józefa Kosińskiego (1753 – 1821) (Rys. 1A) ze zbiorów MNK wykonana w technice gwaszu na kości słoniowej była umieszczona w ramce za szkłem i nie mogła być rozramowana ze względów konserwatorskich. Prowadzone badania dotyczyły nie tylko identyfikacji pigmentów w warstwie malarskiej, ale także identyfikacji kości i oceny jej degradacji. Zastosowanie mikroskopu konfokalnego umożliwiło wykonanie precyzyjnych przestrzennie pomiarów. Wyniki wraz z fotografią miniatury oraz schematem pomiaru zostały przedstawione na Rysunku 1. Wykonane pomiary pozwoliły na identyfikację materiału na którym wykonana została miniatura jako kość słoniową [1], a także na identyfikację kryształów pojawiających się w efekcie procesów degradacji kości słoniowej na powierzchni miniatury jako minerał newberyit ($\text{Mg}[\text{PO}_3\text{OH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Rys. 1D) [2]. Dodatkowo zidentyfikowano pigmenty, takie jak cynober, aury pigment, hematyt, biel ołowiowa oraz azuryt [3,4].



Rys. 2. A – Badany obiekt: „Tryptyk kreteński” (I poł. XVI w.). B – Zdjęcie analityczne w świetle UV. C – Pomiar ramanowski „in situ” obiektu przy użyciu ramienia (ang. *steerable arm*). D – Wyniki pomiarów ramanowskich przedstawiające widma zidentyfikowanych pigmentów. E – Mapy dystrybucji pierwiastków Pb, Cu i Fe wykonane na podstawie pomiarów makro-XRF*.

Pomiary dla „Tryptyku kreteńskiego” (I poł. XVI w.) pochodzącego ze zbiorów MNK (Rys. 2A), były wykonywane w sposób całkowicie nieniszczący. Wstępnie wykonano zdjęcia analityczne, w tym zdjęcia w świetle UV ukazujące ewentualne retusze (Rys. 2B). Na tej podstawie wytypowano miejsca pomiarów ramanowskich wykonanych przy użyciu tzw. ramienia (ang. steerable arm) (Rys. 2C). W mierzonych punktach zidentyfikowano vermilion, hematyt, azuryt, malachit, biel ołowiową i żółcień cynowo-ołowiową [3,4]. Aby zbadać rozkład pigmentów w warstwie malarskiej wykonano obrazowanie techniką makro-XRF. W efekcie otrzymano mapy dystrybucji pierwiastków na powierzchni obiektu. Na Rys. 2E przedstawiono mapy dla miedzi (Cu), ołowiu (Pb) i żelaza (Fe)*.

Aparatura

Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru ramanowskiego Renishaw InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) wyposażonego w detektor CCD i mikroskop konfokalny Leica DMLM. Badania prowadzono przy użyciu linii lasera 785 nm i obiektywu L50x/0.5. Dla pomiarów obiektu „Tryptyk kreteński” zastosowano przystawkę tzw. ramię (ang. steerable arm).

Mapowanie rozkładu pierwiastków wykonano korzystając ze spektrometru do obrazowania XRF, opracowanego w ramach współpracy Muzeum Narodowego w Krakowie i Akademii Górniczo-Hutniczej. System ten skonstruowany jest na bazie dwóch lamp rentgenowskich oświetlających obszar 10×10 cm² szeroką, jednorodną wiązką promieniowania, kamery otworkowej (2 mm średnicy) formującej projekcję emitowanego promieniowania fluorescencyjnego na powierzchnię pozycjo-czułego detektora z dyspersją energii, zbudowanego na bazie technologii gazowych powielaczy elektronowych [5]. Głowica umieszczona jest na ramieniu robota, co umożliwia jej precyzyjny przesuw równoległe do powierzchni badanego obiektu. Fotografie fluorescencji wzbudzonej w ultrafiolecie (UV) wykonano aparatem Phase One IQ3 100MP Trichromatic z obiektywem Schneider Kreuznach 80mm LS f/2.8 przy użyciu świetlówek UV Philips TL-D 36W/BLB, pracujących w zakresie 368 nm.

*Badania XRF finansowane ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, w ramach Programu Badań Stosowanych, umowa nr PBS3/A9/29/2015.

Literatura:

- [1] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, J.M. Holder, E.E. Lawson, J. Mol. Structure, 435 (1997) 49-58
- [2] R. Withnall, A. Derbyshire, S. Thiel, M.J. Hughes, Proc, SPIE 4098 (2000) 217-231
- [3] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, Spectrochim. Acta A 53 (1997) 2159-2179
- [4] L. Burgio, R.J.H. Clark, Spectrochim. Acta-A 57 (2001) 1491–1521
- [5] W. Dąbrowski et al, J. Instrum. 11 (2016) C12025

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE FARB TEMPEROWYCH

Katarzyna Poznańska^{1*}, Aleksanda Hola², Noemi Zabari¹, Marcin Strojcki¹, Roman Kozłowski¹, Łukasz Bratasz¹

¹Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN

²Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie

*katarzyna.poznanska@ikifp.edu.pl

Mechaniczne modelowanie odpowiedzi materiałów zabytkowych na zmiany wilgotności jest jednym z najbardziej niezawodnych narzędzi do opracowywania zaleceń dotyczących kontroli mikroklimatu w muzeach. Obrazy należą do jednych z najcenniejszych obiektów w muzeach oraz są najbardziej podatne na zmiany temperatury i wilgotności względnej (RH). Dotychczasowe modele obrazów historycznych opierały się na parametrach składników warstw malarskich stosunkowo łatwych do odtworzenia – gruntów klejowych i farb olejnych. W niniejszym opracowaniu skupiono się na farbach temperowych jajowych oraz klejowych. Próbkę tempery przygotowano według tradycyjnej procedury znanej ze średniowiecznych i późniejszych źródeł, takich jak książka C. Cenniniego *El libro del arte*. Próbkę tempery jajowej, naśladującą średniowieczne i wczesnorenesansowe obrazy zachodnioeuropejskie, zostały uzyskane przez zmieszanie żółtka jaja, wody i pigmentu. Zbadano trzy różne pigmenty w objętościowym stężeniu pigmentu (PVC): azuryt (PVC 76%), biel ołowiowa (PVC 60%) i ugiel (PVC 73%). Próbkę farby klejowej wykonano przez zmieszanie kleju króliczego z azurytem (PVC 90%). Próbkę starzono przez ponad trzy miesiące. Sztywność farby temperowej oraz odkształcenia krytyczne zostały określone za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej z ekstensometrem mechanicznym. Stwierdzono, że moduły sprężystości i odkształcenia przy zerwaniu różniły się w zależności od poziomu wilgotności względnej (30, 50, 75 i 90%). Izotermy sorpcji pary wodnej tempery zmierzone za pomocą mikrowagi próżniowej w zakresie od 5 do 90% RH porównano z izotermami czystych pigmentów i suchego żółtka.

SPEKTROSKOPIA RAMANA I SPEKTROSKOPIA ODBICIOWA W ZAKRESIE KRÓTKIEJ PODCZERWIENI W ZASTOSOWANIU DO BADAŃ OBIEKTÓW BURSZTYNOWYCH

Paulina Krupska-Wolas^{1*}, Anna Ryguła¹, Anna Klisińska Kopacz¹, Elżbieta Kuraś², Julio del Hoyo Melendez¹

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

²Pracownia Konserwacji Rzemiosła Artystycznego Muzeum Narodowe w Krakowie

*pkrupska@mnk.pl

Bursztyn [1] jest kopalną żywicą drzew iglastych, rzadziej liściastych. Najpopularniejszą odmianą bursztynu jest bursztyn bałtycki (sukcynit). Powstał około 40 milionów lat temu w późnym eocenie z żywicy drzew iglastych porastających dzisiejszą Europę Północną. Żywica w ciągu milionów lat zastygała w różnych warunkach, ulegając procesowi polimeryzacji. W wyniku erozji zastygający bursztyn był wymywany do strumieni i rzek. Następujące później epoki zlodowaceń spowodowały migrację nagromadzonych osadów rzecznych – dlatego sukcynit można dziś odnaleźć w różnych częściach Europy: zarówno w Zatoce gdańskiej, jak i na terenie Ukrainy lub Niemiec (np. bursztyn bitterfeldzki czy z kopalni Goitsche) i nie tylko. Bursztyn, który polimeryzował, odmiennie od sukcyntu, głównie w środowisku lądowym nazywa się retynitem [2]. Charakteryzuje się on znacznie mniejszą zawartością kwasu bursztynowego (poniżej 3 %) w przeciwieństwie do bursztynu bałtyckiego (znacznie powyżej 3 %). Do retynitów można zaliczyć np. gedanit i bursztyn dominikański.

Bursztyn stanowi niejako kronikę zdarzeń i procesów zachodzących w czasie jego zastygania. Ma to odzwierciedlenie w różnicach w strukturze chemicznej, co z powodzeniem bada się dzięki wybranym metodom spektroskopowym (np. spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia ramanowska) [3, 4].

Warto również wspomnieć, że bursztyn nazywa się „żywą” kopaliną, gdyż ulega on różnym procesom chemicznym nieustannie, zmieniając swoje właściwości i wygląd. Część z tych procesów to degradacja, która następuje między innymi w wyniku oksydacji tlenem z powietrza oraz w wyniku działania światła [5, 6].

Bursztyn od wieków zachwyca człowieka swoją formą, różnorodnością barw – pięknem. Dlatego jest surowcem cenionym w przemyśle jubilerskim oraz w rzemiośle artystycznym.

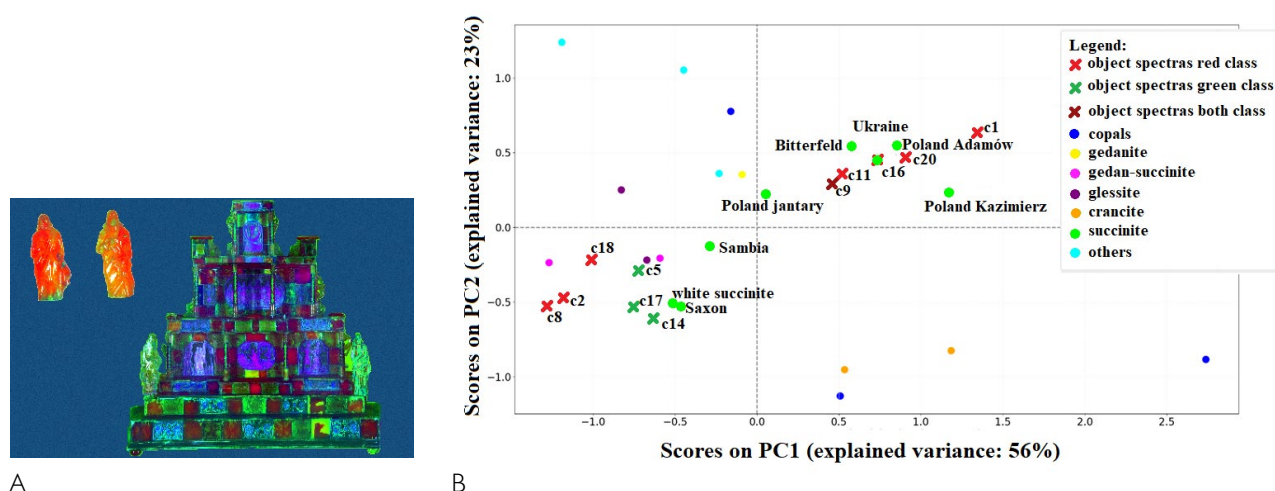
Kwestia identyfikacji rodzaju bursztynu wykorzystanego przy ozdabianiu obiektu zabytkowego może przesądzać o proveniencji samego dzieła. Co równie ważne – określenie stopnia degradacji pomaga w zaplanowaniu koniecznych prac konserwatorskich oraz może pomóc w ustaleniu najbardziej optymalnej strategii ochrony dzieła. Są to zatem jedne z głównych powodów wykonywania badań nad obiektami bursztynowymi. Zastosowanie nieinwazyjnych metod nieniszczących, takich jak spektroskopia ramanowska czy odbiciowa spektroskopia w podczerwieni ma dodatkowe zalety, gdyż nie narusza integralności cennego dzieła.

Dwa obiekty z kolekcji MNK konserwowane w Pracowni Rzemiosła Artystycznego MNK (róg do prochu ze znakami masońskimi po królu Stanisławie Poniatowskim oraz bursztynowy Ołtarz Męki Pańskiej) poddano badaniu spektroskopią Ramana oraz obrazowaniu spektroskopią odbiciową w zakresie krótkiej podczerwieni. Badania te pozwoliły dokonać próby identyfikacji rodzaju wykorzystanego bursztynu oraz ocenić istnienie i grubość warstwy zdegradowanej.

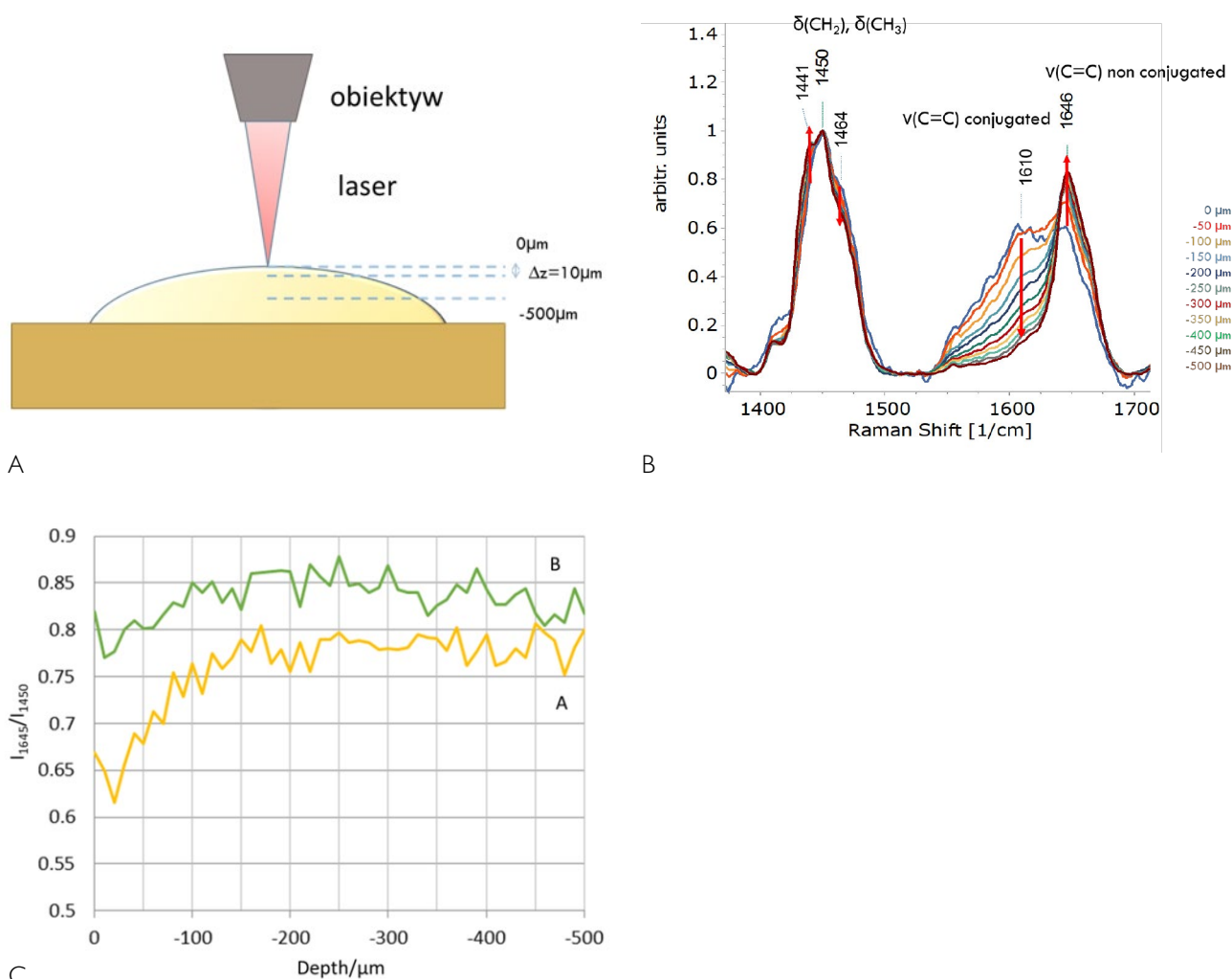
W przypadku ołtarzyka, na podstawie analizy widm odbiciowych w zakresie krótkiej podczerwieni przy pomocy algorytmu NMF (ang. NMF – Nonnegative Matrix Factorization), tworzące go bursztyny przyporządkowano do dwóch klas (rys. 1 A). Może się to wiązać z zastosowaniem różnych rodzajów bursztynów lub z wykorzystaniem odmiennych technologii przygotowania płytek bursztynowych. Ponadto w wyniku zastosowania algorytmu redukcji wymiarowości PCA (ang. *Principal Component Analysis*) dokonano wstępnej klasyfikacji bursztynów obiektu na sukcyinit (zarówno rodzimy jak niemiecki) i/lub gedano-sukcyinit i/lub glessyt (rys. 1 B).

Analiza widm ramanowskich uzyskanych dzięki tzw. profilowaniu głębokościowemu (rys. 2 A) pozwoliła stwierdzić istnienie warstwy zdegradowanej na powierzchni bursztynowych plaket prochownicy. Zmiana profilu widma w zależności od głębokości zbierania sygnału (rys. 2 B) wskazuje między innymi na zmiany w strukturze związane z grupą egzometylenową oraz zmiany w grupach CH_2 i CH_3 . W oparciu o publikacje [7, 8] przeanalizowano wartość współczynnika starzenia się bursztynu opartego na intensywności pasm 1645 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} w zależności od głębokości zbierania sygnału (rys. 2c). Na podstawie uzyskanych wykresów można wnioskować o istnieniu około $150\text{ }\mu\text{m}$ warstwy zdegradowanej.

Słowa kluczowe: bursztyn, spektroskopia ramanowska, spektroskopia odbiciowa w zakresie krótkiej podczerwieni, degradacja



Rys. 1. A – Klasyfikacja bursztynów ołtarzyka na „czerwone” i „zielone”; B – wynik analizy PCA widm bursztynowych (obektu i referencyjnych)



Rys. 2. A – Schemat idei profilowania głębokościowego; B – przykładowe widma ramanowskie dla wybranego punktu pomiarowego w zależności od głębokości pomiaru; C – zależność współczynnika starzenia się bursztynu od głębokości pomiaru, policzony dla obu stron prochownicy.

Literatura:

- [1] E. Wagner-Wysiecka, Mid-infrared spectroscopy for characterization of Baltic amber (succinate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 196, pp. 418 – 431, 2018
- [2] E. Krzezińska et al., W bursztynowej pułapce. Muzeum Przyrodnicze Instytutu Systematyki i Ewolucji Zwierząt PAN, Kraków, pp. 57, 1993
- [3] C. Beck et al., The infrared spectra of amber and the identification of Baltic amber, *Archeometry*, vol. 8(1), pp. 96 – 109, 1965
- [4] E. D. Teodor et al., Analytical methods to differentiate Romanian amber and Baltic amber for archaeological applications, *Central European Journal of Chemistry*, vol. 7(3), pp. 560-568, 2009
- [5] A. Rygula, A. Klisinska-Kopacz, P. Krupska, E. Kuraś, J. del Hoyo Melendez, The Surface degradation of Baltic amber: The depth-profiling analysis and its application to historical object, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. (1 – 7), 2020
- [6] R. H. Brody et al., A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 57(6), pp. 1325 – 1338, 2001
- [7] G. Pastorelli et al., Hydrolisis of Baltic amber during thermal ageing – An infrared spectroscopic approach, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 106, pp. 124-128, 2013
- [8] G. Pastorelli et al., Evidence concerning oxidation as surface reaction in Baltic amber, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 89, pp. 268-269, 2012

SZTUKA NASKALNA EPOKI PRZEDCERAMICZNEJ POŁUDNIOWEGO PERU W BADANIACH INTERDYSCYPLINARNYCH

Beata Miazga*, Józef Szykowski

Uniwersytet Wrocławski; Wydział Nauk Historycznych i Pedagogicznych;

Instytut Archeologii

*beata.miazga@uwr.edu.pl

Prezentacja dotyczy studiów interdyscyplinarnych nad malowidłami naskalnymi, będących dziełem prekolumbijskich społeczności zbieracko-łowieckich, które zarejestrowano w obrębie kilku stanowisk jaskiniowych, znajdujących się w dolinach górskich południowego Peru, obszaru geograficzno-kulturowego określanego mianem Extremo Sur (rys. 1). Oprócz charakterystyki scen oraz przedstawień, skoncentrowano się także na wynikach analiz fizyko-chemicznych farb zastosowanych przez ówczesnych artystów. Do tego celu zastosowano metody nieniszczące oraz małoinwazyjne, jak obserwacje mikroskopowe oraz badania spektroskopowe. W badaniach wykorzystano mikroskopy stereoskopowe oraz skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w spektrometr energodispersyjny. Ponadto do badań spektroskopowych zastosowano spektrometr fluorescencji rentgenowskiej oraz dyfraktometr rentgenowski. Ustalenia fizykochemiczne pozwoliły na konfrontację pierwotnych zamierzeń kolorystycznych twórców malowideł, używających określonych składników farb, z kolorami które obecnie obserwujemy na przedstawieniach. Zostały też podjęte rozważania nad ustaleniami przyczyn, które doprowadziły do diametralnej zmiany kolorystyki.



Rys. 1. Pampa Chacra, malowidło naskalne o tematyce łowieckiej

CERAMIKA „WYKONANA NA KOLE GARNCARSKIM” I CERAMIKA „TOCZONA” – TECHNIKI FORMOWANIA NACZYŃ W KULTURZE PRZEWORSKIEJ W ŚWIELE BADAŃ PRZY ZASTOSOWANIU RADIOGRAFII CYFROWEJ

Magdalena Okońska-Bulas^{1,2*}, Anna Mikołajska^{3,4**}

¹Fundacja Arch

²Instytut Archeologii, Uniwersytet Jagielloński

³Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie

⁴Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

*lena.okonska@wp.pl

**amikolajska@asp.krakow.pl

Najliczniej reprezentowaną kategorią zabytków odkrywanych na stanowiskach archeologicznych jest ceramika. W przypadku stanowisk kultury przeworskiej z młodszego i późnego okresu wpływów rzymskich oraz wczesnej fazy okresu wędrówek ludów (koniec II w. n. e. – I poł. V w. n.e.), masowo występują fragmenty ceramiki produkowanej przy użyciu koła garncarskiego. Jednym z zagadnień związanych z technologią produkcji jest sposób ich formowania.

Radiografia jest metodą, którą z powodzeniem wykorzystać można w badaniach nad technikami formowania naczyń. Metoda ta posiada wieloletnią tradycję w badaniach nad ceramiką archeologiczną, choć nie została do tej pory zaadaptowana do badań ceramiki kultury przeworskiej. Zastosowanie rentgenografii pozwala na obserwację układu pustek i domieszek w obrębie ścianek naczynia, co pozwala wnioskować o sposobie formowania ścianek naczynia (toczenie z jednego kawałka gliny, wylepianie ścianek lub budowanie ich z taśm i wałków, a następnie obtaczanie, itp.). Każdy ze sposobów pozostawia w strukturze charakterystyczne ślady, choć część z nich może być zatarta wskutek formowania wtórnego. Dodatkowo, radiografia pozwala zaobserwować także charakterystykę masy garncarskiej – obserwację typu, ilości, wielkości i zróżnicowania zastosowanej domieszki. Celem podjętych badań była przede wszystkim próba obserwacji śladów wskazujących na sposób formowania naczyń wykonanych z różnych grup surowcowo-technologicznych, wydzielonych dla materiałów z mikroregionu na wschód od Raby. Ceramika pochodziła ze stanowisk w Strzelcach Małych, stan. 13 (gm. Szczurowa) oraz Bessowie, stan. 2 (gm. Bochnia). Badania miały charakter inicjalny, dlatego wytypowano do nich niewielką serię zróżnicowanych (pod względem technologii i form) fragmentów.

Radiografię cyfrową wykonano w Zakładzie Chemii i Fizyki Konserwatorskiej Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, przy użyciu przenośnego aparatu RTG Ultra 100 HF wraz z systemem pośredniego ucyfrowienia Carestream Vita LE.

BIOMARKERY ARCHEOLOGICZNE NAPOJÓW ALKOHOLOWYCH – MARZENIE CZY WYZWANIE?

Angelina Rosiak*, Joanna Kałużna-Czaplińska

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

*angelina.rosiak@p.lodz.pl

Postęp nauk przyrodniczych i ścisłych dostarcza zaawansowanych narzędzi do prowadzenia studiów archeometrycznych na niespotykaną dotąd skalę. W nurt tych interdyscyplinarnych badań archeologicznych wpisują się analizy pozostałości organicznych zachowanych w nieszkliwionych naczyniach glinianych, powszechnie użytkowanych od czasów paleolitu do Średniowiecza, a obecnie odnajdywanych na stanowiskach archeologicznych na całym świecie.

Jednym z aspektów prowadzonych rozważań jest wytypowanie biomarkerów charakterystycznych dla pozostałości napojów alkoholowych, tj. wina, piwa, czy miodów pitnych. Szczególnie te dwa ostatnie wydają się być tradycyjnie związane ze zwyczajami naszych słowiańskich przodków. Prawdopodobnie to właśnie miód pitny, znany od połowy V wieku, jest jednym z najstarszych rodzajów napojów alkoholowych wytwarzanych na naszych terenach. Równie mocno wydaje się być zakorzenione w tradycji Słowian wytwarzanie i konsumpcja piwa. Natomiast wino, rozpowszechniło się dopiero wraz z przyjęciem chrześcijaństwa przez Polan, około X wieku. Identyfikacja pozostałości napojów alkoholowych może potwierdzić przeznaczenie naczyń nie tylko użytkowanych na co dzień, ale także mających znaczenie rytualne m.in. w obrzędach religijnych, czy jako dary grobowe.

I tu właśnie natura składników napojów alkoholowych jest pierwszym wyzwaniem stojącym na drodze do szybkiej, prostej identyfikacji ich pozostałości. Współcześnie produkowane trunki łatwo rozpoznać po charakterystycznej kompozycji alkoholi, cukrów, fenoli, kwasów organicznych, aminokwasów czy też związków smakowo-zapachowych. Związki te charakteryzują się jednak niską trwałością i stosunkowo wysoką podatnością na degradację, co powoduje, że niezwykle rzadko występują w pierwotnej formie w pozostałościach organicznych. Niewykluczone, że prześledzenie szlaków degradacji tych związków pod wpływem różnych warunkach środowiska przyczyni się do wytypowania możliwych biomarkerów napojów alkoholowych. Ich identyfikacja pozwoli na uzupełnienie wiedzy dotyczącej nie tylko spożycia, ale także rytualnego znaczenia napojów alkoholowych w historii Słowian.

WITRIOLOWE I NIEWITRIOLOWE ŚREDNIOWIECZNE ATRAMENTY ŻELAZOWO-GALUSOWE

VITRIOLIC AND NON-VITRIOLIC IRON-GALL INKS IN MIDDLE AGES

Grzegorz Nehring*, Ira Rabin

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87,
12205 Berlin, Germany

*grzegorz.nehring@bam.de

Atramenty żelazowo-galusowe są produktem reakcji chemicznej pomiędzy jonami żelaza (II) a kwasem galusowym w wodnym medium. W zależności od źródła żelaza użytego do produkcji atramentu, wyróżnić możemy dwa rodzaje atramentów żelazowo-galusowych: witriolowe i niewitriolowe. Atramenty witriolowe oparte są na rozpuszczalnym w wodzie mineralu, uwodnionym siarczanie żelaza (melanteryt, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, historycznie znany jako witriol). W przypadku atramentów niewitriolowych, jony żelaza mogą być dodawane w postaci wiwianitu [1] lub pozyskiwane z metalicznego żelaza. Skład siarczanów metali jest efektem eflorescencji, tj. tworzenia się wykwitów z krystalizujących roztworów soli na powierzchni skał [2]. W wyniku tego procesu witriole zawierają zanieczyszczenia innymi siarczanami. Ponieważ chemiczna obróbka witriolu stała się standardową procedurą dopiero w XVI wieku [3], minerały używane do produkcji atramentu zawsze składały się z mieszaniny różnych uwodnionych siarczanów. Dzięki tej właściwości, obie podklasy atramentów można rozróżnić na podstawie ich składu pierwiastkowego. Witriolowe atramenty żelazowo-galusowe zawierają zwykle siarkę i zanieczyszczenia metaliczne, takie jak cynk, miedź itp., podczas gdy niewitriolowe mogą zawierać tylko żelazo lub dodatek niewielkiej ilości manganu, gdy producenci atramentów zastosowali żelazo metaliczne, np. gwoździe.

Obecnie badania atramentów żelazowo-galusowych opierają się najczęściej na charakterystyce ich zróżnicowanego składu pierwiastkowego i prowadzone są z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Technika ta znajduje doskonałe zastosowanie w badaniach jakościowych i półilościowych witriolowych atramentów żelazowo-galusowych. Różnicowanie staje się jednak bardziej problematyczne w przypadku niewitriolowych atramentów żelazowo-galusowych o bardzo zbliżonym składzie pierwiastkowym, nie zawierających charakterystycznych zanieczyszczeń metalicznych.

W prezentacji przedstawiono nowatorski sposób charakteryzowania atramentów niewitriolowych na podstawie zobrażenia danych zebranych za pomocą skanującego spektrometru mikro-XRF w postaci heatmap (map cieplnych, w których kolor zależy od intensywności zarejestrowanego sygnału), na przykładnie badania XIII-wiecznej Tory pochodzącej z prywatnej kolekcji. Obiekt ten był używany rytualnie przez wiele stuleci, i aby mógł być wykorzystywany do celów religijnych jego tekst musiał być zawsze aktualny. Z tego powodu podlegał niezliczonym korektom i modyfikacjom. Jako, że większość atramentów użytych do korekt to atramenty niewitriolowe, nasz standardowy protokół polegający na wstępnym badaniu za pomocą reflektografii w bliskiej podczerwieni, a następnie scharakteryzowaniu atramentów za pomocą XRF, pozwoliłby jedynie na zakwalifikowanie ich w jednej grupie. Dzięki zastosowaniu skanującego XRF i heatmap udało nam się zwizualizować wszystkie zmodyfikowane miejsca, a w niektórych przypadkach wirtualnie odtworzyć wymazane fragmenty tekstu.

Iron gall inks are a product of a chemical reaction between iron (II) ions and gallic acid in aqueous medium. Depending on the source of iron used for the ink production, we differentiate between vitriolic and non-vitriolic iron-gall inks. Vitriolic inks are based on a water-soluble mineral, hydrated iron sulphate (melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, historically known as vitriol). In contrast, in non-vitriolic inks, iron ions could be added as vivianite [4] or extracted from metallic iron. It is known that the composition of metal sulphates results from the efflorescence [5], therefore vitriols contain impurities of other sulphates. Since the chemical processing of vitriol became a standard procedure only by the sixteenth century [6], the minerals used for the ink's production always consisted of a mixture of hydrated sulphates and, therefore, both subclasses can be differentiated based on their elemental compositions. Vitriolic iron-gall inks usually contain sulphur and metallic impurities such as zinc, copper etc., while non-vitriolic inks may contain only iron or an addition of small amount of manganese when ink producers used metallic iron, e.g., nails.

Nowadays, studies of iron-gall inks are usually based on the characterization of their varying elemental compositions and are carried out using X-ray fluorescence spectroscopy. The technique finds excellent use in qualitative and semi-quantitative studies of vitriolic iron gall-inks. However, the differentiation becomes more problematic in cases of non-vitriolic iron gall inks of very similar compositions, containing no characteristic metallic impurities.

The presentation shows a novel way of characterization of non-vitriolic based on displaying the data collected with an imaging micro-XRF instrument as heatmaps while studying a 13th century Torah scroll from a private collection. The object was in ritual use for many centuries and bore countless corrections and modifications as it had to stay up to date to be relevant for religious use. Since most of the inks used in the alterations are non-vitriolic, our standard protocol consisting of preliminary screening with the use of near-infra-red reflectography, followed by characterization of inks with the help of XRF, would only allow clustering them within one group. Thanks to scanning XRF and heatmapping, we could visualize all the altered portions of the text and, in some cases, virtually uncover erased script.

Literatura:

- [1] Hahn et. al (2021), A study on Early European Inks from St Paul in Lavanttal. Gazette du livre medieval.
- [2] J. Jambor, D. Nordstrom, C. Alpers (2000) Metal-sulfate Salts from Sulfide Oxidation in Minerals crystallography, Geochemistry, and environmental significance, s. 304. (303-340).
- [3] V. Karpenko, JA Norris (2002) Vitriol in the history of chemistry. Chem List 96:997–1005.
- [4] Hahn et. al (2021), A study on Early European Inks from St Paul in Lavanttal. Gazette du livre medieval.
- [5] J. Jambor, D. Nordstrom, C. Alpers (2000) Metal-sulfate Salts from Sulfide Oxidation in Minerals crystallography, Geochemistry, and environmental significance, s. 304. (303-340).
- [6] V. Karpenko, JA Norris (2002) Vitriol in the history of chemistry. Chem List 96:997–1005.

WSKAŹNIKI NEEVELA JAKO NOŚNIK INFORMACJI PIERWIASTKOWEJ W BADANIACH SPEKTRALNYCH – OD BADAŃ MODELOWYCH PO DIAGNOSTYKĘ KONSERWATORSKĄ

Alicja Święcicka¹, Marta Chmielniak, Sevin Nur İnan¹, Marcin Strawski¹, Anna Czajka², Barbara Wagner^{1*}

¹Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

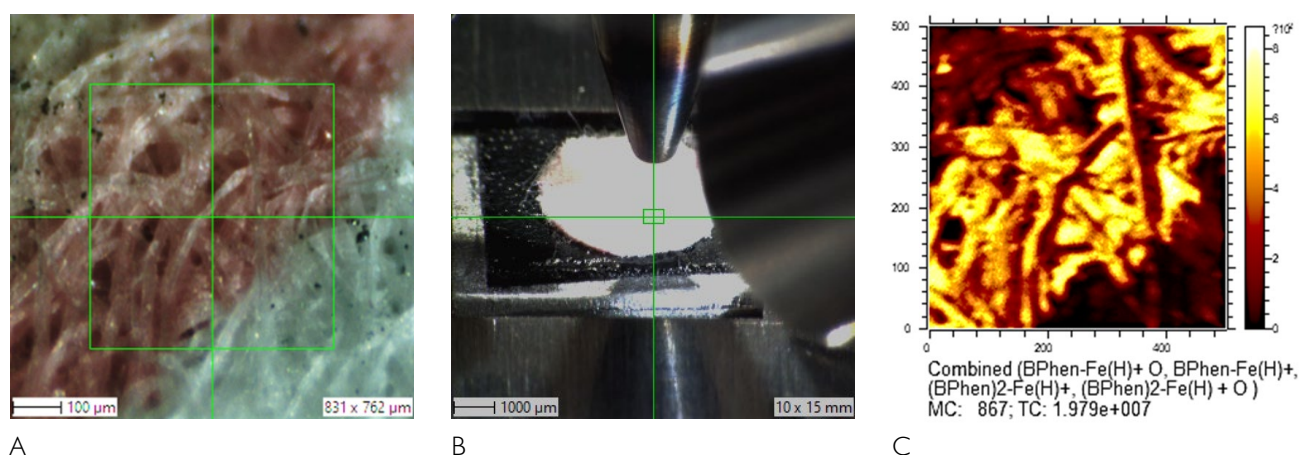
²Centralne Archiwum Akt Dawnych, Długa 7, 00-263 Warszawa

*barbog@chem.uw.edu.pl

W prowadzonych badaniach wykorzystujemy papierki wskaźnikowe Neevela [1] jako nośnik informacji pierwiastkowej dla analiz prowadzonych z zastosowaniem metod spektralnych. Pomysł dodatkowych badań chemicznych, a nie jedynie oceny wizualnej, pojawił się podczas oceny zasobu Archiwum Głównego Akt Dawnych w Warszawie pod względem częstości występowania zjawiska tzw. wżerów atramentowych [2].

Aby prześledzić sposób przenoszenia informacji chemicznej z rękopisów do wskaźników przygotowano zostały próbki modelowe zawierające atramenty o znanym składzie pierwiastkowym. Próbkę tę zostały przeanalizowane wybranymi technikami instrumentalnymi, wśród których znalazły się: (1) XRF: spektrometria fluorescencji rentgenowskiej, (2) LA-ICP-MS: spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjną oraz mikropróbkowaniem laserowym oraz (3) SIMS: spektrometria mas jonów wtórnych.

Na podstawie uzyskanych wyników pokażemy porównanie składu chemicznego próbek źródłowych względem wyników uzyskanych dla papierków wskaźnikowych, które zostały wyeksponowane na 30 sekund kontaktu z atramentami (rys. 1).



Rys. 1. Wybrane zdjęcia obszaru poddanego analizie SIMS – A i B oraz przykładowa mapa rozmieszczenia wybranych analitów w papierku wskaźnikowym Neevel'a – C. [fot. M. Strawski]

Literatura:

- [1] J.G. Neevel, B. Reissland, Bathophenanthroline indicator paper - Development of an New Test for Iron Ions, „Papier Restaurierung”, 2005: 6/1, 28–36.
- [2] W. Sobucki, A. Czajka, I. Kotala, H. Machaj, B. Wagner Wżery atramentowe w kolekcjach archiwalnych - badanie zasobu Archiwum Głównego Akt Dawnych w Warszawie, „Notes Konserwatorski”, 2008: 12, 171- 184

NIEINWAZYJNE BADANIA NAD WIEKIEM ZAPISU NIEBIESKICH TUSZY ATRAMENTOWYCH

Barbara Łydzba-Kopczyńska^{1*}, Czaja Tomasz^{1,2}, Rafał Cieśla³, Grzegorz Rusek¹

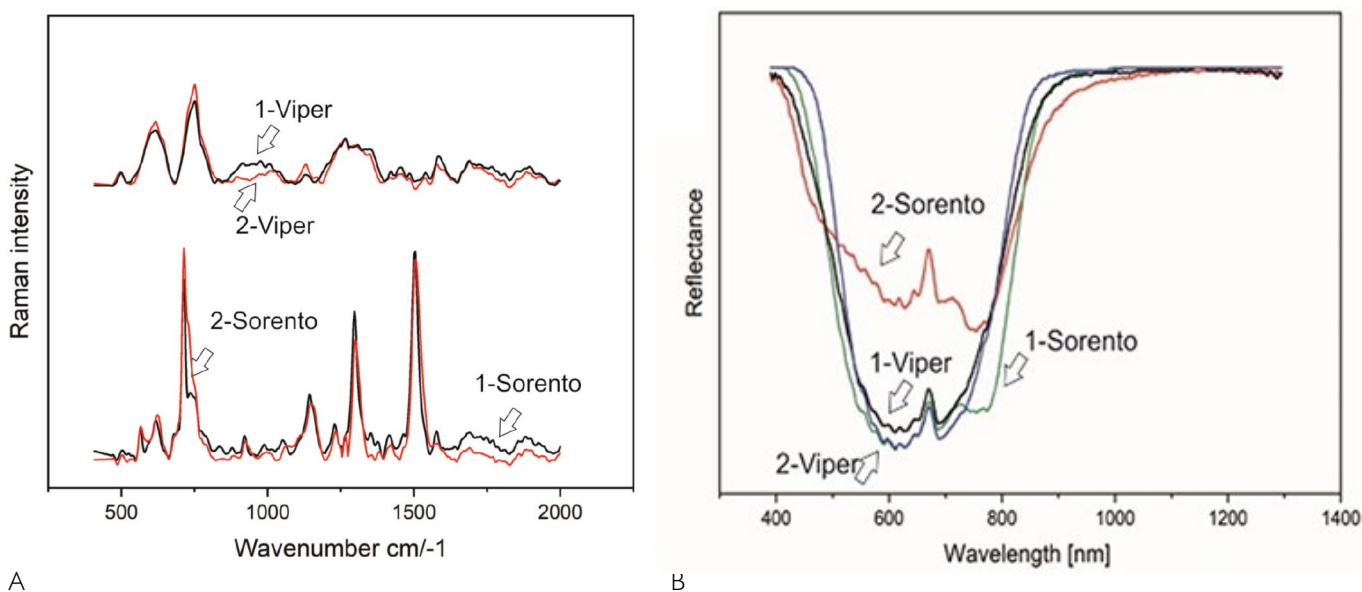
¹Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

²Department of Food Science, University of Copenhagen, Rolighedsvej 26, DK-1958, Frederiksberg, Denmark

³Wydział Prawa i Administracji UWr, Uniwersytecka 22/26, 50-145 Wrocław

*barbara.lydzba@chem.uni.wroc.pl

Badania dokumentów wciąż stanowią wyzwanie dla badań kryminalistycznych a zwłaszcza analiza dokumentów, których autentyczność jest kwestionowana. Najczęściej poruszanym zagadnieniem dotyczącym analizy fałszywych dokumentów jest metoda określania wieku osadzenia atramentu na papierze. Obecnie w identyfikacji atramentów i badaniu procesów związanych z ich starzeniem się na papierze stosuje się różne metody analityczne w tym spektroskopię Ramana, spektroskopię całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR), chromatografię gazową lotnych rozpuszczalników (GC-MS), absorpcję UV-VIS czy metody chromatograficzne (TLC, HPLC) [1-6]. Najczęściej stosowaną metodą oznaczania wieku zapisu jest metoda Agińskiego, pozwalająca na określenie wieku zapisu dokumentów nie starszych niż dwa lata. Niestety jest to metoda inwazyjna. Pomimo ciągłego rozwoju metod określania wieku zapisu, wciąż istnieje kilka ograniczeń, takich jak niemożność datowania dokumentów starszych niż dwa do pięciu lat oraz konieczność pobrania próbki z materiału dowodowego, co narusza jego integralność.



Rys. 1. A – Widma Ramana próbek długopisów Sorento i Viper starzone w świetle dziennym; B – widma VIS–NIR próbek Sorento i Viper starzonych w świetle dziennym; widma oznaczone, jako 1, najmłodszy zapis; widma oznaczone jako 2, najstarszy zapis

Przeprowadzono badania ponad 100 długopisów zawierających niebieski tusz atramentowy. Jeden zestaw próbek wykonanych zapisów przechowywano przez 7 lat w temperaturze pokojowej w kopercie bez bezpośredniej ekspozycji na światło (rys. 1). Natomiast drugi zestaw próbek poddano starzeniu poprzez ekspozycję na cykl naturalnego światła przez trzy miesiące. W oparciu o zarejestrowane widma VIS-NIR i Ramana wyznaczono wartości L, a, b a następnie wykonano badania chemometryczne. W wyniku prze-

prorowadzonych badań wykazano zależność między płowieniem zapisu, a jego wiekiem. Metoda pozwala oszacować wiek próbek zwłaszcza wystawionych na działanie światła dziennego. Przeprowadzone badania ujawniły ogromny potencjał spektroskopii VIS-NIR i analizy chemometrycznej w określaniu wieku zapisu, co często wskazuje na autentyczność dokumentu lub ją wyklucza [7].

Literatura:

- [1] C. García-Ruiz, A. Braz and M. López-López, *Forensic Sci. Int.*, 2013, 232, 206–212.
- [2] C. S. Silva, F. de S. L. Borba, M. F. Pimentel, M. J. C. Pontes, R. S. Honorato and C. Pasquini, *Microchem. J.*, 2013, 109, 122–127.
- [3] C. D. Adam, S. L. Sherratt and V. L. Zholobenko, *Forensic Sci. Int.*, 2008, 174, 16–25.
- [4] N. Grechukha, K. Gorshkova, M. Panov, I. Tumkin, E. Kirillova, V. Lukianov, N. Kirillova and V. Kochemirovsky, *Appl. Sci.*, 2017, 7, 991.
- [5] K. O. Gorshkova, I. I. Tumkin, L. A. Myund, A. S. Tverjanovich, A. S. Mereshchenko, M. S. Panov and V. A. Kochemirovsky, *Dye. Pigment.*, 2016, 131, 239–245.
- [6] L. Ortiz-Herrero, L. Bartolomé, I. Durán, I. Velasco, M. L. Alonso, M. I. Maguregui and M. Ezcurra, *Microchem. J.*, 2018, 140, 158–166.
- [7] Łydzba-Kopczyńska B., Czaja T., Cieśla R., Rusek G. Application of chemometric methods for the determination of fading and age determination of blue ballpoint inks. *J. Raman Spectrosc.*, 2021, 52, 159

RADIACYJNA KONSERWACJA NATURALNYCH I SYNTETYCZNYCH TWORZYW POLIMEROWYCH

Wojciech Głuszewski^{1*}, Hanna Lewandowska¹, Jarosław Sadło¹, Laurent Cortella²

¹Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Dorodna 16, 05-195 Warszawa

²ARC-Nucléart, Grenoble, France

*w.gluszewski@ichtj.waw.pl

Pierwotnym skutkiem działania promieniowania jonizującego na materię w dowolnym stanie skupienia jest wybite elektronów oraz powstanie tzw. stanów wzbudzonych. W przypadku polimerów prowadzi to do oderwania najczęściej atomu wodoru i utworzenia na łańcuchu wolnego rodnika. W atmosferze powietrza rodnik atakowany jest przez tlen zapoczątkowując proces postradiacyjnej oksydegradacji. Reakcją konkurencyjną jest rekombinacja rodników z utworzeniem wiązania poprzecznego. Oznacza to, że w zależności od wydajności degradacji i sieciowania materiał może pogorszyć lub polepszyć własności użytkowe. Przykładowo polietylen bardzo łatwo tworzy wiązania poprzeczne w odróżnieniu od polipropylenu, który ze względu na zawadę przestrzenną grupy metylowej trudno sieciuje i utlenia w procesie łańcuchowym.

Wyniki badań w dziedzinie chemii radiacyjnej polimerów wykorzystuje się do oceny wpływu promieniowania jonizującego na właściwości wielu rodzajów obiektów o znaczeniu historycznym. Pod kątem radiacyjnej konserwacji opisano między innymi: farby akrylowe, pigmenty, kleje, naturalne i sztuczne włókna. Zupełnie nową dziedziną są artefakty wykonane z tworzyw sztucznych przez współczesnych artystów. Rozwój metod konserwacji w tej dziedzinie był m. in. przedmiotem badań projektu Cordis POPART 212218 (realizowanego w latach 2008-2012). Wykorzystanie promieniowania jonizującego obejmuje sterylizację (bakterie, pleśnie) i dezynsekcję obiektów muzealnych oraz metody konsolidacji kruchych eksponatów oparte na nasycaniu ich monomerami lub żywicami syntetycznymi, a następnie utwardzaniu poprzez polimeryzację radiacyjną w stałą masę o odpowiedniej wytrzymałości. Polimer łączy się z materiałem obiektu wypełniając puste przestrzenie (pory), utrwala jego strukturę i zabezpiecza przed dalszą dekompozycją i atakiem szkodników. W przeciwieństwie do innych metod konserwacji, bardzo szybki proces radiacyjnej konsolidacji przeprowadza się w temperaturze otoczenia i pod normalnym ciśnieniem. Wysoka przenikliwość promieniowania jonizującego zapewnia sieciowanie polimeru w całej objętości obiektu. W związku ze stałym postępem w technologii i przetwórstwie polimerów wiedza na ten temat jest stale aktualizowana. Można dodać, że wiele materiałów tradycyjnie stosowanych przez artystów (drewno, skóra, papier, płótno) to również naturalne polimery. Radioliza ich w kontekście konkretnych przypadków konserwacji była badana, ale stale pojawiają się nowe doniesienia naukowe pogłębiające wiedzę w tej dziedzinie [1].

Zestawienia polimerów z punktu widzenia ich radiacyjnej odporności można znaleźć w licznych publikacjach dotyczących zwykle sterylizacji wyrobów medycznych. Ogólnie można powiedzieć, że do konserwacji radiacyjnej rekomenduje się polimery, które ulegają sieciowaniu oraz niezwykle odporne na promieniowanie jonizujące tworzywa zawierające pierścienie benzenowe. Rezonansowa struktura aromatów pozwala im rozpraszać większość energii promieniowania jonizującego. Z tego punktu widzenia niezwykle interesującym jest tzw. efekt ochronny, jaki w organicznej chemii radiacyjnej wykazują tego typu struktury. W wyniku przeniesienia po łańcuchu polimerowym energii (ładunku) działają one stabilizująco na najbliższe kilkadziesiąt merów. Z tych powodów drewno zawierające duże ilości aromatycznej ligniny jest znacznie bardziej odporne radiacyjnie niż czysta celuloza. Osobną dziedziną zainteresowania chemii radiacyjnej są bardzo popularne obecnie tworzywa biodegradowalne.

Zaproponowanym przez nas sposobem oceny polimerów z punktu widzenia ich odporności na działanie promieniowania jonizującego jest analiza wydajności wydzielania H_2 głównego składnika gazowych produktów radiolizy większości tworzyw sztucznych, który bezpowrotnie opuszcza materiał [2]. W miejscu oderwania atomu wodoru powstaje wolny rodnik, który jak wspomniano reaguje z tlenem z powietrza. W jednym pomiarze analitycznym z użyciem gazowego chromatografu można oznaczyć wydajności H_2 i O_2 . Wyraża się je zwykle w $\mu\text{mol/l}$. Im większa wydajność wodoru tym większa liczba rodników i skłonność polimeru do postradiacyjnej degradacji lub sieciowania. Analiza pochłaniania O_2 pozwala ocenić, w jakim stopniu proces utleniania ma charakter łańcuchowy. Badania chromatograficzne pozwalają szybko porównać odporność radiacyjną polimerów tej samej klasy np. w sytuacji wykorzystania nowych antyutleniaczy i fotostabilizatorów (są to w 90% związki aromatyczne) [3].

Skutki działania promieniowania zależą od ilości pochłoniętej energii i mocy źródła. Przykładowo zastosowanie wiązek elektronów, których moc dawki jest kilka tysięcy razy większa od typowych źródeł promieniowania gamma zmniejsza wydajność postradiacyjnego utleniania. Przy szybkim napromieniowaniu proces dyfuzji jest zbyt wolny, aby zapewnić równowagę między otoczeniem i wnętrzem materiału.

W przypadku dezynsekcji typowe dawki są w zakresie od 0,5 do 4 kGy (kJ/kg). Minimalne dawki powodują bezpłodność owadów oraz uszkodzenie jaj odkładając eliminację osłabionych larw w czasie. W przypadku wyższych dawek efekt letalny jest natychmiastowy. W walce z grzybami i pleśniami stosuje się dawki do 8 kGy. W niektórych przypadkach, gdy obiekty mogą być skażone np. bakteriami węgliką, wykonuje się zabiegi sterylizacji dawkami około 20 kGy [4].

W Tabeli I podano rekomendację dla technik radiacyjnych w konserwacji różnych rodzajów obiektów historycznych. Przyjęto następujące kryteria i oznaczenia: **Zalecana (Z)** - dobrze przyjęta i oznacza, że aplikacja jest przeprowadzana często i z powodzeniem, **Badania (B)** - wciąż są prowadzone prace eksperymentalne, **Potencjał (P)** - oznacza, że aplikacja nadaje się do materiału, ale niektóre kwestie wymagają wyjaśnienia, **Niezalecane (N)** - oznacza, że aplikacja nie jest odpowiednia dla materiału, **Brak zainteresowania (BZ)** - oznacza, że chociaż można skutecznie zastosować metodę radiacyjną to nie ma takiego zapotrzebowania

Obiekt	Rekomendacja
Meble	Z
Drewniane elementy konstrukcji (budynki, statki, łodzie itp.)	Z
Nasiąknięte wodą archeologiczne drewniane artefakty	Z
Drewniane (suche) posągi	Z
Obrazy sztalugowe (na płótnie), drewniane panele, kamień, metal	BZ
Płótno, tkaniny, gobeliny	BZ
Historia naturalna	BZ
Mumie	BZ
Papier, rysunki, manuskrypty, druki, książki	P*
Pergamin, wyroby skórzanе	P*
Przedmioty dekoracyjne (kompozyty)	P
Instrumenty muzyczne	P
Drewniane (suche) posągi z polichromią lub złoceniami	P
Porowate kamienne posągi	P
Kamień porowaty (lub cegła) elementy konstrukcji	P

Tynk, sztukaterie	P
Kolekcje etnograficzne	P*
Fotografie i filmy	P*
Polimery biodegradowalne	B
Tworzywa sztuczne	B
Wyroby z wikliny	N
Kości, rogi, kość słoniowa, szkielety, bursztyn	N

*Bardzo szybkie techniki radiacyjne są niezastąpione przy ratowaniu dużych zbiorów i kolekcji zaatakowanych przez insekty lub pleśń. Przykładowo zbiory biblioteczne liczące niekiedy „kilka kilometrów” woluminów można zdezynfekować wykorzystując wiązki elektronów w ciągu kilku dni. Ewentualne niewielkie zmiany wywołane radiolizą są nieporównywalnie mniejsze niż skutki opóźnienia konserwacji tradycyjnymi metodami.

Szczególnym przypadkiem zastosowania techniki radiacyjnej do modyfikacji naturalnych polimerów jest napromieniowanie bursztynu. Z punktu widzenia chemicznego bursztyn to w zasadniczej części odporny radiacyjnie naturalny polimer aromatyczny. Nie jest rekomendowany do radiacyjnej konserwacji ze względu na możliwość zmiany barwy. Indukowane promieniowaniem jonizacyjnym zjawiska postradiacyjnego utleniania zmieniają kolor bursztynu np. z żółtego na pomarańczowy. Ten sam efekt uzyskalibyśmy gdyby bursztyn poddać działaniu promieniowania radionuklidów obecnych w ziemi przez kilka milionów lat. Tak, więc, radiacyjnie można bursztyn postarać. Zbadaliśmy, w jakim zakresie do identyfikacji napromieniowania bursztynu można wykorzystać EPR (elektronowy rezonans magnetyczny). Zmiany barwy bursztynu wywołane działaniem promieniowania jonizującego obserwowaliśmy za pomocą DRS (spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego).

Literatura:

- [1] IAEA (2017). Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation. IAEA Radiation Technology Series N 6, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- [2] W. Głuszewski, The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers, *Polimery*, 64, 10, 2019, 44-49
- [3] W. Głuszewski, Unikatowe cechy radiacyjnych technologii sterylizacji i higienizacji, *Hygeia Public Health* 2021, 56(1): 24-30
- [4] W. Głuszewski, GC investigation of post irradiation oxidation phenomena on polypropylene, *Nukleonika*, 2021

ZASTOSOWANIE SKANERA MIKROSKOPOWEGO DO ANALIZY SIATKI SPĘKAŃ

Sergii Antropov*

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska

*sergii.antropov@ikifp.edu.pl

Oglądając obrazy podziwiamy kolory, kształtowanie form, technikę malarską... ale również widzimy siatki spękań – krakelur, które dodają historyczną „patynę” warstwie malarskiej i wzbogacają odbiór estetyczny dzieła. Rozpoznaje się różnorodne geometrie spękań – odległości między pęknięciami, kształty i powierzchnie „wysp” utworzonych przez spękania, czy orientacje spękań w stosunku do drewnianego lub płóciennego podobrazia. Ponieważ geometrie te zależą od rodzaju podłoża warstwy malarskiej, grubości warstwy podkładowej i spoiwa użytego do jej wytworzenia, czy wielkości ziaren pigmentów i wypełniaczy w powłokach, typologie spękań można wiązać z różnymi - geograficznie i chronologicznie - szkołami artystycznymi. Jednak mechanizm powstawania naprężeń w obrazach oraz niwelacji tych naprężeń poprzez narastanie spękań rozpoznano w nauce o dziedzictwie jedynie w sposób bardzo ogólny. Co więcej, brakuje ilościowej analizy wpływu spękań na podatność obrazów na dalsze uszkodzenia jakie mogą wywoływać zmiany temperatury i wilgotności względnej w ich otoczeniu. Stąd strategicznym celem projektu „CRAQUELURE” jest stworzeniem całościowego trójwymiarowego modelu fizycznego oryginalnych spękanych warstw malarskich, a posługując się tym modelem znaczące wsparcie ustalenia racjonalnych wytycznych środowiskowych w muzeach. Stworzenie trójwymiarowego modelu fizycznego obrazu wymaga określenia topologii spękań w wybranych obrazach.



Celem prezentacji jest przedstawienie możliwości skanera mikroskopowego firmy HIROX w dostarczeniu informacji o charakterystyce krakelury. Pierwszym przebadanym obrazem jest obraz *Matka Boska z Dzieciątkiem* nieznanego autora (XV wiek) ze zbiorów Bazyliki Mariackiej wykonany w technice tempery jajowej. W trakcie skanu zarejestrowano ponad 40 000 obrazów o łącznej pojemności 200 Gb, które następnie poddano przetwarzaniu w celu umożliwienia analizy obrazu w szerokim zakresie powiększeń. Wstępna analiza pozwoliła wyróżnić zasadniczo izotropową siatkę spękań warstwy tempery jajowej i całkowicie zorientowaną w poprzek włókien drewna siatkę spękań warstwy gruntu. Dodatkowo określono sekwencję powstawania spękań – w pierwszej kolejności powstały spękania warstwy farby temperowej a dopiero potem nastąpił rozwój spękań warstwy gruntu.

Długofalowym celem prowadzonych badań jest stworzenie tanich i dostępnych narzędzi wspierających autentykację obrazów.

Wynik prac jest dostępny poprzez serwer pod adresem <http://hirox.ikifp.edu.pl:59616/>.



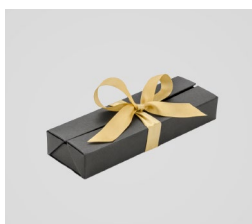
AGENCJA
REKLAMOWA
MALAMUT

arMalamut.pl

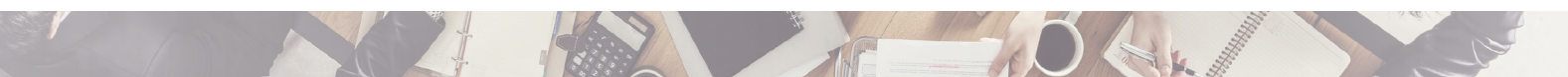


Organizujesz spotkania naukowe?
Zamów pakiety reklamowe!

szczegóły na stronie www.arMalamut.pl

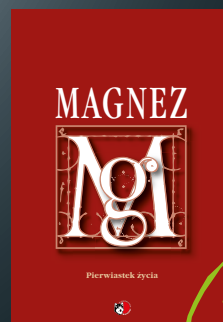
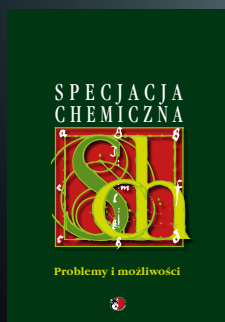
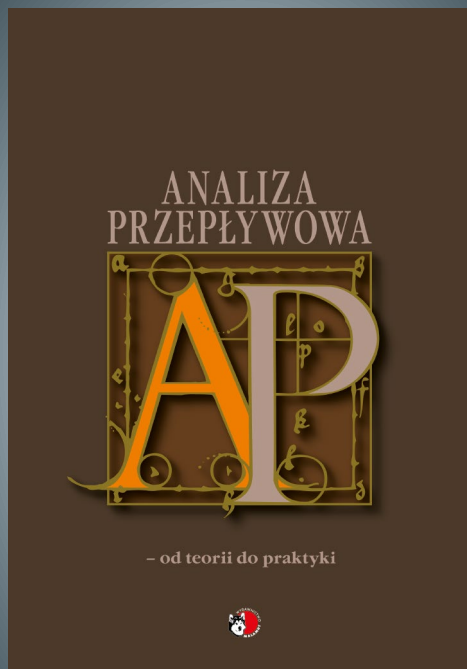
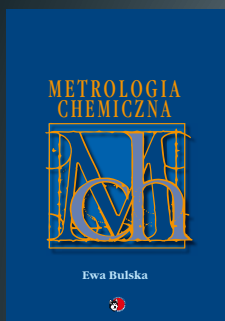
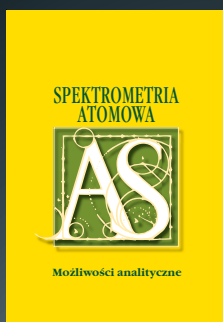
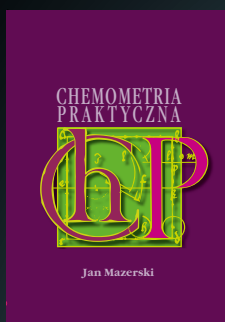


▼ info@arMalamut.pl ▼ tel. +48 606 330 955 ▼



BIBLIOTEKA ANALITYKA

chemia w dobrym wydaniu



www.malamut.pl

KSIĄŻKI
w sklepie
internetowym
www.malamut.pl
DOSTĘPNE