

**XXII konferencja
Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków**

KOMITET ORGANIZACYJNY:



Wydział Chemii UW



KOMITET NAUKOWY:

dr hab. Barbara Wagner, prof. UW

prof. dr hab. Ewa Bulska

prof. dr hab. Piotr Targowski

KOMITET ORGANIZACYJNY:

dr Aleksandra Towarek, sekretarz AChwOZ'XII

dr Piotr Bieńkowski

dr Anna Mistewicz

AChwOZ'23

Spotkanie chemików

analityków z historykami oraz

konserwatorami dzieł sztuki

są organizowane od dwudziestu

dwóch lat i jesteśmy

przekonani, że jest to

niezmiernie ważny element

budowania interdyscyplinarnej

współpracy.

Organizatorzy

PROGRAM KONFERENCJI

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków AChw0Z'23

WARSZTATY

Miejsce: Muzeum Narodowe w Warszawie,
Pracownia Badań i Ochrony Muzealiów,
Al. Jerozolimskie 59, Warszawa

Warsztaty pt.: poświęcone będą wykorzystaniu dedykowanych narzędzi informatycznych do badań metaloznawczych.
Prowadzenie: *Christian Degrigny*

środa, 29. XI

9:00–12:30 – Prezentacja narzędzia MiCorr

12:30–14:00 – Przerwa na lunch

14:00–17:30 – Prezentacja narzędzia DiscoveryMat

czwartek, 30. XI

9:00–12:00 – Prezentacja narzędzia PLECO

KONFERENCJA

Miejsce obrad: Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych
ul. Żwirki Wigury 101, Warszawa

czwartek, 30. XI

od 14:00 – Rejestracja

15:30–15:45 – Otwarcie konferencji: Barbara Wagner

15:45–16:30 – Christian Degrigny: *Development of analysis tools to help diagnose heritage metals or acquisition of new skills to encourage interdisciplinarity between conservation professionals*

16:30–17:15 – Aldona Garbacz-Klempka:
Archeometalurgia, metale interdyscyplinarnie

od 17:20 – Spotkanie uczestników konferencji przy lampce wina

piątek 1. XII

Sesja I

9:00–9:05 – Rozpoczęcie drugiego dnia konferencji

9:05–9:25 – Małgorzata Walczak, Edyta Bernady:
Śląskie szkła barokowe z kolekcji polskich

9:25–9:45 – Piotr Romiński, Henryk Stoksik:
Konserwacja i problematyka rekonstrukcji mas i szkliv ceramicznych na przykładzie wybranych obiektów zabytkowych.

9:45–10:05 – Katarzyna Lech: *Karmazynowy, szkarłatny, pąsowy, rudy, ceglasty, purpurowy... czyli chemiczny rodowód czerwieni*

10:05–10:25 – Zuzanna Borek, Jarostaw Adamowicz, Maria Goryl, Michał Płotek, Łucja Rodzik-Czatka, Wiesław Łasocha, Piotr Targowski:
Zagadnienia badawcze dotyczące elementów dawnego ikonostasu z cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej

10:25–10:45 – Klaudia Kaniewska, Elżbieta Pilecka-Pietrusińska, Marcin Karbarz:
Nanokompozytowy organożel – skuteczny materiał do usuwania dublażowych mas woskowo-żywicznych

10:45–11:05 – Anna Litwin, Maria Goryl, Łucja Rodzik-Czatka, Michał Płotek, Anna Sękowska: *Badania i konserwacja obrazu Włodzimierza Tetmajera „Scena rodzajowa na wsi” z 1889 r. z Muzeum Śląskiego w Katowicach. Ustalenie palety malarskiej artysty oraz usuwanie masy emulsyjnej z odwrocia obrazu przy użyciu nanokompozytowego organożelu pNIPA-LAP*

11:05–11:25 – Przerwa na kawę i sesja plakatowa

Sesja II

11:25–11:40 – Michele Gironda: *Nowe możliwości wykonywania analiz spektrofotometrycznych w zakresie podczerwieni: Bruker IRIS*

11:40–11:55 – Maria Goryl: *Zastosowanie makroskanera fluorescencji rentgenowskiej do obrazowania rozmieszczenia pierwiastków będących domieszkami do pigmentów naturalnych.*

11:55–12:10 – Beata Miazga: *Nie tylko przy stole. Badania technologiczno-funkcjonalne noży żelaznych i stalowych*

12:10–12:25 – Tomasz Sawoszczuk, Julio Cesar Torres Elguera: *ODOTHEKA – wyłapywanie, rekonstrukcja i konserwacja zapachów obiektów zabytkowych*

12:25–12:40 – Mariusz Błoński, Barbara Łydzba-Kopczyńska:
Czy tylko znad Bałtyku? Badanie pochodzenia bursztynu z terenu ziem Polski w pradziejach i we wczesnym średniowieczu.

12:40–13:00 – Piotr Targowski: *Rezultaty ósmego naboru wniosków o dostęp do infrastruktury Polskiego Konsorcjum dla Badań nad Dziedzictwem Kulturowym.*

13:00–14:15 – lunch i sesja plakatowa

Sesja III

14:15–14:35 — Łukasz Bratasz, Roman Kozłowski, Sergii Antropov:
Trójwymiarowa higro- mechaniczna symulacja obrazu na desce z rozwiniętą siatką spękań

14:35–14:50 — Sonia Bujok, Alexandra Bridarolli, Michał Łukomski, Łukasz Bratasz: **Wpływ szybkich i wolnych zmian wilgotności względnej na obiekty wrażliwe**

14:50–15:05 — Wiktor Radziejowski, Joanna Sobczyk:
Szum informacji analitycznych — postaw właściwe pytania

15:05–15:20 — Monika A. Koperska, Jacek Bagniak, Dominika Pawcenis, Julio Cesar Torres Elguera, Kaja Spilarewicz-Stanek, Alicja Rafalska-Łasocha, Justyna Syguła-Cholewińska, Tomasz Sawoszczuk, Joanna Profic-Paczkowska:
Timeless, wirtualne muzeum zaginionych wynalazków

15:20–15:35 — Anna Grzechnik, Chiara Mazzocchi, Mirosław Wachowiak:
Wstępne rozpoznanie technologiczne i propozycja nieinwazyjnych badań modlitewnika Marii Stuart

do 16:00 — dyskusja końcowa i zamknięcie konferencji

Słowo wstępne

Szanowni Państwo,

Rok minął zupełnie nie wiadomo kiedy... Rok odmierzany spotkaniami z Państwem, podczas których przez dwa dni skupiamy się na prezentowaniu wyników badań nad zabytkami. W tym roku dodatkowo zaprosiliśmy Państwa do udziału w warsztatach poświęconych wykorzystaniu dedykowanych narzędzi informatycznych do badań metaloznawczych. Wydarzenie, nazwane „*Presentation of the three ENDLESS Metal tools*”, poprowadził w Pracowni Badań i Ochrony Muzealiów Muzeum Narodowego w Warszawie profesor Christian Degrigny. Dzięki warsztatom czas poświęcony na nasze spotkanie uległ znacznemu wydłużeniu i mam nadzieję, że dostarczy Państwu wielu nowych wrażeń i nowych znajomości.

Tradycyjnie, pierwszego dnia konferencji, w Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego spotkamy się najpierw z zaproszonymi gośćmi. Profesor Christian Degrigny (Haute Ecole Arc Conservation-restauration, Neuchatel, Szwajcaria) wygłosi dla nas wykład pt. „*Development of analysis tools to help diagnose heritage metals or acquisition of new skills to encourage interdisciplinarity between conservation professionals*”. Wykład pozwoli na podsumowanie prezentacji warsztatowych i opisanie kierunku, w jakim według Profesora Christiana Degrigny rozwijają się obecnie badania metaloznawcze.

Kolejne wystąpienie, wykład pt. „*Archeometalurgia, metale interdyscyplinarnie*” zaprezentuje profesor Aldona Garbacz-Klempka (Wydział Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie) podkreślając ogromne znaczenie eksperymentalnego odtwarzania dawnych stopów i technologii. Nowoczesne podejście do archeometalurgii pozwala, na podstawie zaplanowanych szczegółowo doświadczeń, gromadzić cenne dane bez uszkodzenia materiału oryginalnego.

Podczas drugiego dnia konferencji będą Państwo mieli okazję wysłuchać wielu interesujących wykładów, planowana jest także sesja plakatowa. Mam nadzieję, że zarówno wykłady, jak i prezentacje plakatowe dostarczą Państwu wielu pretekstów do podjęcia rozmów, a może również staną się załącznikiem nowych wspólnych projektów badawczych. Na pewno ważnym wydarzeniem tego drugiego dnia będzie również ogłoszenie wyników tegorocznego konkursu wniosków o dostęp do infrastruktury badawczej MOLAB/FIXLAB PL Konsorcjum E-RIHS. pl (<http://www.e-rihs.pl/>).

Serdecznie zapraszam Państwa do zapoznania się ze streszczeniami wszystkich nadstanych wystąpień, które zostaną zaprezentowane podczas konferencji Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków, AChwOZ'XXIII. Życzę Państwu interesującego spotkania i zapraszam do dyskusji po wysłuchaniu wspianych prelegentów, którzy w tym roku zgłosili swoje wystąpienia.

Barbara Wagner

Development of analysis tools to help diagnose heritage metals or acquisition of new skills to encourage interdisciplinarity between conservation professionals

Christian Degrigny

Haute Ecole Arc Conservation-restauration, Neuchâtel, Switzerland
christian.degrigny@he-arc.ch

Conservators-restorers are very dependent on conservation scientists and experts to analyse the objects they have to conserve. This often leads to delays in interventions. To avoid this, these analyses must be planned meticulously and well in advance. If this is not the case, the validity of the analyses may be questioned, which is a problem if the interventions are based precisely on the results of the analyses.

It therefore seems essential to provide conservators-restorers with analytical tools so that they can carry out some of the analytical work themselves on their artworks. The preliminary expertise acquired may be considered sufficient in many cases. If this is not the case, more in-depth investigation will be carried out to supplement the existing information, according to a timetable that will not jeopardise the intervention deadlines.

The conservation department at the Haute Ecole Arc in Neuchâtel not only trains future conservators-restorers, it also has a research unit devoted to applied sciences in which some of these analytical tools designed to meet the needs of conservators-restorers have been developed. They are portable, low-cost and easily accessible. Three of them form a toolbox for better diagnosis of metal artefacts. Once trained, users can interrogate existing databases. They can also contribute to increasing their robustness as part of a participative approach.

While all professionals recognise the value of the approach, its implementation and long-term development are laborious. The COST Innovators Grant [CIG] ENDLESS Metal [2022-2023] project [<https://endlessmetal.portasap.eu>], which followed on from the COST PortASAP Action, aimed to disseminate the above-mentioned toolbox widely through training sessions, workshops and short-term scientific missions.

Although the project has achieved its objectives, it is clear that only a few professionals are prepared to contribute to this participatory project. What are the reasons for this mixed success? The needs have clearly been met, the conservation professionals who have been introduced to the toolbox are enthusiastic and the interdisciplinary approach that was sought has been well demonstrated. Is it that, beyond the words (participatory approach, interdisciplinarity), the conservation-restoration community is actually finding it very difficult to work towards a common cause?

Archeometalurgia, metale interdyscyplinarnie

Aldona Garbacz-Klempka

Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
agarbacz@agh.edu.pl

Archeometalurgia jest nauką interdyscyplinarną, łączącą wiedzę z zakresu archeologii i metalurgii, ale także inżynierii materiałowej, geologii, chemii. Wynika to ze specyfiki i zróżnicowania zabytków archeologicznych, które dla dziejów najdawniejszej metalurgii i technik wytwórczych są jedynym źródłem wiedzy. Analizom poddawane są obiekty powiązane wspólnym procesem produkcyjnym, a wykonane z różnych surowców takich jak metal, glina, czy kamień. Badania zabytków archeologicznych dotyczą nie tylko kształtu i roli przedmiotu w czasie jego funkcjonowania, ale także jego właściwości fizykochemicznych i związanych z tym zagadnień surowcowych i technologicznych. Ze względu na ograniczony zakres badań nieniszczących w archeometalurgii konieczne jest ciągłe poszukiwanie nowych, alternatywnych metod analitycznych, eksperymentalnych i modelowych.

Celem prowadzonych badań jest identyfikacja i interpretacja praktyk i strategii obróbki metali z zastosowaniem badań nieniszczących. Badane obiekty są charakteryzowane pod względem ich zaprojektowania i wykonania, a także uzyskanej jakości powierzchni, składu chemicznego i struktury. Wybrane metody badań zabytków obejmują: obserwacje makro- i mikroskopowe z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej [OM] i skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM], analizy składu chemicznego przy udziale metod spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii [EDS] i fluorescencji rentgenowskiej [ED-XRF], analizy strukturalne w oparciu o mikrotomografię komputerową [μ CT]. Dodatkowe dane o stopach pozyskuje się poprzez analizę termodynamiczną przeprowadzoną w oparciu o metodę modelowania CALPHAD.

W proponowanej metodyce istotne znaczenie ma eksperyment odtwarzania dawnych stopów i technologii prowadzący do uzyskania dużej ilości nowych danych bez uszkodzenia materiału oryginalnego. Pozwala to na ocenę struktury i właściwości stopów dawnych, a także dokonania charakterystyki krystalizacji bez ingerencji w substancję zabytkową, a więc w sposób nieniszczący, poprzez ich eksperymentalne odtworzenie i analizę zarówno teoretyczną jak i eksperymentalną modeli tych stopów.

Dawne technologie wytwórcze można też analizować w oparciu o nowoczesne metody modelowania i metody symulacji komputerowej. Symulacje pozwalają m.in. pokazać sposób wypełniania wnęki formy ciekłym metalem, przeanalizować rozkład temperatury w formie podczas zalewania i krystalizacji oraz wskazać miejsca występowania wad powierzchniowych i wewnętrznych. W ten sposób pozwalają nie tylko zwizualizować, ale również ocenić poziom zaawansowania dawnych technologii.

W tym aspekcie celem badań rozwijanych na Akademii Górniczo-Hutniczej jest również najszersze wykorzystanie, różnorodnych dostępnych w inżynierii materiałowej metod badawczych do przeprowadzenia szerokopłaszczyznowej analizy wyrobów w kontekście technologii ich wykonania. Prace opierają się na metodach instrumentalnych, uzupełnionych metodami wspomaganiami komputerowego procesów inżynierskich i teoretycznymi metodami modelowania termodynamicznego. Wraz z badaniami eksperymentalnymi

w znacznym stopniu poszerza to dotychczasowy warsztat metod i technik analiz archeometalurgicznych.

Wielowymiarowa współpraca z jednostkami naukowymi i muzeami umożliwiła powołanie w 2013 roku Centrum Badań Nawarstwien Historycznych jako interdyscyplinarnej jednostki międzywydziałowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Głównym celem CBNH jest wykorzystanie doświadczeń, potencjału naukowego i aparatury badawczej Akademii Górniczo-Hutniczej dla rozwoju wszechstronnej współpracy w zakresie dydaktyki i analiz naukowych służących badaniom, konserwacji i ochronie dziedzictwa archeologicznego, kulturowego i przemysłowego.

W 2016 roku Centrum Badań Nawarstwien Historycznych AGH stało się częścią konsorcjum polskich jednostek badawczych dysponujących infrastrukturą i doświadczeniem w naukowej współpracy interdyscyplinarnej w dziedzinie badań fizyko-chemicznych zabytków i obszarów dziedzictwa kulturowego pod nazwą ERIHS PL [European Research Infrastructure for Heritage Science]. Cechą charakterystyczną zespołów badawczych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, reprezentowanej przez Centrum Badań Nawarstwien Historycznych jest interdyscyplinarność i komplementarność metod badawczych służących rozwiązywaniu problemów z zakresu inżynierii materiałowej i technologii produkcji wyrobów metalowych, ale także kamiennych, ceramicznych i szklanych. W działalności Centrum dla badań obiektów zabytkowych wykorzystywana jest metodologia nauk: inżynierii materiałowej, geologii, geochemii, geofizyki, górnictwa, metalurgii, odlewnictwa, przeróbki plastycznej, ceramiki i in. Do jednostek współpracujących należą Wydział Odlewnictwa, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Wydział Metali Nieżelaznych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki oraz Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej i Wydział Zarządzania, które dysponują szerokim spektrum metod obrazowania i metod analitycznych w stacjonarnych i mobilnych laboratoriach AGH.

Śląskie szkła barokowe z kolekcji polskich

Małgorzata Walczak*, Edyta Bernady

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

*mwalczak@asp.krakow.pl

Barokowe szkło śląskie jest jedną z najbardziej rozpoznawalnych grup zabytków rzemiosła artystycznego dla regionu śląskiego. Zespół barokowych, zdobionych dekoracją szlifowaną i rytowaną szkielec śląskich w muzeach polskich oraz kolekcjach prywatnych właścicieli jest unikatowym zbiorem najwyższej klasy. Uwidocznia ogromne znaczenie hutnictwa szkła oraz produkcji zdobionych naczyń dla regionu Śląska i obszarów ościennych, w tym Rzeczypospolitej, w 2 poł. XVII i w XVIII stulecia, wskazuje na rozległość zasięgu eksportu tych luksusowych przedmiotów.

W ramach wystąpienia zaprezentowane zostaną wyniki pięcioletnich, interdyscyplinarnych badań około 200 obiektów, zrealizowanych w ramach projektu Narodowego Programu Rozwoju Humanistyki. W szczególności, przedstawione zostaną możliwości i ograniczenia nieniszczących technik analitycznych jak spektrometria fluorescencji rentgenowskiej, mikroskopia optyczna, czy optyczna koherentna tomografia dla określenia składu szkła, obrazowania oraz rozpoznania stanu zachowania tych cennych obiektów.



Śląskie szkło barokowe. Obiekty z kolekcji prywatnej. Fot. Paweł Gąsior

Badania finansowane w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Narodowy Program Rozwoju Humanistyki” w latach 2018-2023, nr projektu: 11H 18 0332 86, pn. „Śląskie szkło barokowe. Nowe ujęcie zagadnień artystycznych, technologicznych i konserwatorskich.”. Kwota finansowania 1 231 982 zł.

Konserwacja i problematyka rekonstrukcji mas i szkliv ceramicznych na przykładzie wybranych obiektów zabytkowych

Piotr Romiński, Henryk Stoksik

Katedra Konserwacji i Restauracji Ceramiki i Szkła, Wydział Ceramiki i Szkła,
Akademii Sztuk Pięknych, Wrocław

p.rominski@asp.wroc.pl

hst@asp.wroc.pl

Wwielu przypadkach istnieje możliwość rekonstrukcji ceramicznych obiektów zabytkowych w taki sposób by w jak najmniejszy sposób ingerować w tkanę oryginału, jednocześnie przywracając obiektowi walory estetyczne i użytkowe. Problematykę uzupełniania mas i szkliv ceramicznych przedstawiono na wybranych obiektach zabytkowych.

Pierwszy przykład to konserwacja i restauracja późnośredniowiecznego ceramicznego szklwionego naczynia ceramicznego ze Starego Miasta w Raciborzu [XIV w.] wraz z rekonstrukcją brakującego ucha w kopii obiektu wykonanego poprzez zdjęcie formy silikonowej z oryginału. Następnie wykonano model i formę gipsową oraz kopię z masy ceramicznej. Gotowy wyrób poszklwiono i wypalono w piecu elektrycznym.

Przykład drugi to konserwacja i restauracja kafla piecowych ze Starego Miasta w Nysie [XIV-XV w.]. Przeprowadzono zabiegi konserwatorskie i restauratorskie na obiektach (piecowy kafel garnkowy szklwiony i nieszklwiony). Dokonano rekonstrukcji w masie garncarskiej przeprowadzonej na kole garncarskim. Następnie obiekty wypalono w piecu ceramicznym. Odtworzono szklwio ceramiczne jednego z kafla garnkowych.

Trzecim przykładem jest rekonstrukcja szklwionych ceramicznych detali architektonicznych z Katedry pw. św. Jana Chrzciciela w Kamieniu Pomorskim [XIX w.]. W oparciu o oryginalne architektoniczne elementy ceramiczne metodą badawczą opracowano skład masy i szkliv użytych w oryginałach. Wykonano modele i wykrojniki do formowania kształtek. Następnie wykonano z masy ceramicznej kształtki. Całość została poszklwiona i wypalana w piecu elektrycznym.

Ostatnim przykładem jest rekonstrukcja płytek ceramicznych pochodzących z Pałacu Herbsta w Łodzi [XIX-XX w.] wraz z otwarciem brakującej kalkomanii. Mając do dyspozycji oryginały płytek ceramicznych wykonano odpowiednie badania i odtworzono masę lejną i szklwio ceramiczne. Wykonano szereg prób, co pozwoliło odtworzyć kolorystykę szkliv. Metodą odlewania w formach gipsowych wykonano rekonstrukcję brakujących płytek ceramicznych. Całość poszklwiono i wypalono w piecu elektrycznym.

Przeprowadzanie specjalistycznych badań i analiz fizykochemicznych jest niezbędne w procesie poznawczym konserwowanego obiektu. Proces ten umożliwia bliższe poznanie struktury, właściwości fizykochemiczne tworzywa i lepsze postawienie diagnozy. Każdorazowo należy opracować doświadczalnie kolorystykę danej masy ceramicznej, zakres temperatur wypału. Sprawdzić skurcz całkowity oraz nasiąkliwość wodną masy ceramicznej. Posiadając taką wiedzę, dopiero można przystąpić do opracowania modeli i form roboczych.

Posiadając odpowiednią wiedzę z zakresu technik i technologii ceramicznych, można rekonstruować skomplikowane założenia architektoniczne, jak i pojedyncze obiekty. Przy tego typu pracach konserwatorskich w celu wykonania rekonstrukcji obiektów na odpowiednim poziomie technologicznym i artystycznym jest niezbędna ścisła współpraca z osobami posiadającymi fachową wiedzę z zakresu rekonstrukcji technik ceramicznych.

Karmazynowy, szkarłatny, pąsowy, rudny, ceglasty, purpurowy... czyli chemiczny rodowód czerwieni

Katarzyna Lech

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
katarzyna.lech@pw.edu.pl

Barwa – jako dopełnienie kształtu – jest najistotniejszym składnikiem wrażeń wzrokowych. Kolor czerwony to jeden z trzech podstawowych kolorów budujących nasz świat, jeden z pierwszych (obok czerni i bieli) stosowanych przez człowieka oraz jedyny mający tak wiele sprzecznych znaczeń i skojarzeń.

Czerwień pozyskiwana z roślin i zwierząt była stosowana w starożytnych Chinach i Egipcie. Fenicja słynęła z wyrobu wspaniałych tkanin farbowanych finicyną, czyli purpurą tyryjską otrzymaną z wydzieliny mięczaków. Podania niosą, że marzaną barwioną była tkanina, którą wyłożył Arka Przymierza. W przepychu jej czerwieni tonęły dwory kalifów Bagdadu, sułtanatu otomańskiego i gwardii janczarów. Kolor ten przynależał królom, dworom, rycerzom i duchowieństwu, symbolizując wysoki status i bogactwo. Od nazwy czerwca polskiego nazwę wzięty nie tylko miesiąc i roślina (czerwiec trwały), ale też prawdopodobnie liczne miejscowości, a nawet regiony. I choć w początkowym okresie dynastii Jagiellonów jego produkcja w Polsce wynosiła około 190 ton rocznie, to u progu ery renesansu do barwienia na czerwono stosowano w Europie też orselkę i krokosz, a z Azji importowano niewielkie ilości drzewa czerwonego i sandałowego oraz czerwien z szelaku. Po odkryciu Ameryki gama czerwonych barwników została dodatkowo wzbogacona o koszenilę, pernambuko i drzewo meksykańskie, by wszystkie one w drugiej połowie XIX w. zostały zastąpione przez barwniki syntetyczne.

Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych do identyfikacji barwników w obiektach zabytkowych pozwala na poznanie charakteru obiektu oraz technologii jego produkcji, określenie jego wieku, pochodzenia czy autentyczności, a także na ustalenie zakresu prac konserwatorskich. Dlatego wybierając odpowiednią technikę instrumentalną musimy uwzględnić nie tylko specyfikę i formę badanego obiektu, ale także jego złożoną kompozycję chemiczną i naturę potencjalnych komponentów. Wyzwaniem jest prawidłowa identyfikacja wszystkich związków barwiących w przypadku stosowania mieszaniny preparatów, jak również rozróżnienie barwników o zbliżonym składzie. Sprostac temu mogą techniki chromatograficzne łączone z czuymi i selektywnymi technikami detekcji, które to, mimo że należą do technik niszczących, dostarczają znacznie więcej informacji na temat kompozycji związków barwiących przy bardzo niewielkiej ilości materiału niezbędnej do badania (nawet poniżej mg). Najczęściej stosowana jest wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), która pozwala rozdzielić różnorodną gamę związków barwiących charakteryzujących się szerokim zakresem hydrofobowości, połączona z detekcją spektrofotometryczną (UV-Vis) lub z detekcją spektrometrii mas (MS) z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI), jednak najlepsze efekty daje połączenie obu tych technik detekcji. Detekcja UV-Vis umożliwia obserwację rozdzielonych związków w zakresie nadfioletu oraz światła widzialnego (co jest szczególnie zasadne w przypadku badania związków barwnych), a także może dostarczać dodatkowych informacji analitycznych w oparciu o wartości maksimów absorpcji. Technika spektrometrii mas, zwłaszcza w wariacie tandemowym (MS/MS), nie tylko pozwala na bezwzorcową identyfikację szerokiego wachlarza związków o różnych masach cząsteczkowych

wych i polarności, ale także stanowi narzędzie umożliwiające tworzenie metod analitycznych ukierunkowanych na detekcję wcześniej zdefiniowanych związków (tzw. metod celowanych), tym samym znacząco podnosząc czułość całego układu względem tych substancji. Połączenie HPLC-UV-Vis-ESI MS/MS pozwala poznać naturę czerwonych barwników naturalnych stosowanych na przestrzeni wieków do barwienia tkanin na całym świecie (od Dalekiego Wschodu po Amerykę Południową).

Zagadnienia badawcze dotyczące elementów dawnego ikonostasu z cerkwi pw. Św. Sawy w Woli Korzenieckiej

Zuzanna Borek¹, Jarosław Adamowicz¹, Maria Goryl^{1*}, Michał Płotek¹, Łucja Rodzik-Czatka¹, Wiesław Łasocho², Piotr Targowski³

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

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

³ Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

*mgoryl@asp.krakow.pl

W kolekcji Muzeum Narodowego Ziemi Przemyskiej w Przemyślu znajdują się najcenniejsze i najstarsze zachowane elementy ikonostasu z nieistniejącej cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej: XVII-wieczne carskie wrota z medalionami *Zwiastowania* i *Czterech Ewangelistów*, ościeża z postaciami św. Jana Złotoustego i św. Bazylego Wielkiego, podłuczce z wizerunkiem *Matki Boskiej Znamienije* w otoczeniu aniołów oraz krucyfiks z przedstawieniem *Ukrzyżowania*. Szczątkowe informacje o tych ikonach, a zarazem ich wysoka klasa artystyczna przyczyniły się do postawienia fundamentalnych pytań – czy zespół ten pierwotnie przeznaczony był do cerkwi w Woli Korzenieckiej? Czy wszystkie jego elementy powstały w tym samym okresie historii? A w końcu, czy można je przypisać jednemu warsztatowi artystycznemu?

Prowadzone prace miały charakter interdyscyplinarny. Materiały archiwalne, analiza ikonografii oraz liczne analogie pozwoliły na uporządkowanie historii i ustalenie proveniencji ikon. Kompleksowe badania fizyko-chemiczne umożliwiły określenie techniki i technologii obiektów. Nie tylko poszerzyły zakres wiedzy o XVII-wiecznym warsztacie, w którym wykonano ikony, ale także stworzyły możliwość analizy porównawczej. Interpretacja wyników pozwoliła na weryfikację spójności technologicznej elementów ikonostasu.

Badania z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej (XRF i MA-XRF) dostarczyły informacji o pierwiastkach występujących w warstwach technologicznych obiektów. Ponadto dzięki zastosowaniu promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM-EDS) ustalono budowę stratygraficzną ikon i dokładniej zidentyfikowano skład poszczególnych warstw. Pigmenty zinterpretowano, uwzględniając kilka technik badawczych, m.in. metodę rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD). Spektroskopia w podczerwieni Fouriera (FT-IR) umożliwiła rozpoznanie zastosowanych spoiw. Badanie z wykorzystaniem optycznej koherencyjnej tomografii (OCT) dostarczyło dodatkowych informacji

o warstwie malarskiej medalionów carskich wrót. Analizy z zakresu historii sztuki, fizyki i chemii wspólnie umożliwiły zakwalifikowanie czterech z pięciu badanych dzieł do jednego warsztatu artystycznego.

Prace konserwatorskie wymagały wyboru spójnej koncepcji dla całego zespołu. Zostały zwieńczone połączeniem carskich wrót, ościeży i podtacza w jedną, architektoniczną konstrukcję, co w przeszłości umożliwiło ich ekspozycję w przestrzeni muzealnej, tak jak kiedyś, gdy wspólnie funkcjonowały w ikonostasie w cerkwi św. Sawy w Woli Korzenieckiej.

Projekt badawczy i prace konserwatorskie zostały zrealizowane w ramach pracy magisterskiej Zuzanny Borek pt. „Zagadnienia badawcze dotyczące elementów dawnego ikonostasu z cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej” pod kierunkiem dr. hab. Jarosława Adamowicza, prof. ASP w Pracowni Konserwacji i Restauracji Malowideł na Drewnie na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie.



Obiekty złożone w całość [a], ościeża [b] z dawnego ikonostasu nieistniejącej cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej, 1. połowa XVII wieku. Stan po konserwacji. Fot. Paweł Gąsior, 2023 r.

Nanokompozytowy organożel – skuteczny materiał do usuwania dublażowych mas woskowo-żywicznych

Klaudia Kaniewska¹, Elżbieta Pilecka-Pietrusińska², Marcin Karbarz¹

¹ Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa,

² Muzeum Narodowe w Warszawie

* kkaniewska@chem.uw.edu.pl

Dublowanie obrazu, czyli podklejanie drugiego płótna na tył dzieła, zostało wynalezione przez holenderskich konserwatorów w połowie XIX wieku i szeroko rozpowszechnione w XIX wieku. Metoda ta, znana jako holenderska, miała na celu wzmocnienie obrazu oraz ochronę przed negatywnym wpływem czynników zewnętrznych, dzięki m.in. hydrofobowym i antyseptycznym właściwościom masy woskowo-żywicznej, używanej jako lepiszcze. Badania z lat 70 ubiegłego stulecia wykazały, że ta technika ma niekorzystny wpływ na stan obrazów. Po nałożeniu masy woskowo-żywicznej, która często przenika przez wszystkie warstwy obrazu, zachodzi zmiana kolorów obrazu, zwiększa się wrażliwość warstw farby na rozpuszczalniki i ciepło, a zakwaszenie osłabia włókna celulozy. Ze względu na opisane negatywne skutki ogłoszono moratorium na stosowanie tej techniki.

Istnieje potrzeba ponownego odrestaurowania wielu obrazów zakonserwowanych metodą holenderską. Jednakże, ze względu na hydrofobowy charakter mas woskowo-żywicznych, ich usunięcie jest bardzo problematyczne. Obecnie stosowane metody mechaniczno-fizyczne i chemiczne posiadają szereg wad, do których można zaliczyć: niezadawalający stopień usunięcia masy, podstawianie resztek matryc w płótnie, uszkodzenia mechaniczne, czasochłonność i szkodliwość oparów stosowanych rozpuszczalników, ponieważ zwykle wykorzystuje się toksyczne i kancerogenne rozpuszczalniki.

W celu wyeliminowania wspomnianych wad opracowano nowy nanokompozytowy organożel. Materiał ten zawiera mieszkankę wyselekcjonowanych rozpuszczalników i charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Główne zalety prezentowanego materiału żelowego obejmują znaczne zmniejszenie szkodliwości i toksyczności procesu usuwania masy dublażowej w porównaniu z klasycznymi metodami rozpuszczalnikowymi, bezpieczeństwo dla czyszczonego płótna i malatury, efektywne usuwanie masy dublażowej z odwrócia obrazu oraz ze splotów włókien, co skutkuje znacznym skróceniem czasu oczyszczania. Dodatkowo, transparentność materiału żelowego umożliwi wizualną kontrolę odwrócia w trakcie procesu oczyszczania, który nie wymaga stosowania wysokiej temperatury ani próżni, a sam materiał żelowy nadaje się do wielokrotnego stosowania.

Przykład działania nanokompozytowego organożelu na obraz olejny z początków XX w.



Badania i konserwacja obrazu Włodzimierza Tetmajera „Scena rodzajowa na wsi” z 1889 r. z Muzeum Śląskiego w Katowicach. Ustalenie palety malarskiej artysty oraz usuwanie masy emulsyjnej z odwrocia obrazu przy użyciu nanokompozytowego organożelu pNIPA-LAP

Anna Litwin, Maria Goryl¹, Łucja Rodzik-Czatka, Michał Płotek, Anna Sękowska

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

Tematem niniejszego opracowania jest próba rozpoznania warsztatu malarskiego Włodzimierza Tetmajera w oparciu o analizę stylistyczną, rozpoznanie techniki i technologii oraz przeprowadzone badania fizykochemiczne wybranych dzieł artysty.

Wymienione analizy wykonane zostały w ramach pracy magisterskiej Anny Litwin zrealizowanej pod kierunkiem dr hab. Anny Sękowskiej, prof. ASP na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie. W ramach niej przeprowadzono pełną konserwację obrazu o tytule „Scena rodzajowa na wsi” z 1889 r. z Muzeum Śląskiego w Katowicach oraz jego szczegółowe badania fizykochemiczne [P-XRF, MA-XRF, RTG, SEM-EDX, FTIR]. Ten sygnowany i datowany obraz okazał się być znaczącym dziełem Tetmajera, powstałym pod wpływem Aleksandra Gierymskiego i nosić pierwotnie tytuł „Z nad Wisły”. Dzięki badaniom możliwe było odczytanie sposobu pracy artysty i określenie użytych przez niego pigmentów oraz zidentyfikowanie rodzaju występujących w nim spoiw. W ramach pracy badaniom poddano także siedem innych obrazów Tetmajera z Muzeum Krakowa. Przeprowadzone analizy potwierdziły wykorzystywanie przez artystę konkretnych pigmentów, a w jego pracach ujawniły się ciekawe zmiany autorskie w kompozycjach malarskich.

Problem konserwatorski stanowiło występowanie w katowickim obrazie jednocześnie masy emulsyjnej na odwrocie i miseczkowatych odspojeń warstwy malarskiej na licu oraz jej przelamań i ubytków. Prace udało się przeprowadzić dzięki zastosowaniu organożelu pNIPA-LAP z dedykowaną mu mieszaniną czyszcząca¹. Metoda ta pozwoliła oczyścić odwrocie obrazu bez inwazyjnych działań mechanicznych, mogących przyczynić się do utracenia odspojonych fragmentów warstwy malarskiej. Finalnie udało się przeprowadzić kolejne kluczowe prace konserwatorskie dla uratowania obrazu.

¹ Produkt wynaleziony przez chemików z Uniwersytetu Warszawskiego we współpracy z Muzeum Narodowym w Warszawie [uzyskał patent międzynarodowy w 2023]. Artykuł twórców: K. Kaniewska, E. Pilecka-Pietrusińska, M. Karbarz, *Nanocomposite Organogel for Art Conservation – A Novel Wax Resin Removal*, „ACS Applied Materials & Interfaces” 2023, t. 15 [wyd. 20], s. 24798-24811, DOI: 10.1021/acsaami.3c00321 [dostęp: 08.07.2023].

Włodzimierz Tetmajer, Scena rodzajowa na wsi, 1889, olej na płótnie, MSK, stan przed konserwacją, światło widziane boczne, fot. Paweł Gąsior, 2022. Lico z widocznymi miseczkowatymi odspojeniami warstwy malarskiej, spękaniem, ubytkami i zabrudzeniami



MA-XRF [Pb α], wyk. Maria Goryl, 2022. Ciemne obszary to ingerencje konserwatorskie na powierzchni warstwy malarskiej [lubytki, kity i retusze]



Stan po konserwacji i restauracji, światło widziane rozproszone, fot. Paweł Gąsior, 2023



Timeless, muzeum zaginionych wynalazców

Monika A. Koperska^{*1,2}, Jacek Bagnik², Dominika Pawcenis³, Julio Cesar Torres Elguera⁴, Kaja Spilarewicz-Stanek³, Alicja Rafalska-Łasocha³, Justyna Syguła-Cholewińska⁴, Tomasz Sawoszczuk⁴, Joanna Profic-Paczkowska³

¹ Stowarzyszenia Rzecznicy Nauki

² Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ASP Kraków

³ Wydział Chemii, UJ, Kraków

⁴ Katedra Mikrobiologii, UEK Kraków.

*mkoperska@gmail.com

Projekt TIMELESS ma na celu zachowanie cennych obiektów znalezionych podczas prac nad dokumentalną serią telewizyjną dla TVP pt. „Geniusze i marzyciele”, która polegała na przybliżeniu historii zapomnianych wynalazców polskich społeczeństwu. Jego pomysł zrodził się on podczas produkcji filmów dokumentalnych – w trakcie szukania dokumentów, notatek, zdjęć, klisz filmowych i memorabiliów pozostałych po tych ikonach polskiej wynalazczości, które znajdują się w dużej mierze w prywatnych zbiorach rodzinnych i mniejszych lokalnych kolekcjach. Wiele z nich stanowi cenne obiekty dziedzictwa kulturowego, które nie są objęte opieką konserwatorską, ani dostępne szerszemu gronu odbiorców.

Praca naukowa dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS/549880/2022/2022 kwota dofinansowania 1 mln zł całkowita wartość projektu 1 mln zł.

Zastosowanie makroskanera fluorescencji rentgenowskiej do obrazowania rozmieszczenia pierwiastków będących domieszkami do pigmentów naturalnych

Maria Goryl

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

W badaniach dzieł sztuki istotnym problemem jest próba określenia proveniencji obiektu. Ustalenie datowania oraz autora, czy warsztatu w jakim dzieło powstało. Stanowi to istotny wkład w rozwój badań nad dziedzictwem kulturowym. Badania na polu historyczno-artystycznym pozwalają na analizy elementów formalnych i stylistycznych przedstawień, wskazując na szereg podobieństw i cech wspólnych, co pozwala wysunąć hipotezę, że dane dzieło powstało w jednym warsztacie artystycznym lub w określony czasie. Bardzo pomocne jest wykonanie badań fizykochemicznych pozwalających potwierdzić historyczno-artystyczne opracowania. Należy jednak pamiętać, że w malarstwie tablicowym na przestrzeni setek lat stosowano pigmenty naturalne o bardzo podobnym składzie, więc samo ustalenie zastosowanej palety pigmentów najczęściej nie pozwala na przyporządkowanie badanego dzieła do określonego warsztatu. Przeprowadzone badania z zastosowaniem makroskanera fluorescencji rentgenowskiej (MAXRF) na wybranych dziełach malarstwa tablicowego z okresu od XV do XVII wieku pokazały, że metoda ta pozwala w niektórych przypadkach pokazać cechy charakterystyczne dla danego warsztatu. Metoda ta umożliwiła wykrycie pierwiastków występujących w niewielkich ilościach jako domieszki w zastosowanych pigmentach. Zaobserwowano zastosowanie pigmentów ziemnych z domieszką cynku oraz azurytu z domieszką baru w obiektach z XV wieku oraz pigmentów ziemnych z domieszką tytanu w obiektach pochodzących z XVII wieku. Cynk, bar oraz tytan powszechnie zaczęto wykorzystywać w pigmentach stosowanych w XIX i XX wieku. Występowanie tych pierwiastków w malarstwie sztalugowym najczęściej wskazuje na przemalowania lub obrazy będące kopią. Należy pamiętać, że metoda MAXRF nie daje możliwości określenia, z której warstwy obiektu pochodzi badany sygnał. Dlatego gdy w badaniu tym zaobserwowano występowanie takich pierwiastków jak tytan, cynk czy bar wykonano dodatkowe badania sem/eds pozwalające określić dokładnie w jakiej warstwie się znajdują i w jakim pigmentzie zostały one zastosowane. Badania te potwierdziły, występowanie cynku i tytanu jako domieszki do użytych pigmentów ziemnych oraz baru w zastosowanym azurycie. Pozwoliło to na potwierdzenie wcześniejszych opracowań historyczno-artystycznych przyporządkowujących badane dzieła do prawdopodobnych warsztatów artystycznych.

Nowe możliwości wykonywania analiz spektrofotometrycznych w zakresie podczerwieni: Bruker IRIS

Michele Gironda
Michele.Gironda@bruker.com



Nie tylko przy stole. Badania technologiczno-funkcjonalne noży żelaznych i stalowych

Beata Miazga
beata.miazga@uwr.edu.pl

Nóż jest jednym z powszechniejszych znalezisk archeologicznych narzędzi wykorzystywanych przez człowieka i towarzyszącym mu od najstarszych epok. Archeolodzy w toku badań pozyskują noże wykonane z surowców kamiennych, stopów miedzi oraz surowców żelaznych. Te ostatnie, mimo że są praktycznie takie same lub bardzo podobne do współczesnych noży, należą do zabytków dość często znajdujących się w kręgu badawczym, a uwaga archeologów nadal koncentruje się na ustaleniach zarówno stylistycznych jak i funkcjonalnych [Michalik 2007, Wieczorek-Kańczura i Szajt 2018, Wołyńska 2021]. Jednak ostateczne ustalenie przeznaczenia danego noża bez jego wnikliwego studium metaloznawczego nie jest w pełni rozstrzygające. Stąd nadal istnieje konieczność realizacji programów badawczych obejmujących nie tylko rozważania surowcowe nad szeroko rozumianym nożownictwem, ale przede wszystkim uwzględniających rozbudowane analizy technologiczne, które powiązane są z ustaleniami funkcjonalnymi. Takie studia wśród bardzo licznych znalezisk noży żelaznych i stalowych były i nadal są prowadzone [np. Piskowski 1958 czy Michalak, Biborski i Stępiński 2012], a uzyskane wyniki studiów mikroskopowych oraz przeprowadzonych analiz fizykochemicznych wprowadzają nowe dane do rozważań archeologicznych. Niniejsze wystąpienie jest pewnego rodzaju podsumowaniem wieloletniego programu badawczego autorki nad głoźniami noży żelaznych i stalowych o średniowiecznej i nowożytnej chronologii. Łącznikiem jest małoinwazyjność stosowanych narzędzi analitycznych [mikroskopia optyczna w tym metalograficzna, spektrometria fluorescencji rentgenowskiej, skaningowa mikroskopia elektronowa sprzężona ze spektrometrem energodispersyjnym, studium mikrotwardości], co jest ważne w przypadku zabytków o możliwym przeznaczeniu ekspozycyjnym. Uwzględnione zostaną także aspekty konserwatorskie, które także znacząco wpływają na uzyskiwane wyniki studiów technologiczno-funkcjonalnych.

Literatura:

- Michalak A., Biborski M., Stępiński J. 2012. Przedmioty metalowe z Nowińca, stan. 2 w świetle analizy archeologicznej i metalograficznej. [w:] B. Gruszka [red.], Nowiniec, stan. 2 – wczesnośredniowieczny gród na pograniczu śląsko-tużyckim w świetle badań interdyscyplinarnych. Zielona Góra, 131-155.
- Michalik P. 2007. Późnośredniowieczne i wczesnonowożytne noże z zamku w Pucku, Warszawa
- Piskowski J. 1958. Metaloznawcze badania zabytków archeologicznych z Wyciąża, Igotomni, Jadownik Mokrych i Piekar. [w:] J. Pazdur [red.], Studia z dziejów górnictwa i hutnictwa, t. II. Wrocław, 67-77, 96-98
- Wieczorek-Kańczura K., Szajt J. [2018], Dom i jego wyposażenie. Między kuchnią a stołem. Noże, pochewki i okucia pochewek na noże, „Wratislavia Antiqua”, 23, 296-322.
- Wołyńska M. 2021. Przygotowanie i spożywanie posiłków w świetle zabytków metalowych pozyskanych na stanowisku przy ulicy Wałowej 40 w Gdańsku. Acta Universitatis Lodzianensis. Folia Archaeologica 36, 279-326. <https://doi.org/10.18778/0208-6034.36.14>
- Praca powstała częściowo w ramach realizacji projektu *Luksus, standard i ubóstwo w cywilizacji mieszczańskiej Europy Środkowowschodniej w XV-XVIII w. Studium Wrocławia i Pragi* kierowanego przez prof. dr hab. Jerzego Piekalskiego [NCN OPUS 18 nr UMO-2019/35/B/HS3/00088].

ODOTHEKA – wyłapywanie, rekonstrukcja i konserwacja zapachów obiektów zabytkowych

Tomasz Sawoszczuk, Julio Cesar Torres Elguera

Instytut Nauk o Jakości i Zarządzania Produktem, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie
sawoszcz@uek.krakow.pl

Czy zapach może być dziedzictwem kulturowym? Czy muzeum możemy zwiedzać przy użyciu węchu? Czy pamiętamy zapach wystaw odwiedzonych w różnych muzeach? Zwiedzając wystawy wewnątrz muzeów zachwycamy się pięknem oglądanych artefaktów. W czasie zwiedzania uruchomiony jest przede wszystkim nasz zmysł wzroku. Dodatkowo, gdy korzystamy z audioprzewodnika posługujemy się narządem słuchu. Możemy również wyobrazić sobie, że korzystamy z tego zmysłu, gdy zwiedzamy muzeum zegarów, lub gdy przemierzamy właśnie nowoczesną interaktywną wystawę, na której zamontowane są ekrany emitujące obrazy i dźwięki. Ostatnimi czasy coraz częściej możemy w proces zwiedzania zaangażować również zmysł dotyku, ponieważ wiele nowoczesnych muzeów udostępnia zwiedzającym współczesne kopie obiektów zabytkowych, po to, aby mogli oni dotknąć wiernie odwzorowanej kopii, zbadać jej powierzchnię, zapoznać się z jej strukturą, czy wprost przymierzyć ją, np. kopie miecza, korony, kielicha. Jest to szczególnie ważne dla osób niewidomych, u których zmysł wzroku nie uczestniczy w zwiedzaniu. Dlatego muzea, w celu zwiększenia atrakcyjności zwiedzania dla osób niewidomych, przygotowują opisane kopie, które pozwalają osobie niewidomej stworzyć obraz kształtu obiektu na podstawie dotyku.

Czy to wszystkie zmysły, które wykorzystujemy w trakcie zwiedzania? Wydaje się, że również istotny zmysłem człowieka, na który oddziałuje wystawa muzealna jest zmysł powonienia. Odczuwalne zapachy mogą wpływać na odbiór estetyczny obserwowanych dzieł sztuki. Celem projektu jest kompleksowe zbadanie zapachu kilku wybranych obiektów historycznych o szczególnym znaczeniu dla narodowego dziedzictwa kulturowego. Obiekty tej klasy zazwyczaj ekspozowane są wewnątrz gablot wystawienniczych ze względów bezpieczeństwa. W związku z tym ich zapach nie może być poznany przez zwiedzających. Zapach obiektów zabytkowych może mieć również szczególne znaczenie dla osób niewidomych odwiedzających wystawy, ponieważ ich zmysł węchu jest bardzo wrażliwy, jako rekompensata braku wzroku. Dlatego, wbrew pozorom zapach obiektów zabytkowych może mieć kluczowe znaczenie dla zwiedzających. Szczególne obiekty zabytkowe, których zapach zostanie zbadany, będą wybrane we współpracy z kustoszami oraz konserwatorami. Będą oni również odpowiedzialni za opracowanie historii zapachu wybranych obiektów.

Zapach obiektów historycznych o szczególnym znaczeniu dla narodowego dziedzictwa kulturowego zostanie zbadany kilkoma technikami analitycznymi. Chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas pozwoli na zidentyfikowanie lotnych związków emitowanych z wybranych obiektów, które to związki tworzą charakterystyczny, historyczny zapach obiektów. Zapach obiektów zostanie również oceniony przez panel ekspertów zajmujących się olfaktometrią. Używając zmysłu powonienia oraz odpowiedniego słownika zapachów nazwą oni wyczuwany zapach obiektów historycznych. Badaniom będą towarzyszyć konserwatorzy.

Wyniki badań zostaną wykorzystane do odtworzenia zapachu zbadanych obiektów zabytkowych z wykorzystaniem związków chemicznych, które są bezpieczne dla człowieka oraz obiek-

tów historycznych. Autentyczność odtworzonego zapachu zostanie oceniona przez panel ekspertów wyspecjalizowanych w olfaktometrii. Dodatkowo zostaną przeprowadzone testy potwierdzające, że odtworzone zapachy obiektów zabytkowych, będące mieszaniną związków chemicznych, są bezpieczne dla obiektów ekspozowanych w muzeum oraz dla zwiedzających. Ankiety przeprowadzone wśród zwiedzających pozwolą ocenić o ile bardziej atrakcyjne jest zwiedzanie muzeum w sytuacji, gdy oprócz wzroku, podczas zwiedzania używany jest również węch. Ostatecznie zostanie stworzone Międzynarodowe Archiwum Zapachów Historycznych.

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki, które umożliwiło realizację projektu pt. Olfaktometria w badaniach dziedzictwa kulturowego: wychwytywanie, rekonstrukcja i konserwacja zapachów historycznych, sygn. 2020/39/1/HS2/02276.

Trójwymiarowa higro- mechaniczna symulacja obrazu na desce z rozwiniętą siatką spękań

Łukasz Bratasz, Roman Kozłowski, Sergii Antropov*

Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, Kraków
*sergii.antropov@ikifp.edu.pl

Obrazy na desce są jednymi z najbardziej wrażliwych obiektów na wahania wilgotności względnej wśród zbiorów muzealnych. Obiekty te stanowią wielowarstwowe struktury, złożone z drewnianego podłoża i warstwy malarskiej, która składa się z warstwy zaprawy oraz farb i werniksów. Warstwa malarska wielu obrazów na desce jest pokryta gęstą siatką spękań, co znacząco zmienia odpowiedź mechaniczną i wrażliwość takiej warstwy. Aktualne zalecenia dotyczące warunków mikroklimatycznych w muzeach opierają się na kryterium inicjacji pęknięć w nieuszkodzonym, zwykle nowym, materiale i nie uwzględniają obecności siatki spękań – kraelury. Fizyczny trójwymiarowy model obrazu zawierającego siatkę spękań umożliwia zatem weryfikację odpowiedzi mechanicznej takiego obrazu na zmiany wilgotności względnej. Stworzony model uwzględnia zarówno obrazy olejne, jak i temperowe. Właściwości mechaniczne poszczególnych warstw obrazu zostały wyznaczone eksperymentalnie. Za pomocą modelu określono krytyczną odległość pomiędzy spękaniami oraz wyjaśniono, dlaczego obecność spękań sprawia, że obraz na desce jest mniej wrażliwy na wahania wilgotności względnej. Wyniki te otwierają drogę do opracowania bardziej realistycznych wytycznych mikroklimatycznych w muzeach.

Wpływ szybkich i wolnych zmian wilgotności względnej na obiekty wrażliwe

Sonia Bujok^{1*}, Alexandra Bridarolli², Michał Łukomski², Łukasz Bratasz¹

¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków

² Science Department, Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA

*sonia.bujok@ikifp.edu.pl

Powszechnie przyjmuje się, że materiały higroskopijne w kolekcjach są narażone na uszkodzenia mechaniczne w niestabilnym środowisku. Z tego powodu w muzealnych wytycznych regulacji klimatu opublikowanych w ostatnich dziesięcioleciach zdefiniowano akceptowalne zakresy, a także amplitudę zmian wilgotności względnej i temperatury w warunkach wystawowych. Jedne z najbardziej wpływowych wytycznych są zawarte w rozdziale 24 Amerykańskiego Stowarzyszenia Inżynierów Ogrzewnictwa, Chłodnictwa i Klimatyzacji (ASHRAE) dotyczącym muzeów, galerii, archiwów i bibliotek, który definiuje typy regulacji klimatu [AA, A1, A2, B, C i D] ze względu na stabilność temperatury i wilgotności względnej. Wytyczne te zakładają, że powolne zmiany środowiskowe niosą ze sobą o połowę mniejsze ryzyko niż zmiany szybkie, opierając się na badaniach Hagana¹ przeprowadzonych dla farb olejnych, które są materiałem ciągłym. W celu sprawdzenia, czy wnioski te dotyczą także materiałów kruchych, przeprowadzono analogiczne badania mechaniczne dla zaprawy klejowo-kredowej [gessa], której odkształcenie przy zerwaniu jest ok. 10 razy mniejsze niż w przypadku farb olejnych.

W trakcie prezentacji zostaną przedstawione zależności sztywności, wytrzymałości oraz odkształcenia krytycznego zaprawy klejowo-kredowej od szybkości jej odkształcenia w warunkach 50% wilgotności względnej i 20 °C, co stanowi podstawę do oceny ryzyka powstawania spękań w zależności od szybkości deformacji próbki zaprawy. Otrzymane wyniki pokazały, że, w przeciwieństwie do farb olejnych, w przypadku bardzo kruchych materiałów, takich jak zaprawa klejowo-kredowa, szybkość odkształcenia nie wpływa na wartość krytycznego odkształcenia, a zatem ryzyko powstania spękań jest niezależne od tej szybkości.

Literatura

1. E.W.S. Hagan, Thermo-mechanical properties of white oil and acrylic artist paints, Progress in Organic Coatings, 104, 2017, 28-33

Wstępne rozpoznanie technologiczne i propozycja nieinwazyjnych badań modlitewnika Marii Stuart

Anna Grzechnik^{1*}, Chiara Mazzocchi², Mirosław Wachowiak³

¹ Academia Copernicana, Fine Arts and Art Conservation, Toruń

² Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

³ Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

*aniagrzechnik@gmail.com

Modlitewnik Marii Stuart z 1535 r. jest jednym z kilku na świecie o udowodnionej proveniencji i jedynym posiadającym wykonany jej ręką zapis wiersza. W związku z planowaną na 2026 r. ekspozycją rękopisu w Muzeum Książąt Lubomirskich powstało pytanie, czy istnieje możliwość renowacji jego oprawy tak, by otwierał się szerzej, swobodniej, szycie nie powodowało odkształceń kart w bloku, a błędnie wszyte karty powróciły na swoje oryginalne miejsce. Modlitewnik jest unikatowym obiektem historycznym i z tej przyczyny konieczne było ostrożne i rozważne planowanie jakichkolwiek ingerencji w jego obecną strukturę, poddanej rozległym zmianom podczas przeoprawienia w XVIII w. w warsztacie słynnych angielskich introligatorów Edwardsów z Halifax. Do analizy stanu zachowania oprawy manuskryptu zdecydowano wykorzystać modelowanie 3D metodą obrazowania w tomografii komputerowej i nuklearnym rezonansie magnetycznym. Za pomocą spektrometru ELIO firmy Bruker i Tracera zostanie wykonana analiza składu pierwiastkowego pigmentów i foli pozłotniczych w celu identyfikacji użytych materiałów i przybliżenia techniki malarskiej mistrza Arcybiskupa de Rohan, autora iluminacji modlitewnika. W technice rezonansu magnetycznego zostaną zeskanowane całe miniatury z profilami głębi mierzonymi punkt po punkcie tak, by skonstruować trójwymiarową mapę stratygrafii. Zbadane zostaną stosunki izotopowe jonów ołowiu pochodzących z minii.

Trójwymiarowe modelowanie średniowiecznych rękopisów lub innych, bardziej współczesnych książek było już na świecie kilkakrotnie przedmiotem badań z wykorzystaniem tomografii komputerowej. Jednak nigdy badania te nie były podstawą do podejmowania decyzji o realizowaniu możliwych działaniach konserwatorskich, nigdy też nie stosowano CT do szczegółowej analizy charakterystyki szycia lub oprawy. Modlitewnik Marii Stuart będzie pierwszym z wielu zaplanowanych obiektów, dla których będą prowadzone badania porównawcze tak, aby opracować uniwersalne i nieinwazyjne narzędzie do analizy opraw historycznych książek za pomocą tomografii komputerowej. W dwóch wstępnych badaniach CT manuskryptu uwidoczniło się wiele istotnych – do tej pory ukrytych – elementów jego oprawy. W zależności od zastosowanego filtra w medycznym programie graficznym służącym do oglądania trójwymiarowych skanów odstawiamy kolejne warstwy i elementy technologiczne oprawy.

Czy tylko znad Bałtyku? Badanie pochodzenia bursztynu z terenu ziem Polski w pradziejach i we wczesnym średniowieczu

Mariusz Błoński¹, Barbara Łydźba-Kopczyńska^{2,3}

¹ Ośrodek Archeologii Historycznej, Instytut Archeologii i Etnologii PAN, Warszawa

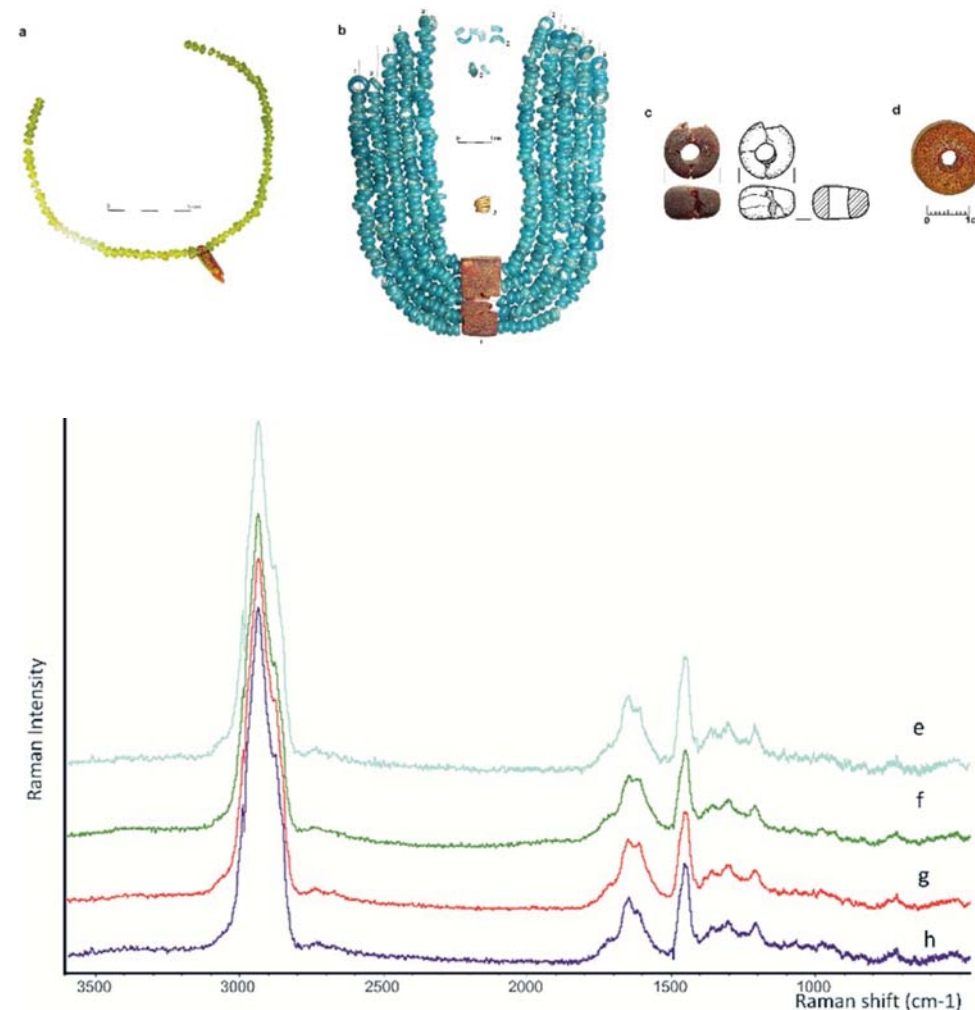
² Zespół Analityki Stosowanej, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

³ Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

*mariusz@iaepan.edu.pl

Użytkowanie przez człowieka bursztynu na terenie Niziny Środkowoeuropejskiej potwierdzają znaleziska tego surowca oraz wykonanych z niego przedmiotów datowane od schyłkowego paleolitu po czas nowożytny. W Polsce dostępne wychodnie bursztynu znajdują się w rejonie nadbałtyckim. Najłatwiej dostępne wychodnie bursztynu bałtyckiego występują na Sambii i w rejonie wschodniego Pomorza. Mniejsze nagromadzenia tego surowca zlokalizowane są na terenie Borów Tucholskich, Mazur i Kurpi. Osady zawierające bursztyn występują też na Lubelszczyźnie i na Ukrainie w dorzeczu środkowego Dniepru. Obok strefy nadbałtyckiej, w której pozyskiwanie bursztynu w przeszłości potwierdzone jest najlepiej, także pozostałe regiony uznaje się za miejsca eksploatacji tego surowca. Wśród źródeł bursztynu w bezpośrednim sąsiedztwie Polski zwraca się również uwagę na bursztyn morawski (walchovit), który jak potwierdzały badania nie zalicza się do charakterystycznego dla basenu Morza Bałtyckiego sukcyntu pochodzącego z eocenu [1,2].

W trakcie projektu realizowanego w ramach dostępu do infrastruktury badawczej MO-LAB/FIXLAB PL oferowanego przez konsorcjum E-RIHS PL w 2023 r., wykonano metodą spektroskopii ramanowskiej analizy dziesięciu wyselekcjonowanych zabytków ze stanowisk archeologicznych kultur epoki brązu, epoki żelaza i z wczesnego średniowiecza. Zabytki przeznaczone do ramanowskich badań nieinwazyjnych w ramach omawianego projektu należą do grupy najcenniejszych bursztynowych obiektów pozyskanych w trakcie badań archeologicznych w Polsce. Badania miały na celu określenie pochodzenia surowca bursztynowego, z którego wykonano unikatowe ozdoby znalezione na terenie ziem Polski. Wybierając zabytki do analiz kierowano się prawdopodobieństwem wykonania ich z innego bursztynu niż pochodzący znad Bałtyku (ryc. 1). Zapewne bałtyckie pochodzenie mają paciorki z grobów kultury wielbarskiej w Weklicach, pow. elbląski, datowanych na I-IV w. n.e.[3]. W przypadku paciorków z obiektu kultury trzcinieckiej w Wilczycach koło Sandomierza, ze względu na zasięg terytorialny tej kultury, dopuszczono możliwość wytworzenia ich z bursztynu pozyskanego na Lubelszczyźnie lub na Ukrainie. Podobnym przypuszczeniem kierowano się w odniesieniu do zawieszki z grobu „księżniczki” (grób 927) z wczesnej epoki żelaza z Modlnicy koło Krakowa, w którym wystąpiły przedmioty metalowe o cechach wschodnich (nadczarnomorskich)[4]. Natomiast razem z bursztynowym rozdzielnikiem od kolii w grobie z okresu halsztackiego w Targowisku, pow. wielicki (grób 697), znaleziono szklane paciorki wykonane w stylu charakterystycznym dla regionu alpejskiego. W tym przypadku zasadne jest pytanie, czy bałtycki sukcynt był reimportowany na teren ziem Polski w formie wyrobu będącego częścią kolii [5]. Z kolei w przypadku paciorków z cmentarzyska kultury łużyckiej w Świbiu koło Gliwic (grób 73), brano pod uwagę możliwość wykonania ich z surowca pochodzącego z Moraw.



Zdjęcia badanych zabytków bursztynowych i zarejestrowane dla nich widma Ramana: a i e – Modlnica, pow. krakowski: zawieszka od kolii szklanych paciorków z grobu datowanego na wczesną epokę żelaza; b i f – Targowisko, pow. wielicki: rozdzielnik od kolii szklanych paciorków z grobu na cmentarzysku kultury łużyckiej z IV okresu epoki brązu; c i g – Świbie, pow. gliwicki: paciorek z grobu na cmentarzysku kultury łużyckiej z okresu halsztackiego; d i h – Weklice pow. elbląski: paciorek z grobu na cmentarzysku kultury wielbarskiej datowanego na II – pocz. III w. n.e.
Fot. M. Błoński, T. Purowski

Badania obiektów bursztynowych jak również wzorców bursztynów pochodzących z basenu Morza Bałtyckiego, Ukrainy oraz z Czech przeprowadzono z zastosowaniem spektroskopii Ramana. Pomiary widm ramanowskich badanych zabytków jak również wzorców wykonano z zastosowaniem spektrometru FT Nicolet iS50 z linią wzbudząca 1064nm wyposażonego w detektor InGaAs. Widma zarejestrowano w zakresie od 200 do 3700 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1} oraz z jednakową ilością skanów [512 skanów]. Dla części obiektów na widmach Ramana obserwowane jest różnej intensywności ramię poniżej pasma przy 1650 cm^{-1} , które jest przypisywane drganiu [CC] w strukturach aromatycznych. Wzrost intensywności pasma położonego przy ok 1610 cm^{-1} następuje w wyniku procesu starzenia bursztynu, co zostało opisane m.in. przez G. Pastorello [6]. Obecność pasma jest konsekwencją występowania zewnętrznej zdegradowanej warstwy na obiektach, która nie była usuwana ze względu na stan zachowania zabytków. Wstępne badania obiektów bursztynowych z zastosowaniem spektroskopii Ramana wskazują, że do wyrobu ozdób bursztynowych zastosowano surowiec bursztynowy pochodzący z regionu bałtyckiego.

Projekt „Czy tylko znad Bałtyku? Badanie pochodzenia bursztynu z terenu ziem Polski w pradziejach i we wczesnym średniowieczu” wyłoniony w VI Konkursie MOLAB/FIXLAB PL 2022, został sfinansowany przez Polskie Konsorcjum nad Dziedzictwem Kulturowym ERIHS PL

Bibliografia:

1. Kosmowska-Ceranowicz B. 2017. Bursztyn w Polsce i na świecie: Amber in Poland and in the World. Bursztyn w polsce i na świecie: Amber in Poland and in the World. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego; 1-310.
2. Peris-Díaz MD, Łydźba-Kopczyńska B, Sentandreu E. Raman spectroscopy coupled to chemometrics to discriminate provenance and geological age of amber. J Raman Spectrosc. 2018; 1–10. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.5357>
3. Natuniewicz-Sekuła M., Okulicz-Kozaryn J. 2011. Weklisce. A Cemetery of the Wielbark Culture on the Eastern Margin of Vistula Delta [Excavations 1984-2004]. Monumenta Archaeologica Barbarica 17. Warszawa
4. Dziągiewski Karol. 2015. Zespół osadniczy z późnej epoki brązu i wczesnej epoki żelaza w Modlnicy, W: K. Dziągiewski, M. Dziągiewska, A. Szyber [red.]. Modlnica, stan. 5. Od późnej epoki brązu po czasy średniowiecza, Via Archaeologica. Źródła z badań wykopaliskowych na trasie autostrady A4 w Małopolsce, 9-196
5. Purowski Tomasz. 2014. Busztynowy rozdzielacz i szklane paciorki odkryte w obiektach kultury łużyckiej w Targowisku, pow. wielicki,, Via Archaeologica. Źródła z badań wykopaliskowych na trasie autostrady A4 w Małopolsce”, s. 289-306. Kraków.
6. Pastorelli Gianluca, Richter Jane, Shashoua Yvonne. 2012. Evidence concerning oxidation as a surface reaction in Baltic amber,, Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy”, 89, s. 268–269.

Szum informacji analitycznych – postaw właściwe pytania

Wiktor Radziejowski^{1*}, Joanna Sobczyk^{1**}

¹ Dział Prewencji Muzealnej, Muzeum Narodowe w Krakowie

*wradziejowski@mnk.pl

**jsobczyk@mnk.pl

Rozwój technologiczny, łatwość pozyskania informacji w świecie wirtualnym, w obecnym czasie są prawie nieograniczone. Przekłada się to na wszystkie dziedziny życia i nauki. Rozwój dostępnych narzędzi dla badaczy, w tym technik analitycznych, ułatwia pozyskiwanie dużej liczby danych niosących różnego rodzaju informacje. Naukowcy chcą uzyskać maksimum danych z wybranej techniki analitycznej.

Taka postawa często widoczna jest w badaniach poświęconych szeroko rozumianemu dziedzictwu kultury i jego ochronie. Trudno się dziwić. Niejednokrotnie nie ma możliwości np. pobrania próbek do analizy, korzysta się wyłącznie z metod nieinwazyjnych. Często badanie jedną techniką nie jest wystarczające lub wynik budzi wątpliwości co do interpretacji. Niemniej należy wówczas zastanowić się, w jaki sposób wybrać metody komplementarne i być świadomym co się chce osiągnąć, co dają pozyskiwane wyniki badań, jak je prawidłowo interpretować i wykorzystać. Kolejnym dostrzegalnym problemem jest niewystarczające rozumienie samego procesu analitycznego, ograniczeń oraz wpływu czynników zewnętrznych, co w badaniach pod kątem ochrony zbiorów ma fundamentalne znaczenie.

Zespół Działu Prewencji Muzealnej MNK szeroko współpracując z różnymi specjalistami i analizując dane uzyskiwane z różnych metod badawczych potrzebnych do opracowania strategii ochrony obiektów muzealnych, poprawy warunków ekspozycji, spotyka się z powyżej opisanymi sytuacjami. Otrzymywane raporty często prowokują dalsze pytania zamiast generować rozwiązanie stawianego problemu. W prezentacji przytaczane problemy zostaną omówione oraz zilustrowane na wybranych studiach przypadków.

Kolorowe kamienie – natura czy glazura?

Angelika Gruszczyńska, Kamil Smulski, Jadwiga W. Łukaszewicz, Małgorzata I. Szynkowska-Józwik

Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
249640@edu.p.lodz.pl

Podczas prac sondażowych na stanowisku archeologicznym znaleziono kilkadziesiąt kolorowych brytek przypominających kamienie ze szklistymi pokryciami o następujących barwach: biało-zielonkawy, czarny, niebieski, szaro-niebieski.

W dyskusji dotyczącej ich pochodzenia pojawiły się dwie hipotezy. Pierwsza wskazuje na powstanie tych form podczas wpału wapna, druga zaś wiąże się z prawdopodobnym występowaniem w okolicy warsztatu ceramicznego, w którym przygotowywano polewy do kafli i je wypalano. Przepuszczalnie mogły to być materiały odpadowe z tego warsztatu. Celem potwierdzenia jednej z wymienionych hipotez materiał poddano analizom za pomocą następujących technik:

- Dyfrakcja Rentgenowska – XRD,
- Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM-EDS,
- Laserowo wzbudzana spektroskopia emisyjna LIBS,
- Analiza termogravimetryczna – TG.

Podziękowania za udostępnienie materiału badawczego kierujemy do archeologów Katarzyny Kuczara-Alagirskej i Piotra Alagierskiego z Pracowni Archeologicznej Alagierscy

Zdjęcie próbek archeologicznych do badań



Ocena dokładności analizy składu technologicznego zapraw metodami chemicznymi, ze szczególnym uwzględnieniem analizy gipsu

Anna Jasińska*, Łucja Rodzik-Czatka

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

W konserwacji malowideł ściennych i murów zabytkowych cenne jest dysponowanie tanią i szybką metodą oceny składu technologicznego zaprawy. Jest to istotne ze względu na właściwy dobór zaprawy do konserwacji. Metody fizyczne, typu SEM/EDS czy XRD są dokładne, jednak drogie i czasochłonne. Z pomocą przychodzi metoda chemiczna, w której ocenia się zawartość ilościową spoiwa i wypełniacza. W założeniu, spoiwo stanowi skarbonizowany tlenek wapnia, który usuwa się poprzez rozтворzenie w kwasie solnym o stężeniu 6 mol/L. Część nieroztworzalną w kwasie stanowi piasek kwarcowy, będący wypełniaczem. Jednak wadą tej metody jest brak możliwości oceny zawartości gipsu [$\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], który jest nieroztworzalny w kwasie solnym, pozostaje więc w fazie wypełniacza i jest widoczny w obserwacji mikroskopowej jako białe cząstki drobnej frakcji oblepiające ziarna piasku. Zawartość gipsu bywa niekiedy istotna w ocenie typu zaprawy, stąd podjęto próbę rozwinięcia tej prostej chemicznej metody o analizę gipsu. W tym celu, po usunięciu spoiwa z zaprawy, ogrzewano do wrzenia wypełniacz z dodatkiem odpowiednio EDTA [sól sodowa kwasu wersenowego] lub kwasu octowego. Po godzinie reakcji i odsączeniu w części wypełniacza powinien pozostać jedynie piasek i ewentualne dodatki do zapraw, takie jak sadza.

W celu sprawdzenia poprawności analizy użyto zarówno zapraw historycznych jak i zapraw modelowych o znanym składzie. Wypełniacz zapraw, oddzielony uprzednio od spoiwa, analizowano metodami chemicznymi, z użyciem EDTA lub kwasu octowego. Skład zapraw analizowano metodą XRD z cienkich szlifów w celu kontroli poprawności analizy.

O znaczeniu analiz chemicznych paciorków szklanych z Truszek-Zalesia w badaniu historii pogranicza mazowiecko-pruskiego we wczesnym średniowieczu

Ewa Łukaszewicz

Wydział Archeologii Uniwersytet Warszawski
emarczak@uw.edu.pl

Podczas badań archeologicznych zespołu osadniczego z okresu wczesnego średniowiecza w Truszkach-Zalesiu, woj. podlaskie znaleziono, między innymi, szklane paciorki. Znaleziska te pochodzą z dwóch osad przygodowych, które powstały wokół grodu. Ustalono, że cały zespół osadniczy funkcjonował od początku X do około połowy XI w. Badania wykazały również, że był to duży i ważny ośrodek polityczno-gospodarczy na szlaku handlowym łączącym obszary śródziemnomorskie z terenami nadbałtyckimi. O jego randze mogą świadczyć dirhamy arabskie znalezione na grodzisku. Ale nie tylko one.

Wśród licznych znalezisk z Truszek-Zalesia uwagę badaczy zwracają paciorki z masy szklanej. Przedmioty te występowały w różnych kontekstach kulturowych, mają różne formy, barwę, sposób wykonania i zachowały się w różnym stanie.

Niektóre z tych znalezisk poddano analizom chemicznym. Celem tych badań było określenie składu chemicznego surowca i próba ustalenia ich proveniencji, w tym weryfikacja hipotezy badawczej, że w Truszkach-Zalesiu istniał lokalny warsztat szklarski, w którym wytwarzano szklane ozdoby.

Wiele przemawia za tym, że w okresie wczesnego średniowiecza paciorki wykonane z masy szklanej miały dużą wartość materialną. Fakt ten pozwala zatem wykorzystać omawiane znaleziska jako źródło informacji nie tylko o kontaktach politycznych i gospodarczych dawnych społeczeństw, ale i o ich wiedzy technologicznej czy strukturze społecznej.

Porównanie metod ekstrakcji naturalnych żółtych barwników z tkanin zabytkowych

Paulina Luśtyk, Magdalena Biesaga

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
p.lustyk3@student.uw.edu.pl

Klasyfikacja barwników naturalnych tkanin opiera się na: budowie chemicznej związku odpowiedzialnego za kolor i sposobie unieruchomienia go na tkaninie. Flawonoidy odpowiadają za żółtą barwę, antrachinony za czerwoną, a indygo i jego pochodne za niebieską [1]. Barwniki mogą być unieruchamiane na tkaninie bezpośrednio, z wykorzystaniem zaprawy (np. sole aluminium, żelaza, miedzi). Trzecią grupę stanowią barwniki kadziowe. Ekstrakcja barwników z tkaniny jest kluczowym etapem, ponieważ stężenie barwnika jest bardzo niskie. W literaturze opisanych jest wiele metod ekstrakcji głównie z wykorzystaniem metanolowego roztworu kwasu solnego, ale również słabszych kwasów organicznych np. kwasu mrówkowego lub szczawowego. Zastosowanie słabszego kwasu jest próbą wyeliminowania ograniczeń metody związanych z hydrolizą labilnych chromoforów, dekarboksylacją, deestryfikacją, dehydratacją. Dodatkowo większość naturalnych barwników występuje w formach złożonych w postaci różnych glikozydów, których obecność ułatwia identyfikację źródła barwnika.

Celem projektu było porównanie różnych metod ekstrakcji żółtych barwników pochodzenia naturalnego. Do ekstrakcji wykorzystano dwa roztwory kwasów: w proporcji objętościowej. Do identyfikacji związków wykorzystano LC-MS/MS. Przeprowadzono analizę zarówno roztworów barwierskich żółtej rezedy (*Reseda luteola*) i janowca barwierskiego (*Genista tinctoria*) jak również wełny zafarbowanej w tych roztworach. Te dwie rośliny były głównymi źródłami barwników żółtych w farbiarstwie europejskim do początków XX wieku.

W ekstraktach z rezedy zidentyfikowane zostały: apigenina-8-C-glukozyd (witeksyna), luteolina-7-O-glukozyd, apigenina i luteolina. Dodatkowo obecność genisteiny i genistyny (genisteina-7-O-glukozyd) jest charakterystyczna dla janowca. Te same związki zostały zidentyfikowane na nitkach wełny barwionych tymi roślinami. Nie zaobserwowano znaczących różnic wpływu rodzaju kwasu w roztworze ekstrahentu na trwałość aglikonów i witeksyny, natomiast kwas solny powodował częściowy rozkład O-glikozydów.

Obie zaproponowane metody ekstrakcji wykorzystano do identyfikacji barwników w tkaninie zabytkowej z XIX w. W ekstrakcie z kwasem mrówkowym zidentyfikowano luteolinę, luteolinę-7-O-glukozyd, witeksynę i apigeninę co może świadczyć o wykorzystaniu żółtej rezedy do barwienia tej tkaniny. W obecności kwasu solnego zaobserwowano większy rozkład form glikozydowych podobnie jak w przypadku modelowych układów (nitki barwione w laboratorium). Jednakże niezależnie od rodzaju zastosowanego kwasu w ekstrakcie identyfikacja źródła barwnika była jednoznaczna.

[1] M. P. Colombini, F. Modugno [Eds.], *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, Italy, 1st ed. 2009

Drzewo brazylijskie – tajemnica zamknięta w jego sercu

Izabela Anna Nasiłowska*, Katarzyna Lech

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
*izabela.nasilowska.dokt@pw.edu.pl

Od początku dziejów człowieka aż do drugiej połowy XIX wieku barwniki organiczne stosowane do barwienia tkanin pozyskiwano ze źródeł naturalnych, to jest z roślin, owadów, czy mięczaków. Preparaty te zawierają od kilku do kilkunastu związków barwiących odpowiadających za barwienie włókien, czyli determinujących kolor uzyskiwanych wybarwień. A zatem określenie złożonej kompozycji związków barwiących stoi u podstaw identyfikacji barwników w obiektach historycznych. Doskonałym narzędziem analitycznym stosowanym do tego celu jest połączenie wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym oraz tandemowym spektrometrem mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (HPLC-UV-Vis-ESI-MS/MS). Dzięki temu możliwe jest rozdzielenie i identyfikacja składników złożonej mieszaniny jaką stanowią barwniki naturalne, nawet przy braku komercyjnie dostępnych wzorców analitycznych. Układ ten charakteryzuje się też wysoką czułością, co jest szczególnie istotne w przypadku badania niewielkich ilości materiału pobieranego z obiektów zabytkowych o różnym stanie zachowania, jak również wysoką selektywnością pozwalającą na identyfikację wybranych markerów barwników naturalnych w tych próbach. Jednak dla niektórych preparatów identyfikacja związków barwiących może być niewystarczająca do precyzyjnego określenia ich pochodzenia. Dzieje się tak m.in. w przypadku czerwonych wodnorozpuszczalnych barwników drzewnych z rodziny Caesalpinieae. Barwniki te, mimo że pochodzą z różnych regionów świata, charakteryzują się wysokim stopniem podobieństwa składu chemicznego, co uniemożliwia rozróżnienie poszczególnych gatunków jedynie w oparciu o dane uzyskane przy użyciu układu HPLC-UV-Vis-ESI-MS/MS. W takiej sytuacji konieczne jest również zastosowanie narzędzi chemometrycznych.

Celem badań było opracowanie modelu służącego do rozróżnienia i identyfikacji trzech zprawowych barwników drzewnych (drzewo brazylijskie, drzewo meksykańskie i brezylka sappan) w tkaninach zabytkowych. Prace były prowadzone za pomocą układu HPLC-UV-Vis-ESI-MS/MS, a uzyskane wyniki poddano analizie chemometrycznej z wykorzystaniem analizy głównych składowych (PCA) i map cieplnych.

W pierwszym etapie prac określono potencjalne markery czerwonych barwników drzewnych, które następnie uwzględniono w metodzie detekcji ESI-MS/MS stosowanej do profilowania tych ekstraktów. Zastosowanie analizy chemometrycznej do analizy danych chromatograficznych uzyskanych dla ekstraktów z modelowych wybarwień włókien pozwoliło na otrzymanie wykresów 2D-PCA i map cieplnych, które umożliwiły odróżnienie brezylki sappan (odmiany azjatyckiej) od drzewa brazylijskiego i meksykańskiego (odmian amerykańskich). Otrzymany model zastosowano do określenia pochodzenia barwników drzewnych w próbkach włókien pobranych z XVII-wiecznych tkanin jedwabnych wykorzystanych w szatach liturgicznych należących do zbiorów trzech krakowskich kościołów. Dzięki temu możliwe było potwierdzenie, że badane próbki włókien były barwione amerykańskimi gatunkami czerwonych drzew barwierskich (które do Europy sprowadzane były od początku XVI wieku), co potwierdziło użyteczność opracowanego modelu.

In search of original finishing layer – developing the methodology for studying stucco decoration

Sylvia Svorová Pawełkowicz*, Jan Válek, Dita Frankeová

Institute of Theoretical and Applied Mechanics, The Czech Academy of Sciences,

Prague, Czech Republic

*svorova@itam.cas.cz

Baldassarre Fontana [1661-1733]¹, originating from the region of the Lombard-Ticino lakes, has executed many stucco decorations across Central and Eastern Europe. Two of his works from two different countries are subject of this study: *sala terrena* in the château in Kroměříž and a richly decorated hall in “Under the Pear” house in Kraków. The aim is to compare them not only in terms of the main composition of the 3D stucco decoration but, also, in terms of what was the original finishing layer. As Baldassare Fontana and his workshop traveled a lot, they had to adapt their technique to diverse local geological conditions and visual traditions. The differences between these two works of art will be discussed in this context. Moreover, their present-day appearance was highly influenced by subsequent conservation-restoration interventions. Limits and possibilities of detection of original and secondary layers with modern chemical analysis will be presented. The analytical protocol included optical microscopy (in visible and UV light) and scanning electron microscopy [SEM-EDS] of cross-sections; and thermal analysis [TA] and X-ray diffraction [XRD] of powdered samples.

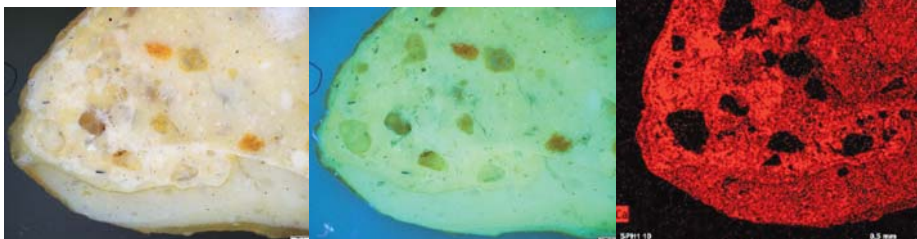
Literature:

[1] Caroselli, M.; Valek, J.; Zapletalova, J.; Felici, A.; Frankeova, D.; Kozlovcev, P.; Nicoli, G.; Jean, G. *Heritage* 2021, 4, 1737.

This research was carried out within the Erasmus+ project STUDEC [Stucco Decoration Across Europe] – grant project number, 2022-1-CZ01-KA220-HED-000085652.

Map of calcium in the sample [SEM-EDS]

Cross-section of sample SPH1 in visible light



Cross-section of sample SPH1 in UV light

Analysis of volatile organic compounds emitted from Lady with an ermine painting as odor components

Julio Cesar Torres-Elguera, Tomasz Sawoszczuk

Instytut Nauk o Jakości i Zarządzania Produktem, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

torresj@uek.krakow.pl

The portrait painting was made by Leonardo da Vinci ca. 1490 and considered one of the representative objects in polish collections. The object is part of the permanent collections showed to the public in the Czartoryski Museum. The aim of the study is to collect volatile organic compounds that are responsible of the odor released by the object, as second stage is try to recreate and make it part of object exposition, all this work is with the purpose of adding another layer to the experience of visit the museum. The samples were collected in TENAX tubes, the samples were desorbed and analyzed using gas chromatography hyphenated to mass spectrometer and olfactometer. From the olfactometric analysis were selected five signals that were compounds identified using the data from mass spectrometer compared to NIST library. From the obtained results the set of selected compounds with stronger odor were mainly aldehydes which can be correlated to walnut panel and oil paint, those compounds will be used for the reconstruction of the object's odor.

The authors gratefully acknowledge the financial support from the National Science Centre, Poland which has allowed implementing the project entitled Olfactory heritage research: capture, reconstruction and conservation of historic smells, reference number 2020/39/I/HS2/O2276.

Analiza mikrobiologiczna i fizyko-chemiczna waliz ze zbiorów Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu: wykrywanie mikroorganizmów, identyfikacja powłok oraz analiza materiałowa

Natalia Uroda*, Marta Kościelniak, Dorota Rybitwa

Państwowe Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu

* natalia.uroda@auschwitz.org

W zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu (PMA-B) znajduje się 3836 waliz, które w czasie II wojny światowej były konfiskowane osobom deportowanym do KL Auschwitz, a następnie przeszukiwane i magazynowane. Walizy z kolekcji PMA-B to w większości tanie wyroby galanteryjne o niewielkiej trwałości, zniszczone na skutek grabieży i przechowywania w niewłaściwych warunkach (w czasach obozu) i podlegające naturalnemu procesowi niszczenia związanego z upływem czasu. Od momentu utworzenia Muzeum walizy były kilkakrotnie poddawane konserwacji, jednak zastosowane wtedy substancje przestały już spełniać swoje funkcje. Jednym z założeń aktualnie prowadzonych prac konserwatorskich jest więc usunięcie wtórnych powłok zabezpieczających z zachowaniem oryginalnych materiałów. Stąd, od kilku lat wszystkie walizy przed rozpoczęciem prac konserwatorskich poddawane są interdyscyplinarnym badaniom mikrobiologicznym i fizyko-chemicznym w Laboratorium Pracowni Konserwatorskich PMA-B.

Badania te mają na celu: wykrywanie obecności mikroorganizmów potencjalnie szkodliwych dla stanu zachowania obiektów i zdrowia ludzi, identyfikację oryginalnych i wtórnych powłok występujących na powierzchni waliz oraz analizę materiałową elementów metalowych i tkanin celem dobrania odpowiednich metod konserwatorskich. W badaniach tych wykorzystuje się techniki mikrobiologiczne oraz spektroskopię FTIR, fluorescencję XRF i mikroskopię optyczną. Analiza mikrobiologiczna obejmuje ocenę liczby drobnoustrojów w próbkach wymazów pobranych z powierzchni waliz oraz identyfikację gatunkową wyizolowanych bakterii za pomocą spektrometrii mas MALDI-TOF i grzybów poprzez obserwację makro- i mikroskopowe. Spektroskopia FTIR służy do identyfikacji powłok na powierzchni materiałów, z których wykonane są walizy. Szczególną uwagę zwraca się na wykrywanie oryginalnych powłok z azotanu celulozy, gdyż pokrycia niektórych waliz wykonane są z tkanin powlekanych lakierami na jego bazie, a także powłok wtórnych zawierających poli (metakrylan metylu) i poli (alkohol winylowy), które były wykorzystywane do zabezpieczania waliz w latach 60-tych i 70-tych. Technika XRF wykorzystywana jest do oceny składu pierwiastkowego metalowych elementów waliz celem identyfikacji stopów i powłok galwanicznych. Mikroskopia optyczna stosowana jest natomiast do identyfikacji składu włóknistego tkanin. Identyfikacja polega na przeprowadzeniu reakcji charakterystycznych dla poszczególnych włókien, najczęściej bawełny, lnu i juty, a następnie obserwacji ich efektów z użyciem mikroskopu optycznego.

Izotopy ołowiu w minii. Jak zbadać pigment bez pobieranie próbki?

Barbara Wagner*, Jakub Karasiński, Ludwik Halicz

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

* barbog@chem.uw.edu.pl

Z różnicowanie składu izotopowego ołowiu może być traktowane jako wskaźnik pochodzenia surowców lub minerałów. Radiogeniczne izotopy [²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb i ²⁰⁶Pb] powstają jako produkty końcowe reakcji rozpadu U i Th, podczas gdy izotop ²⁰⁴Pb jest tzw. izotopem nieradiogenicznym. Ustalenie ich wzajemnych proporcji wykorzystywane jest w wielu badaniach pozwalających na wskazanie podobieństwa izotopowego zabytków i minerałów z różnych lokalizacji na świecie. W przypadku cennych obiektów bardzo często czynnikiem ograniczającym szczegółowe badania jest brak zgody na pobranie nawet najmniejszej próbki materiału do analiz.

W naszych badaniach dokonaliśmy oceny możliwości wymuszenia transferu ołowiu do papierków wskaźnikowych nasączonych BPhen [4,7-difenylo-1,10-fenantrolina, C₂₄H₁₆N₂] i wykorzystania ich potem do pośrednich pomiarów stosunków izotopowych Pb. Badania modelowe wykazały brak frakcjonowania izotopowego podczas migracji ołowiu z badanych obiektów i utrzymanie we wskaźnikach papierowych niezmiennego składu izotopowego względem oryginału. Według nas, w wielu przypadkach takie nieinwazyjne badania izotopowe mogą być stosowane jako alternatywa dla klasycznych analiz, a dodatkowo umożliwić poznanie składu izotopowego obiektów, których analiza w innym przypadku jest niemożliwe.

Zastosowanie opracowanej metody zostanie zilustrowane wybranymi przykładami analiz izotopowych przeprowadzonych dla próbek modelowych i dla iluminacji obiektów zabytkowych.

Praca powstała częściowo w ramach realizacji projektu *Analiza spektralna zabytkowych atrameNtów z wykorzystaniem uczenia mAszynowego: ALiNA* [NCN OPUS 2021/41/B/ST4/02860].

Prediction and Classification of Plasticizers in PVC Objects by Raman Spectroscopy and Machine Learning

Marwa Saad^{1*}, Krzysztof Kruczała¹, Sonia Bujok², Łukasz Bratasz²

¹Jagiellonian University in Krakow, Faculty of Chemistry, Kraków

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kraków,

³Heritage Science Laboratory, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana

*saad@chemia.uj.edu.pl

Works of art made of plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) present unique and pressing conservation challenges. Until the 1990s, the poor qualities of plastics were not widely known and considered within the art conservation community [1]. Recent research on long-term PVC degradation suggests that knowing the identity of a plasticizer is important in studies of plasticizer loss and associated conservation challenges [2]. Non-destructive methods of analysis are frequently required in the field of heritage science: therefore vibrational spectroscopic techniques such as infrared (IR) and Raman spectroscopy were widely employed[3].

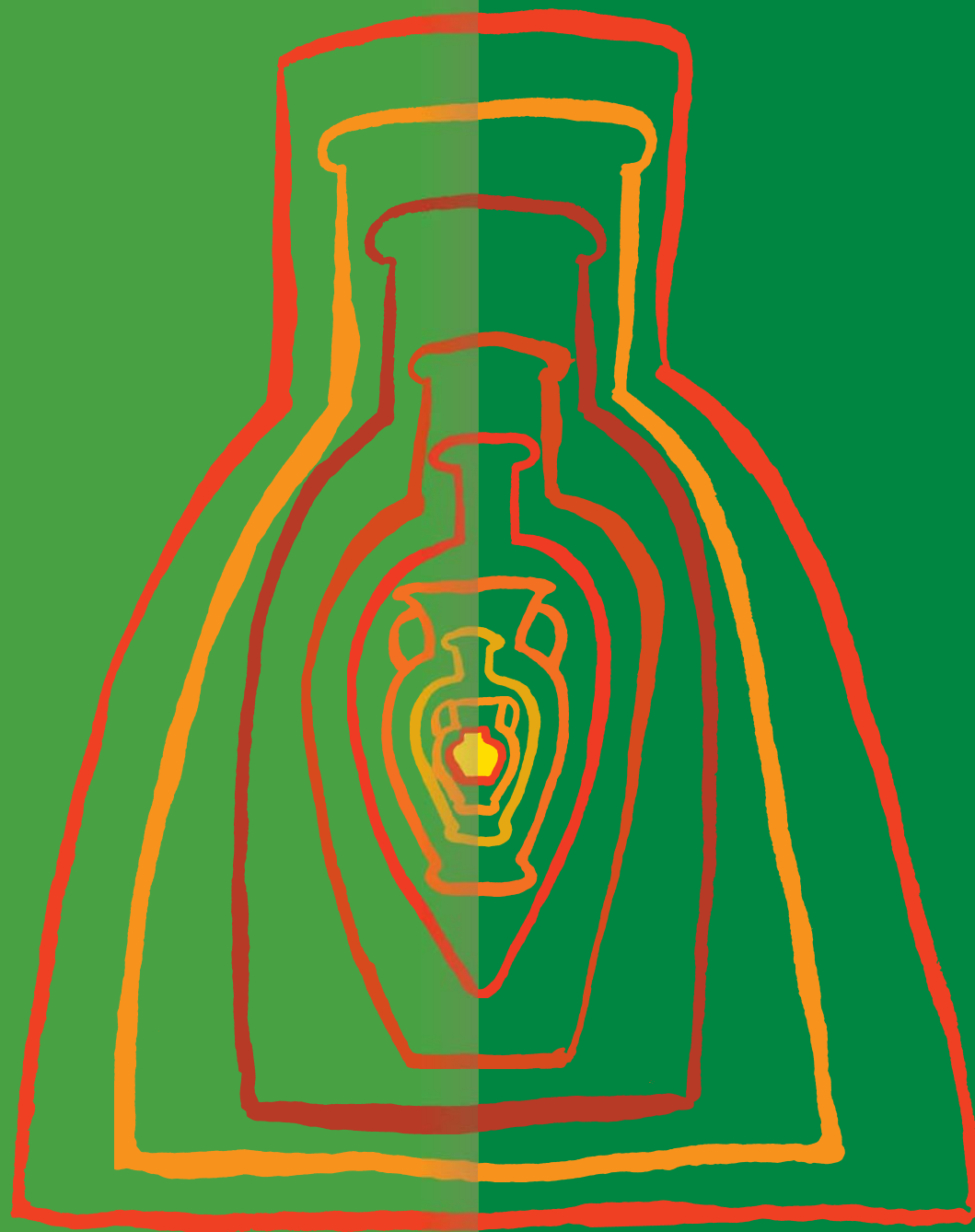
This study uses Raman spectroscopic analysis as a non-destructive method combined with machine learning to rapidly provide information on the identity of plasticizers in PVC objects of heritage value. Machine learning (ML) algorithms such as Convolutional neural network (CNN), Random Forest (RF), Support Vector Machines (SVM), Linear Discriminant Analysis (LDA), Principal Component Analysis (PCA), and Self Organizing Map (SOM) have been successfully applied to Raman spectra. All those models were applied to the classification and prediction of five different PVC plasticized with Dioctyl Terephthalate (DOTP), PVC plasticized with dioctyl phthalate (DEHP), PVC with diisononyl phthalate (DINP), PVC with Bis[2-ethylhexyl] adipate (DEHA) and Unplasticized PVC (Blanc).

The CNN model was able to successfully classify the five types of PVC under study from their Raman spectra with a high accuracy of $[98.1 \pm 0.6]$ percent. The highest prediction accuracy (100%) was observed when using [RF]. SOM model was able to cluster the different kinds of PVC with an accuracy of 98.6%. Our results indicate that PCA in contrast to SOM, clustering algorithms may not be ideal for grouping patterns on the PCA.

References

1. Klisińska-Kopacz et al. Journal of Raman Spectroscopy, 50 [2019] 2
2. R. King, J. Grau-Bové, and K. Curran. Heritage Science, 8 [2020] 1
3. T. Rijavec, M. Strlič, and I. K. Cigić, Acta Chim Slov. 67 [2020] 4

Acknowledgments: The authors acknowledge the financial support from the PVCare project, funded through the CEUS scheme as a cooperation between the National Science Center, [NCN Poland, OPUS LAP 20, 2020/39/I/HS2/00911] and Slovenian Research Agency [ARRS, project no. N1-0241].



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

ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW KONFERENCJA XXIII

Warszawa

30 listopada–1 grudnia 2023 roku

ORGANIZATORZY

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Zespół Analizy Spektralnej Komitetu Chemii Analitycznej PAN
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego
Narodowy Instytut Muzealnictwa i Ochrony Zabytków
E-RIHS.pl Polskie Kosorczum dla Badań nad Dziedzictwem Kulturowym

Konferencje organizowane od 1999 roku poświęcone są zastosowaniu metod analizy chemicznej w badaniu i ochronie obiektów zabytkowych. Tematyka obejmuje szeroki zakres zagadnień związanych z wykorzystaniem nowoczesnych metod instrumentalnych w analizie różnorodnych obiektów zabytkowych oraz opracowywaniu skutecznych metod konserwatorskich.

<http://analizazabytkow.pl/>

Konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków, AChwOZ'XXIII 2023” została współfinansowana w ramach działania IV.3.1. Granty wewnętrzne Uniwersytetu Warszawskiego dla podniesienia potencjału badawczego pracowników w ramach Programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”.

