

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

www.ichtj.waw.pl



Techniki jądrowe w badaniach i konserwacji dzieł sztuki

Techniki jądrowe w badaniach i konserwacji dzieł sztuki

Laboratorium Badań Materiałowych

Tel. 504 11 14, fax 811-15-32

e-mail: epanczyk@ichtj.waw.pl, jkunicki@ichtj.waw.pl

Specjalizujemy się w jądrowych metodach badania dzieł sztuki, które są uzupełniane innymi metodami analitycznymi np. chromatografią. Wieloletnie doświadczenie poparte jest szeregiem publikacji naukowych oraz referatów prezentowanych na europejskich i światowych specjalistycznych konferencjach naukowych związanych z metodami badań obiektów kultury materialnej.

Stosowane metody analityczne:

- instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna (INAA)
- rentgenowska analiza fluorescencyjna z dyspersją energii (XRF)
- rentgenowska analiza fluorescencyjna w geometrii całkowitego odbicia (TXRF)
- dyfrakcja promieniowania X
- spektrometria promieniowania gamma
- mikroskopia elektronowa
- LA-ICP-MS – spektrometria mas z ablacją laserową
- wykorzystując współpracę międzynarodową wykonujemy również analizy składu pierwiastkowego nieinwazyjnymi metodami PIXE, PIGE i PGAA



Fot. 1: Muzeum w Elblągu (fot. P. Ligier)

Uprawiane techniki badawcze umożliwiają:

A. Identyfikację bieli ołowiowej i innych pigmentów

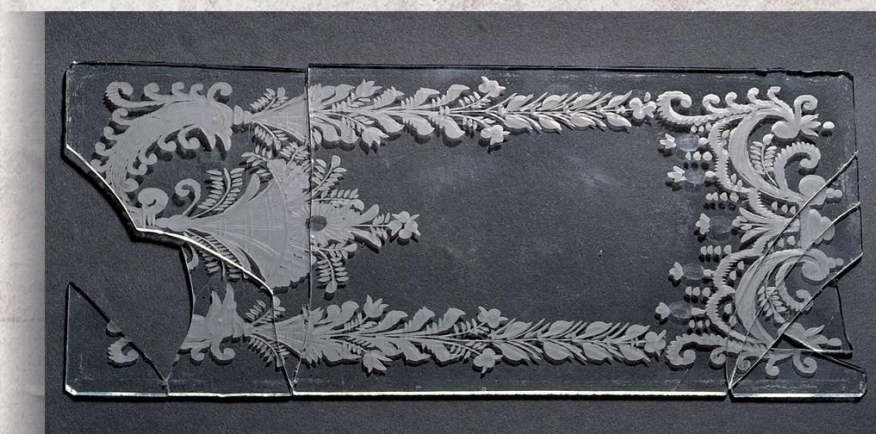
- metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (**INAA**), możliwe jest oznaczanie około 40 pierwiastków w pobieranych mikropórkach rzędu 0.5mg

B. Oznaczanie składu pierwiastkowego szkła i wyrobów ceramicznych

- metodą **INAA** – możliwość oznaczenia do 40 pierwiastków śladowych w pobranych mikropórkach (5 mg)
- w przypadku dużej liczby obiektów selekcja metodą wzbudzenia promieniowania fluorescencji rentgenowskiej (**XRF**)
- analiza metodą skaningowej mikroskopii elektronowej **SEM-EDS/EPMA**
- analiza składu pierwiastkowego mikroinwazyjną metodą **LA-ICP-MS**



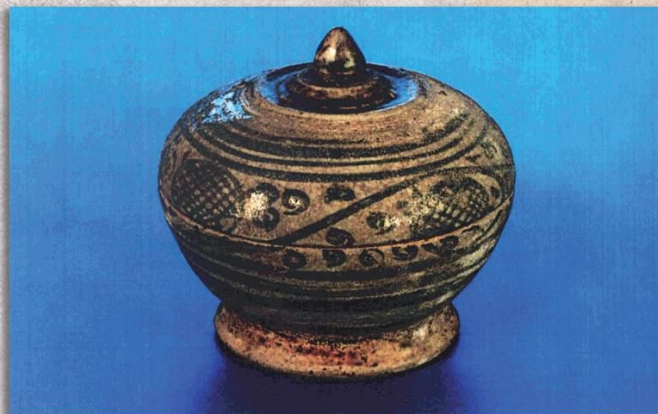
Fot. 2: Św. Jerzy, Muzeum
OO. Studytów we Lwowie



Fot. 3: Własność prywatna (fot. P. Ligier)

C. Charakteryzacja materiału rzeźb alabastrowych i marmurowych

- metodą **INAA** i **XRF**
- oznaczenie koncentracji pierwiastków śladowych w próbkach pobranych z różnych fragmentów obiektu i kilku europejskich złóż alabastru i marmuru



Fot. 4: Ceramika tajlandzka – pojemnik (XV wiek)
– Muzeum Azji i Pacyfiku w Warszawie



Fot. 5: Ceramika chińska – miska (XIII wiek)
– Muzeum Azji i Pacyfiku w Warszawie

D. Obiekty archeologiczne wykonane ze złota, srebra i stopów miedzi

- używana jest metoda **INAA** wymagająca pobrania mikropróbek – semi-destrukcyjna oraz składu izotopowego ołowiu metodą LA-ICP-MS



Fot.7: Zapinka (I wiek n.e.) – Państwowe
Muzeum Archeologiczne w Warszawie



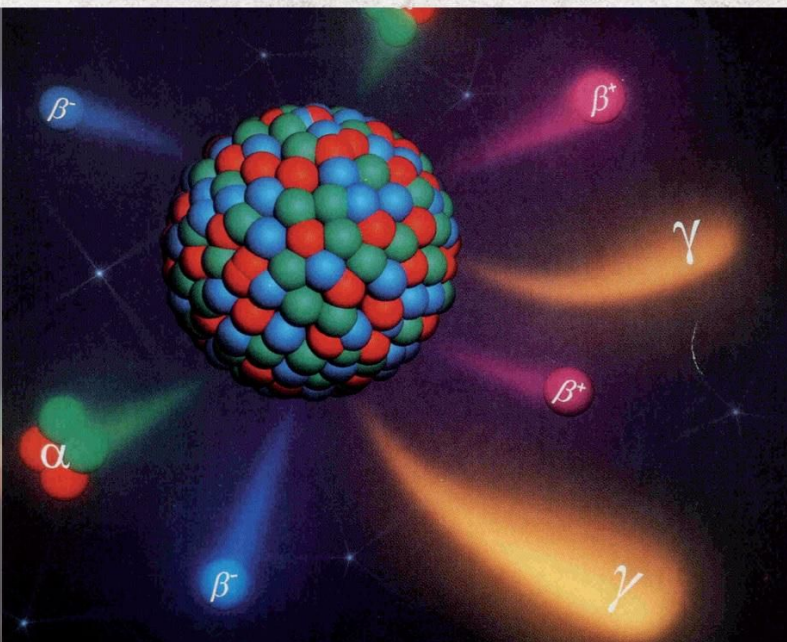
Fot. 6: Denary rzymskie II w.n.e. – Muzeum Regionalne - Krasnystaw



Fot. 8: *Madonna Jackowa (XIV wiek) – alabaster – Kościół OO. Dominikanów w Krakowie*

E. Autoradiografia neutronowa malowideł:

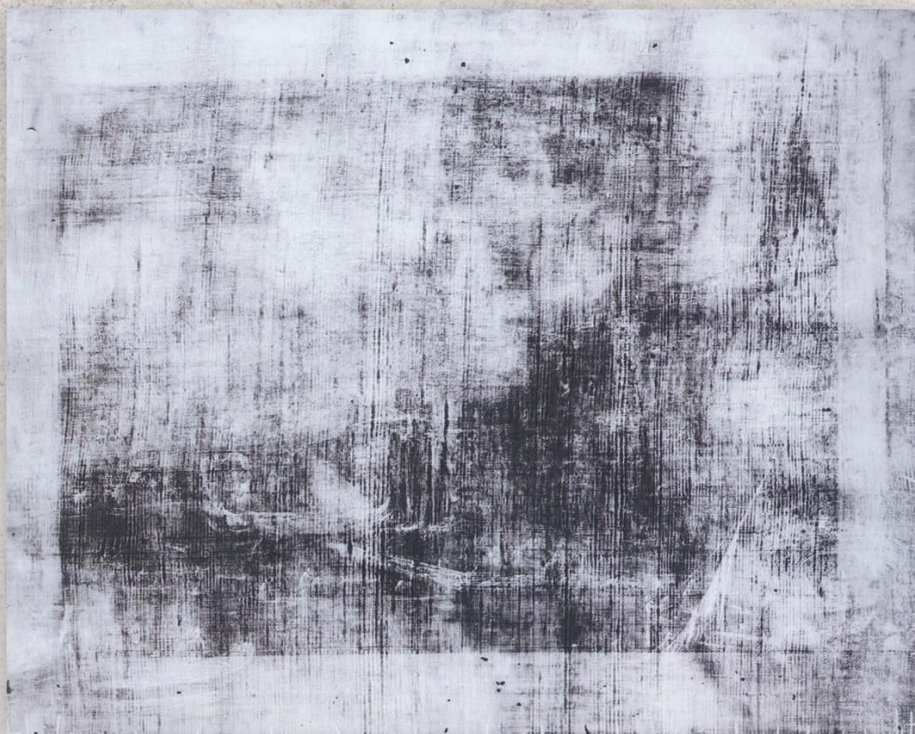
- wymaga napromienianie całego malowidła (z wyłączeniem malowideł temperowych) w strumieniu neutronów termicznych w reaktorze atomowym MARIA w Świerku k/Warszawy
- technika stykowego ekspozowania wielkoformatowych (100cm x 150 cm) błon rentgenowskich w celu uzyskania informacji o powierzchniowym rozkładzie pigmentów
- uzyskane autoradiogramy umożliwiają śledzenie techniki nakładania warstw malarskich
- metoda umożliwia uzyskiwanie „niezakłóconego” obrazu przemalowanego pierwotnego przedstawienia (analiza warstwowa).



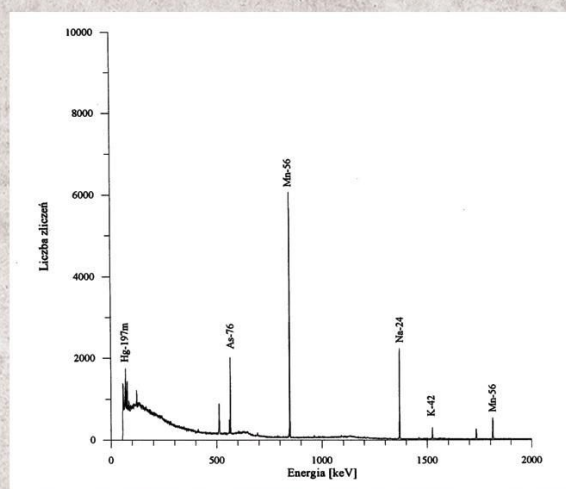
Fot. 9: *Autoradiografia*



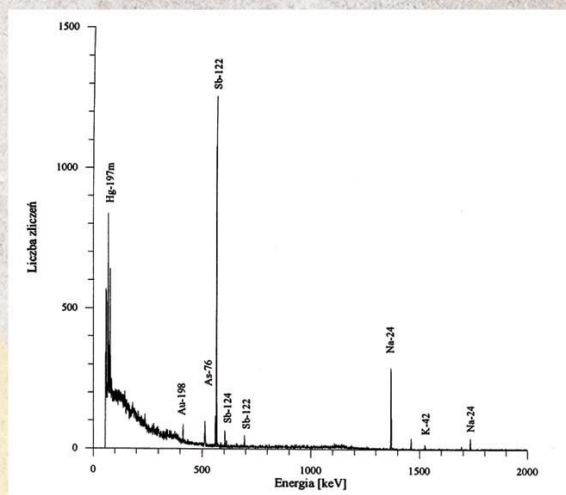
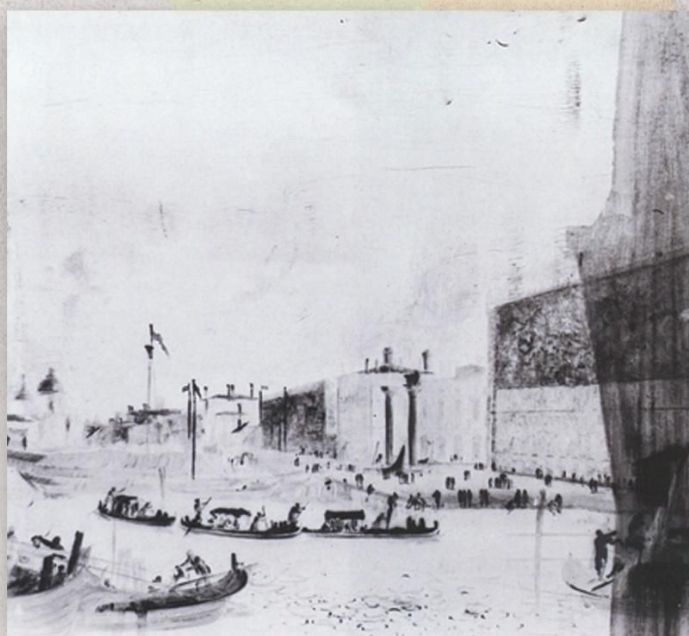
**Michele Marieschi (1710-1744), *Pałac Dożów w Wenecji*,
olej na płótnie, (41cmx25cm), Muzeum Narodowe w Warszawie**



***Pałac Dożów w Wenecji*, rentgenogram; jego słaba czytelność jest wynikiem silnej absorpcji promieni rentgenowskich przez warstwę białej zaprawy, w której skład wchodzi biel ołowiowa**



Pierwszy autoradiogram, 17min po aktywacji, czas ekspozycji 3 godz. Zaczernienie kliszy rentgenowskiej spowodowane przez ^{76}As , ^{56}Mn , $^{197\text{m}}\text{Hg}$ (vermilion) and ^{122}Sb (żółta neapolitańska).



Czwarty autoradiogram, 48 godz. po aktywacji, czas ekspozycji 14 dni. Widoczny jest fragment pierwotnie planowanego obrazu oraz postacie, łódzie i fragmenty architektury namalowane żółtą neapolitańską (^{122}Sb , ^{124}Sb) i vermilionem (^{203}Hg)

Wszechstronne badania dzieł sztuki oprócz tradycyjnych metod stosowanych przez historyków sztuki takich jak porównania kompozycyjne, ikonograficzne i stylistyczne zostały wzbogacone przez kompleksowe badania technologiczne stosujące różnorodne wzajemnie uzupełniające się metody fizyko-chemiczne.

Techniki jądrowe ze względu na wysoką czułość umożliwiają szczegółowe rozpoznanie i identyfikację materiału z którego został wykonany badany obiekt. Wynik takiej analizy umożliwia zastosowanie odpowiednich technik konserwatorskich. Metody analityczne stosujące techniki jądrowe pozwalają ponadto oznaczać pierwiastki śladowe znajdujące się w badanych obiektach. Stężenie tych pierwiastków (tzw. finger print – „odcisk palca”) w danym obiekcie zależy nie tylko od miejsca pobrania materiału, lecz również od procesu technologicznego stosowanego przy jego wytworzeniu.

Od roku 1989 w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie wspólnie z Akademiami Sztuk Pięknych w Krakowie, Warszawie, Państwowym Muzeum Archeologicznym w Warszawie, Muzeum Narodowym w Warszawie, Muzeum Pałac w Łańcucie oraz Wydziałem Sztuk Pięknych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu prowadzone są systematyczne badania dzieł sztuki oraz obiektów archeologicznych; dotyczą one głównie oznaczania pierwiastków śladowych w pigmentach, materiałach ceramicznych, kruszczach, stopach miedzi.

Uzyskane dzięki tym metodom wyniki okazały się pomocne w pracach historyków sztuki, pozwoliły na precyzyjniejsze wyciągnięcie wniosków w zakresie atrybucji, datowania, techniki i stylów różnych artystów i warsztatów. Z tego też względu proponowane przez nas metody badawcze stają się coraz bardziej popularne w środowisku polskich historyków sztuki i konserwatorów. Przykładem tego była prezentowana w Muzeum Narodowym w Warszawie wystawa „Serenissima. Światło Wenecji”. Program wykonanych badań obejmował: szczegółową analizę pigmentów w tym bieli ołowiowej, barwników, spoiw i zapraw, identyfikację podobraz i autoradiografię neutronową w celu pokazania wewnętrznej struktury obrazu. Prace badawcze były finansowane przez Komitet Badań Naukowych.





Do tego celu stosowane są głównie metody:

- instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna
- rentgenowska analiza fluorescencyjna
- skaningowa mikroskopia elektronowa

Do przeprowadzenia badań wykorzystywana jest następująca aparatura badawcza dostępna w ICHTJ:

- skaningowy mikroskop elektronowy SEM DSM 942 (Leo-Zeiss, Germany)
- dwa zestawy spektrometryczne z detektorami półprzewodnikowymi Si(Li), (EG&G ORTEC)
- spektrometr rentgenowski z całkowitym odbiciem (TXRF) (PicoTAX – wykonany w Institute for Environmental Technologies, Berlin) - bezpośredni dostęp z umiejętnością obsługi (Laboratorium Badań Materiałowych ICHTJ)
- cyfrowy spektrometr promieniowania gamma Model 9660 z detektorem HPGe (Canberra)
- spektrometr promieniowania gamma (Canberra S 100) z detektorem HPGe (EG&G ORTEC)

W ICHTJ uformował się zespół wykwalifikowanych i doświadczonych badaczy z dziedziny technik jądrowych, chemii analitycznej, spektrometrii atomowej i masowej wyspecjalizowanych w badaniu zabytków i współpracy z muzeami, który nabył doświadczenia także w koniecznej współpracy międzynarodowej. Wieloletnia współpraca ICHTJ z historykami sztuki, konserwatorami i archeologami w dziedzinie badania dzieł sztuki metodami jądrowymi przebiega pomyślnie. A co najważniejsze, wykazuje, że dokonania i możliwości interdyscyplinarnych badań fizyko-chemicznych mogą się sprawdzić także w dziedzinie humanistycznej.

Aparatura wykorzystywana w tych badaniach wymaga jednakże modernizacji. Większość spektrometrów pochodzi z początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Dotyczy to głównie spektrometrów rentgenowskich i detektorów promieniowania gamma. Nowoczesne współcześnie produkowane detektory umożliwiają znaczną poprawę czułości i precyzji analizy pierwiastkowej badanych obiektów zabytkowych co w konsekwencji prowadzi w przypadku metod inwazyjnych do pobierania minimalnych próbek. Wielkość próbki w badaniach dzieł sztuki, rozumiana tu bardziej jako potencjalny widoczny uszczerbek dzieła, niż jako minimalna konieczna jej masa, odgrywa dlatego niebagatelna rolę.

Badania chromatograficzne obiektów muzealnych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej

Prowadzone są pod kątem identyfikacji barwników naturalnych stosowanych do barwienia w różnych epokach historycznych, procesów ich starzenia się i możliwości renowacji i konserwacji badanych obiektów.

Pozwalają określić stosowane technologie barwienia oraz metody pozyskiwania barwników w epokach, z których pochodzą badane obiekty.

Są pomocne przy określeniu pochodzenia obiektów , materiałów i technologii.

Prowadzone są nowoczesnymi metodami wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcjami spektrofotometrycznymi, fluoroscencyjnymi i spektrometrii mass. Obejmują też optymalizacje szczególnych metod ekstrakcyjnych pozyskiwania próbek do prowadzenia analizy w skali mikrogramowej.



Przykłady badanych chromatograficznie obiektów tkanin koptyjskich ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie



Badania nad:

- technologią, datowaniem i pochodzeniem zabytkowych obiektów szklanych,
- identyfikacją falsyfikatów szklanych obiektów,
- strukturą i technologią historycznych szkieł barwnych,
- trwałością chemiczną szkieł historycznych.

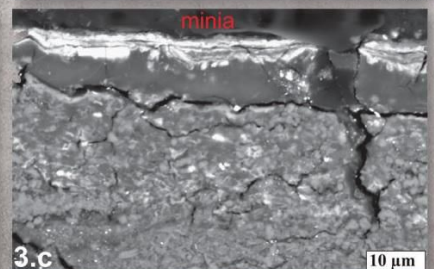
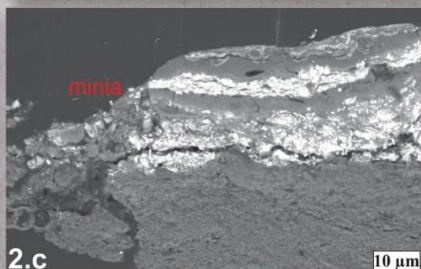
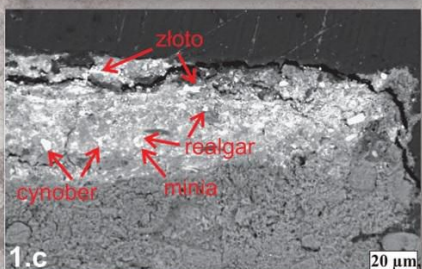
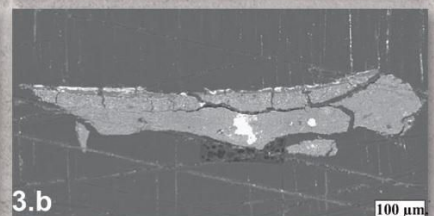
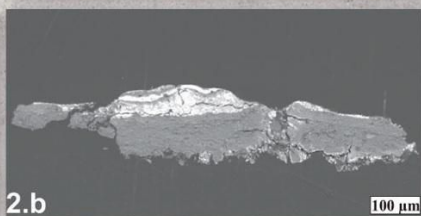
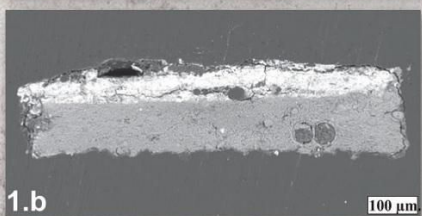
Badania te dotyczą szerokiego spektrum obiektów zabytkowych (pochodzących zarówno z kolekcji archeologicznych jak i historycznych), takich jak szkła naczyniowe, szkła płaskie (na przykład szkła witrażowe), biżuteria szklana, szklane imitacje sztucznych kamienie i inne, z okresu od starożytności do czasów współczesnych. Obejmują one przede wszystkim analizę pierwiastkową szkła, w tym analizę składników „śladowych”, oraz analizę struktury szkieł warstwowych i innych szklanych konglomeratów. Interpretacja wyników badań wsparta jest analizą porównawczą, do której wykorzystywana jest między innymi baza danych obejmująca wyniki ilościowych analiz chemicznych setek historycznych obiektów szklanych. Badania, w zależności od potrzeby i specyfiki obiektu, prowadzone są metodami nieniszczącymi lub z wykorzystaniem analizy próbki pobranej z obiektu.



Ikona Św. *Paraskewa* z *Korytnik* (dodatkowa fotografia w podczerwieni)
z zaznaczonymi miejscami pobrania prób:

1a - warstwa czerwieni i żółci (zdjęcie w świetle odbitym)

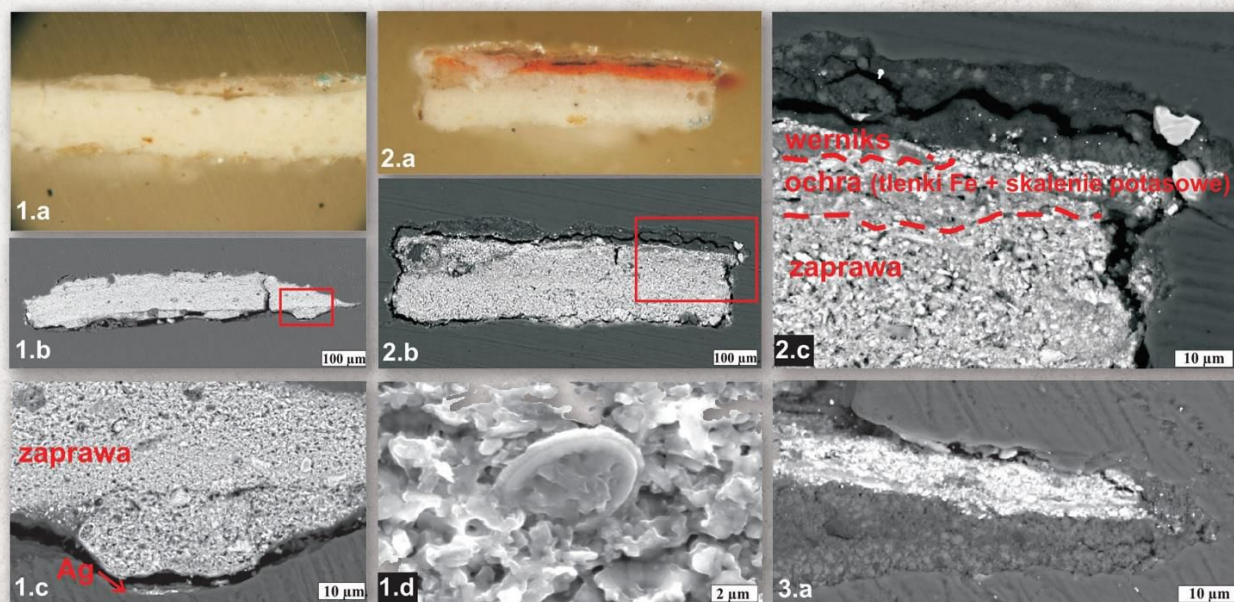
2a i 3a - warstwy czerwieni (zdjęcia w świetle odbitym) oraz BSE tych samych warstw malarskich

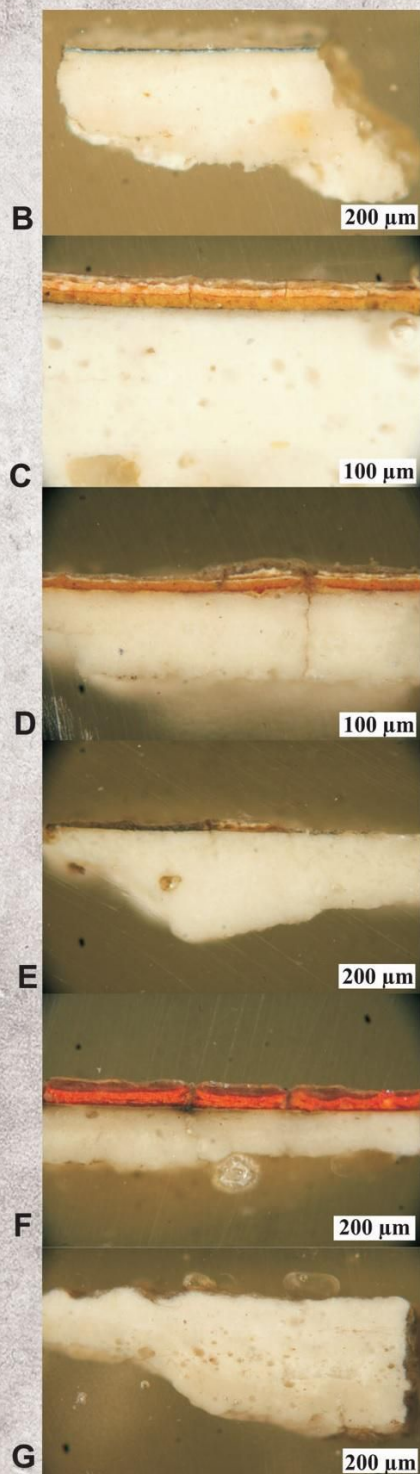


Ikona *Pantokrator i Panagia* z zaznaczonymi miejscami pobrania prób

1a - warstwa zaprawy (zdjęcie w świetle odbitym)

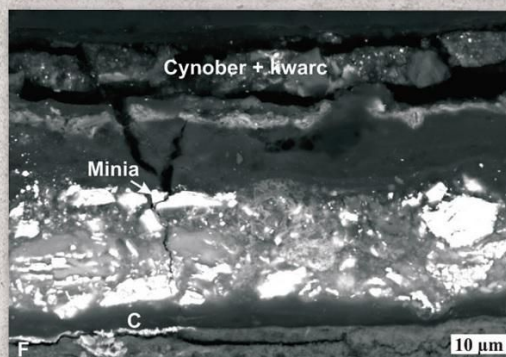
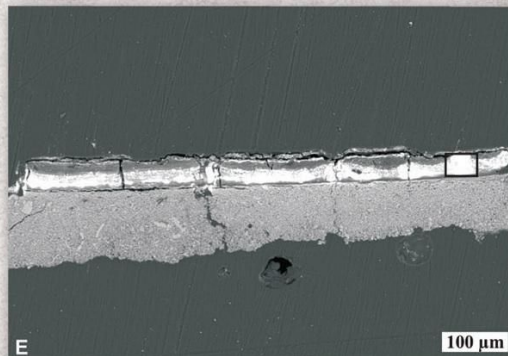
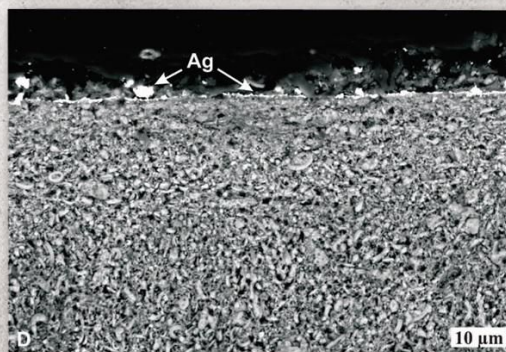
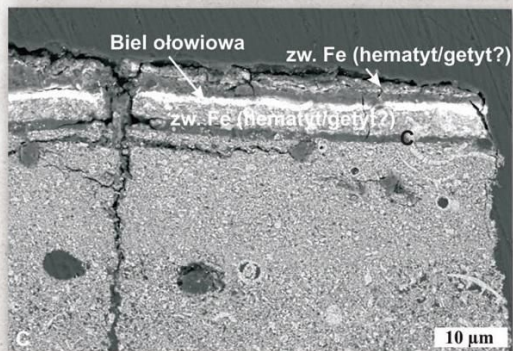
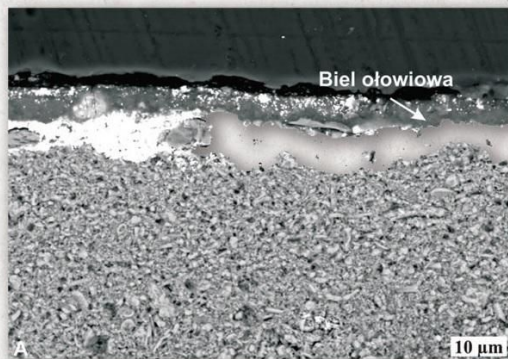
2a - warstwa czerwieni (zdjęcie w świetle odbitym) oraz BSE z zaznaczonych fragmentów warstw malarskich





Ikona *Chrzest Chrystusa (Objawienia Pańskiego)* z Korytnik, z zaznaczonymi miejscami pobrania prób.

- B - Warstwa malarska błękitna - próbka nr 1 (zdjęcie w świetle odbitym)
- C - Warstwa malarska ugrowa - próbka nr 2 (zdjęcie w świetle odbitym)
- D - Warstwa malarska brązowa - próbka nr 3 (zdjęcie w świetle odbitym)
- E - Warstwa malarska srebrna- próbka nr 4 (zdjęcie w świetle odbitym)
- F - Warstwa malarska czerwona - próbka nr 5 (zdjęcie w świetle odbitym)
- G - Zaprawa - próbka nr 6 (zdjęcie w świetle odbitym)



Obrazy BSE warstw malarskich

- A - warstwa malarska błękitna
- B - warstwa malarska ugrowa
- C - warstwa malarska brązowa
- D - warstwa srebrzenia
- E i F - warstwy malarskie czerwone

