

Wojciech SKRZECZANOWSKI
Jan MARCZAK
Bartosz DAJNOWSKI
Andrzej KOSS
Janina KOCHANOWSKA
Janusz MRÓZ

BADANIA I STATYSTYCZNA ANALIZA WIDM LIBS KORON PIETY ZE SKRZATUSZA

STRESZCZENIE *Prezentowane wyniki badań koron Piety z kościoła parafialnego pw. NMP w Skrzatuszu. Jako narzędzia badacze zastosowano spektroskopię emisyjną ze wzbudzeniem laserowym (LIBS), cyfrową mikroskopię optyczną oraz statystyczną analizę czynnikową. Historia koron zaczyna się w połowie XVII w. od formy otwartej, poprzez dodanie kabłąków, a następnie zwieńczeń i zdobień, i trwa prawie do końca XIX w. Badania LIBS wykazały spójność z wcześniejszymi danymi mówiącymi, że korony wykonano z grubo pozłacanego litego srebra. Różnice w zawartości składników (Cu, Zn, Ag, Sn, Au, Hg i Pb) znalazły potwierdzenie za pomocą wieloczynnikowej analizy statystycznej. Badania LIBS i ich analiza statystyczna wykazały, że różne części koron wykonano ze stopów o różnym składzie. Cyfrowa mikroskopia optyczna potwierdziła niewielką destrukcyjność metody LIBS.*

Słowa kluczowe: *LIBS, analiza czynnikowa, Pieta*

dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI, dr hab. inż. Jan MARCZAK

e-mail: [wskrzeczanowski; jmarczak]@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

mgr Bartosz DAJNOWSKI

e-mail: bdajnowski@csosinc.com

CSOS, 900 S. Des Plains Ave., Forest Park, IL60130, US

dr Janina KOCHANOWSKA

e-mail: nina.kochanowska@wp.pl

Wyższa Szkoła Sztuki Użytkowej, ul. Kolumba 61, 70-035 Szczecin

prof. Andrzej KOSS, mgr Janusz MRÓZ

e-mail: kossa@asp.waw.pl; janusz.mroz@op.pl

Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki
Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 266, 2014

1. WSTĘP – OPIS METODY I OBIEKTU BADAŃ

Jako główne narzędzia diagnostyczne zastosowano spektroskopię emisyjną ze wzbudzeniem laserowym, to jest metodę LIBS (ang. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) [1] oraz mikroskopię optyczną. Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym posłużyła do wyznaczania składu chemicznego i rozkładów stratygraficznych pierwiastków zawartych w powierzchniowych warstwach badanych dzieł sztuki. W wielkim skrócie, polega ona na odparowaniu (za pomocą impulsu laserowego dużej mocy i energii) niewielkiej ilości badanego materiału oraz wytworzeniu plazmy emitującej promieniowanie ciągłe i liniowe. Analiza promieniowania liniowego emitowanego przez plazmę pozwala identyfikować pierwiastki występujące w badanej próbce. Szczegółowy opis i charakterystykę metody LIBS przedstawiono w [2, 3, 4, 5, 6].

Do analizy i interpretacji pomiarów LIBS zastosowano jedną z wielowymiarowych metod statystycznych – analizę czynnikową (*Factorial Analysis*). Idea analizy FA sprowadza się do redukcji wielu zmiennych wejściowych, które mogą być ze sobą skorelowane nie zawsze w jasny sposób, do znacznie mniejszej liczby nowych, nieskorelowanych zmiennych – tzw. głównych składowych lub czynników. Redukcja zmiennych odbywa się kosztem, niestety, zmniejszenia zasobu informacji wnoszonych przez dane wejściowe, co oznacza, że pierwsze, najważniejsze główne składowe nie opisują całej zmienności danych wejściowych, nie mniej jednak mogą dobrze opisywać zasoby zbioru wejściowego. Procedura transformacji prowadząca do wyznaczenia nowych zmiennych jest skonstruowana tak, żeby pierwsza zmienna wyjaśniała największy zakres zmienności danych wejściowych, następna nieco mniejszy zakres itd. Przyjmuje się, że aby poprawnie opisać zbiór danych wejściowych, dwa pierwsze czynniki powinny opisywać co najmniej 70% zmienności (wariancji) zbioru wejściowego [8-10]. W analizie czynnikowej nowe zmienne, to jest główne składowe lub czynniki, nie zawsze muszą posiadać interpretację fizyczną – tworzą one niejako wirtualną przestrzeń, w której nasze zmienne i dane wejściowe dają się prościej opisać i w której można łatwiej wykryć ich strukturę, podobieństwo oraz wzajemne współzależności. Całą analizę czynnikową wykonano za pomocą programu STATISTICA 10 PL [11]. Analizę statystyczną przeprowadzano w ten sposób, że do programu STATISTICA 10 PL wprowadzano macierz, składającą się z kilkudziesięciu odpowiednio zmodyfikowanych widm LIBS, z których wcześniej uzyskano rozkłady stratygraficzne (patrz również [12]). Analiza czynnikowa umożliwiła określenie podobieństw i różnic w składzie chemicznym poszczególnych elementów badanych obiektów oraz potwierdzenie wniosków uzyskanych metodą LIBS, w tym również na podstawie rozkładów stratygraficznych.

Badania wykonano na koronach Matki Boskiej i Chrystusa, a także na zamontowanych na koronach oprawach kamieni szlachetnych. Samych kamieni nie badano. Dokładny opis badanych obiektów wraz z ich historią można znaleźć w ekspertyzie przedstawionej w [7]. Poniżej, na rysunku 1 przedstawiono fotografię koron Piety.

Na podstawie opracowania [7] wiadomo, że poszczególne elementy koron powstawały w różnych okresach historycznych – najpierw w XVII w. pierwotne korony otwarte typu piastowskiego, potem, ponad wiek później, kabłąki „wazowskie” i zwieńczenia. Taka rozciągłość w czasie nasunęła podejrzenia, że poszczególne elementy zabitek mogły zostać wykonane z różnych materiałów. Do analizy składu chemicznego

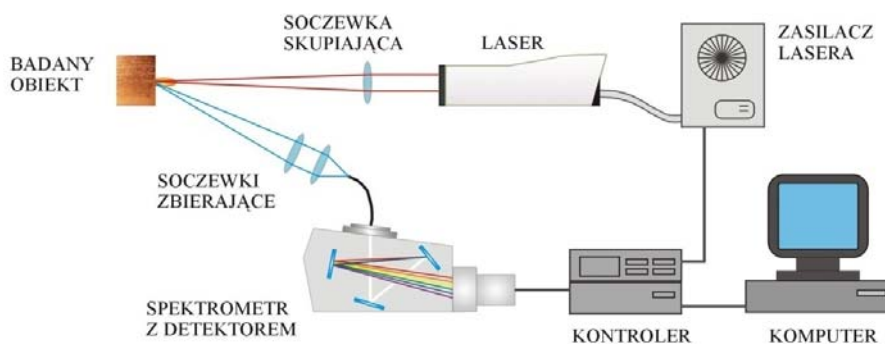
tych elementów, a także próby wyznaczenia rozkładów stratygraficznych wybrano stosunkowo mało niszczącą metodę diagnostyczną – opisaną wyżej metodę LIBS, która nie wymagała pobierania próbek z badanych koron.



Rys. 1. Widok badanych obiektów

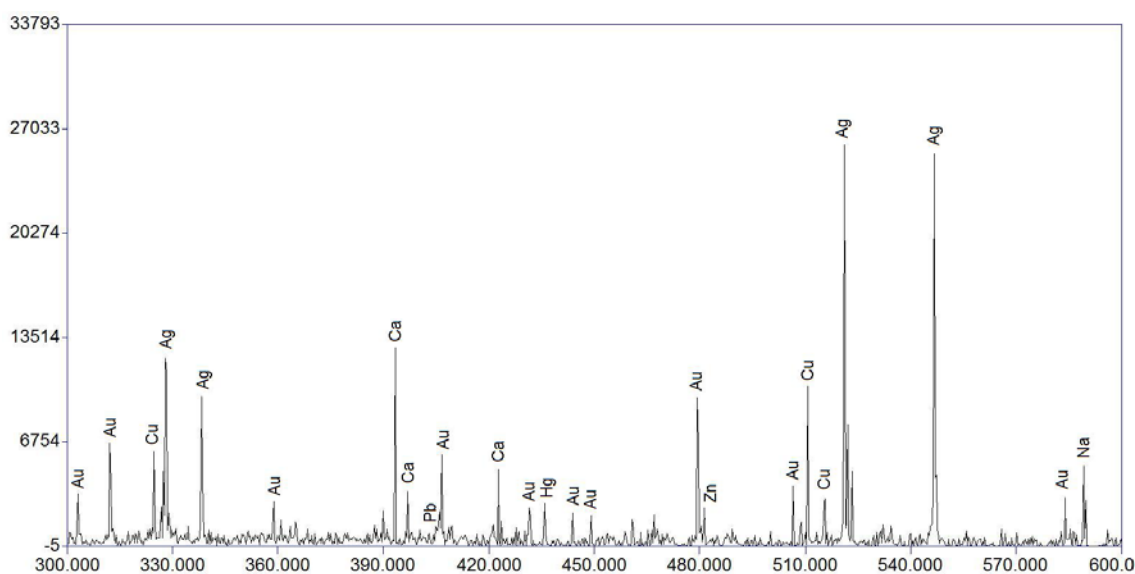
2. PROCEDURA BADAWCZA

Badania koron przedstawionych na rysunku 1 wykonano w układzie pomiarowym przedstawionym na rysunku 2. Zastosowano tu impulsowy laser o energii 10 mJ, emitujący promieniowanie o długości fali 266 nm w impulsie o czasie trwania 4 ns. Promieniowanie plazmy rejestrowano przez okres 5 μ s po 500 ns od impulsu laserowego spektrometrem ESA 4000 w zakresie 200-780 nm. Wiązkę lasera ogniskowano na powierzchni obiektu za pomocą kwarcowej soczewki o ogniskowej 100 mm. Szczegółowy opis i parametry układu eksperymentalnego można znaleźć w [2, 3].

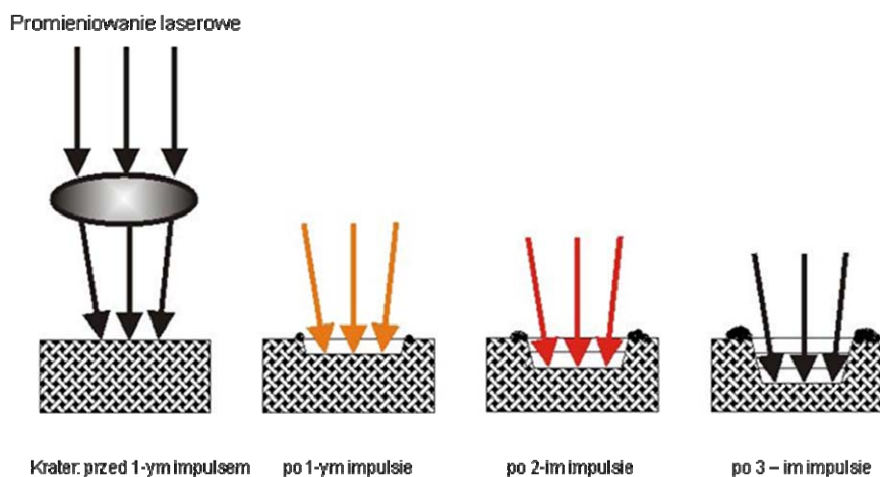


Rys. 2. Schemat układu pomiarowego

Wszystkie pomiary LIBS były prowadzone w tzw. trybie „stratygraficznym”, co oznacza, że w wybranych do badań miejscach koron/opraw kamieni oddawano kolejno w ten sam punkt pewną niezbędną liczbę „strzałów” laserowych, aż do momentu ustabilizowania sygnału pomiarowego. W większości prezentowanych dalej rozkładów stratygraficznych liczba impulsów laserowych wynosiła 30. We wszystkich pomiarach zachowano tę samą geometrię pomiaru i warunki eksperymentu. Pozwoliło to porównywać wyniki, wnioskować o zawartości danego składnika stopu, a także opracować analizę statystyczną, na podstawie której określono podobieństwo składów stopów.



Rys. 3. Widmo LIBS uzyskane w trzecim strzale w górną część kabłąka korony Matki Boskiej



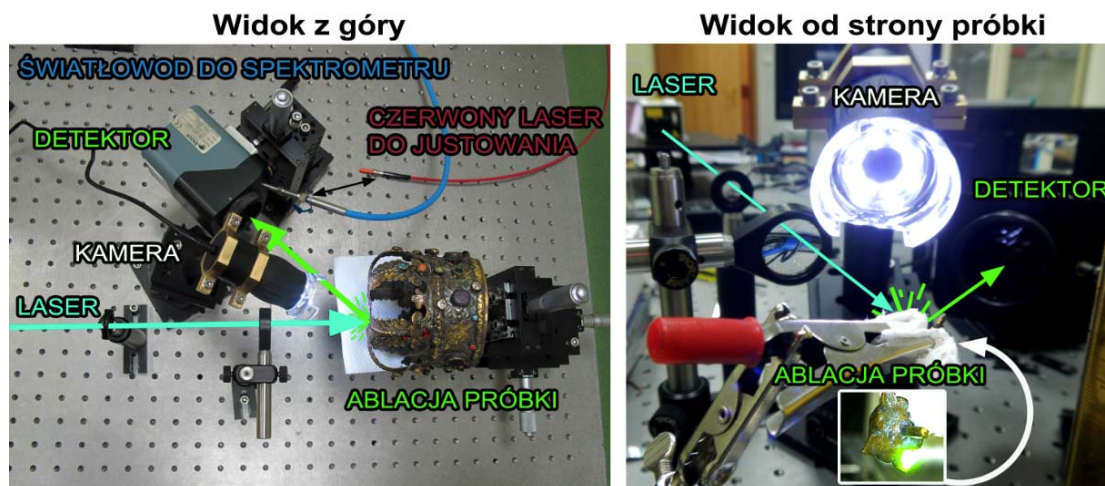
Rys. 4. Idea pomiarów stratygraficznych

Sygnałem pomiarowym uzyskiwanym z każdego impulsu laserowego było widmo promieniowania plazmy, wytwarzane z powierzchni obiektu (kolejno z coraz większej głębokości, ponieważ każdy następny impuls lasera oddziaływał z powierzchnią utworzoną głębiej w wyniku wcześniejszego odparowania warstwy na

skutek oddziaływania poprzednika). Na rysunku 3 przedstawiono widmo LIBS zarejestrowane w trzecim strzale w kabłąku korony Matki Boskiej w punkcie widocznym na rysunku 9. Zaznaczono na nim piki charakterystycznych linii widmowych pierwiastków znajdujących się na głębokości odpowiadającej trzeciemu strzałowi laserowemu. Widoczne są linie widmowe wszystkich pierwiastków występujących w materiałach, z których wykonano korony (brak jedynie linii widmowych cyny, również wchodzącej w niewielkim stopniu w skład stopów, ponieważ rejestrowano je głównie w obszarze 280-290 nm, niepokazanym na rysunku 3). Ideę pomiaru stratygraficznego przedstawiono na rysunku 4.

Mimo że metoda LIBS pozwala na jednoczesną rejestrację wszystkich pierwiastków obecnych w plazmie, w celu zoptymalizowania opracowania wyników pomiarów, obróbce poddawane były sygnały takich pierwiastków, jak Na, Cu, Zn, Ag, Sn, Au, Hg oraz Pb, które najczęściej (prawie zawsze) identyfikowano w widmach. Na kolejnych rysunkach pokazywano właśnie rozkłady tych pierwiastków. Miarą zawartości danego pierwiastka w warstwie o danej głębokości był sygnał reprezentowany przez wybraną linię widmową tego pierwiastka. Na wszystkich wykresach występują zawsze te same linie widmowe.

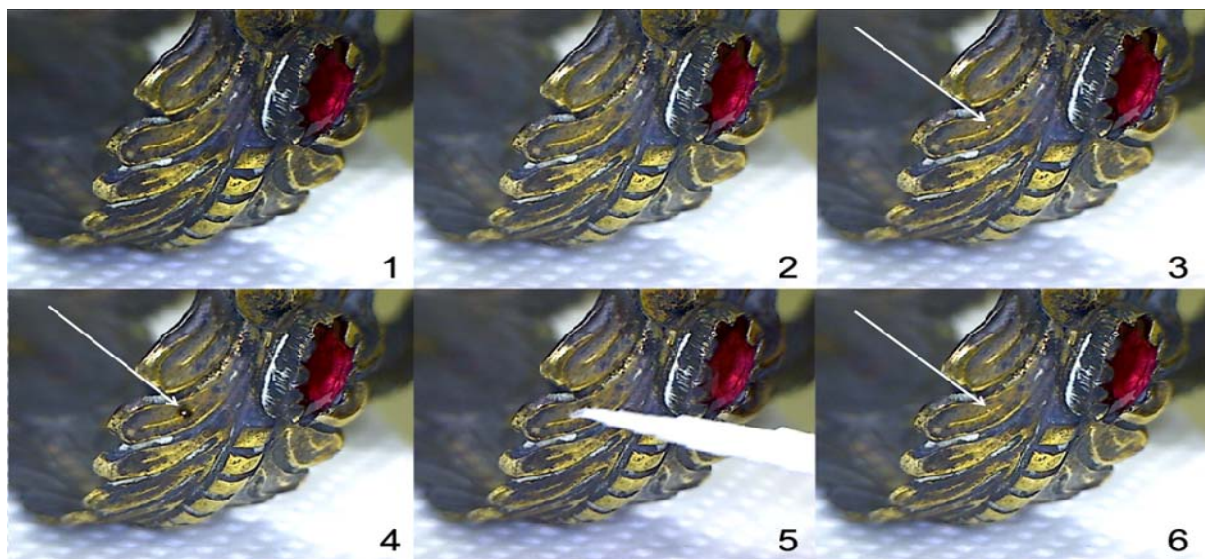
Widok stanowiska badawczego z zainstalowanymi elementami układu pomiarowego z rysunku 2 oraz badaną koroną Matki Boskiej przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Stanowisko badawcze

Ze względu na unikatowość badanych obiektów oraz ich bezcenną wartość historyczną, badania prowadzono w szczególnie ostrożny sposób, ażeby nie doprowadzić do przypadkowego uszkodzenia obiektów. Na rysunkach 6 i 7 pokazano poszczególne fazy prowadzenia badań korony Chrystusa i Matki Boskiej.

Wydawać by się mogło, że czarne nawarstwienie wytworzone wskutek ablacji laserowej wygląda dramatycznie, ale nie jest ono trwałe i łatwo się go pozbyć. Otoczka wytworzona jest przez produkty ablacji. Delikatne dotknięcie patyczka bawełnianego lekko zwilżonego etanolem szybko usuwa produkty ablacji. Alkohol wybrano dlatego, że woda mogłaby spowodować proces korozji na powierzchni stopu. Na rysunkach 6 i 7 widać, jak trudno jest znaleźć obszar analizy LIBS (to jest mikrouszkodzenie).



Rys. 6. Sekwencja pomiarów LIBS w polu pomiarowym na kabłąku korony Chrystusa:

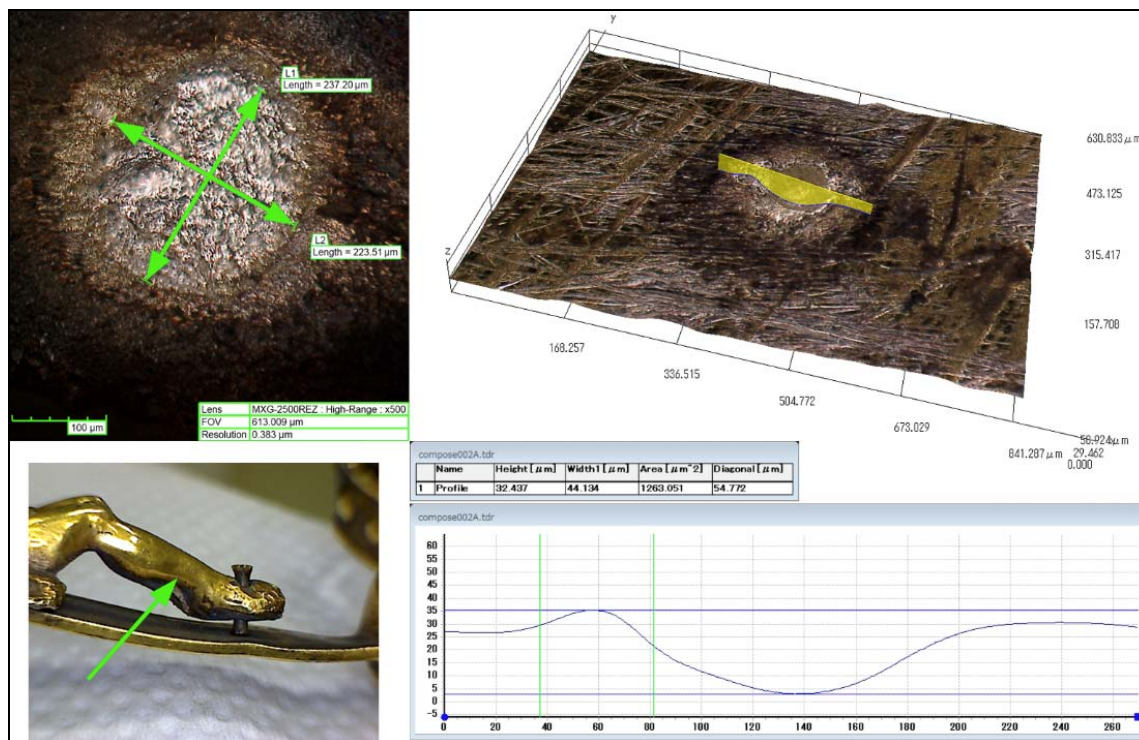
1 – przed pomiarem, 2 – po pierwszym impulsie lasera, 3 – po pięciu impulsach lasera, 4 – po 30 impulsach lasera, 5 – delikatne czyszczenie nawarstwienia za pomocą patyczka bawełnianego zwilżonego w etanolem, 6 – efekt końcowy



Rys. 7. Sekwencja LIBS korony Matki Boskiej:

1 – przed pomiarem, 2 – po 30 impulsach, 3 – po oczyszczeniu

Pewne wyobrażenie o stopniu destrukcyjności przeprowadzonych badań daje również zestawienie wyników pomiarów kraterów ablacyjnych przeprowadzonych na mikroskopie Hirox 8700. Przykład pokazano na rysunku 8. Z pomiarów mikroskopowych wynika, że kratery po oddaniu 30 „strzałów” lasera miały średnicę około 240 μm (0,24 mm), a ich głębokość wynosiła 30-35 μm (0,03 mm). Jak widać w górnej lewej części rysunku 8, w wyniku ablacji powstał prawie kołowy krater, w którego materiale dominuje srebro – główny składnik stopu, z którego wykonano figurę Chrystusa.



Rys. 8. Zestawienie wyników badań za pomocą trójwymiarowego mikroskopu Hirox 8700

3. WYNIKI POMIARÓW LIBS

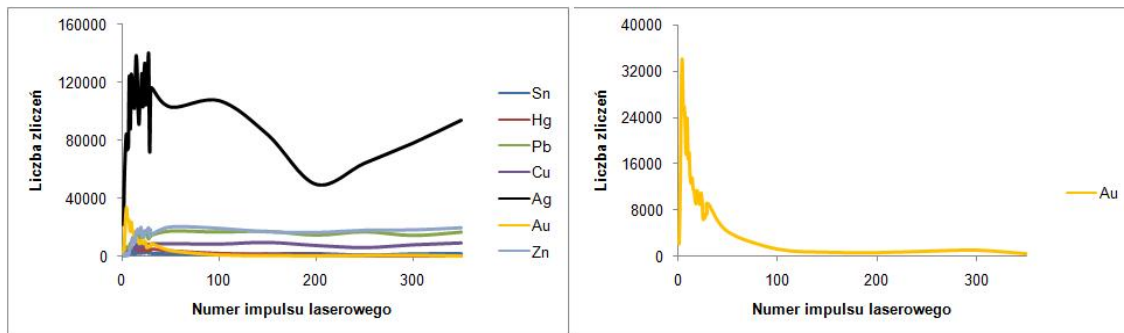
W wyniku pomiarów LIBS otrzymano rozkłady stratygraficzne pierwiastków występujących w stopach, z których wykonano korony Piety. Jak się okazało, głównym składnikiem koron było grubo pozłacane srebro. W widmach LIBS zarejestrowano też linie widmowe rtęci, którego obecność daje informację o technologii złocenia koron. Wyniki pozwoliły stwierdzić, że poszczególne elementy koron Piety (pierwotne korony otwarte, kabłąki i zwieńczenia) zostały wykonane z różnych, chociaż zawierających te same pierwiastki stopów. W świetle danych historycznych [7] nie wydaje się to dziwne. W kolejnych częściach rozdziału pokazano wyniki pomiarów LIBS poszczególnych elementów koron.

3.1. Korona Matki Boskiej

Widok otwartej korony Matki Boskiej przedstawiono na rysunku 9. Na rysunkach 10 i 11 przedstawiono rozkłady stratygraficzne pierwiastków tworzących materiał najstarszej części korony Matki Boskiej (dolna, otwarta korona „piastowska”). Jak widać, warstwa złota znajduje się w powierzchniowej warstwie stopu i zanika w głąb, jednak grubość warstwy złota jest dość znaczna i wynosi kilkadziesiąt mikrometrów. Podobną do złota stratygrafię wykazywały rozkłady sodu i wapnia, typowych zanieczyszczeń środowiskowych.

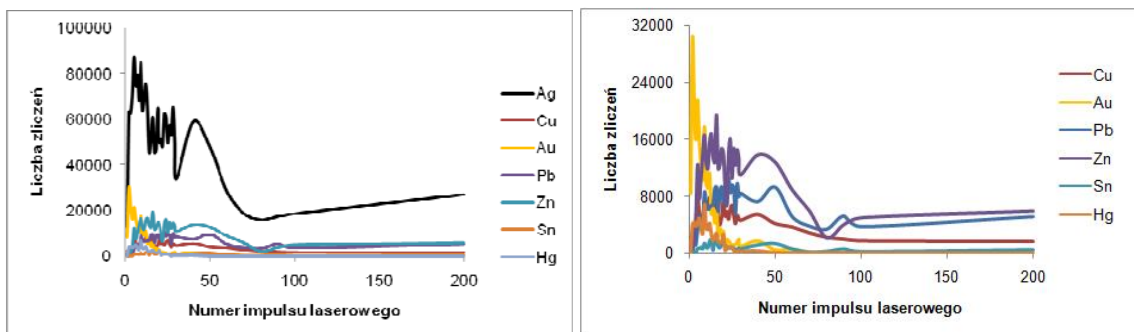


Rys. 9. Korona Matki Boskiej z zaznaczonym miejscem pomiaru

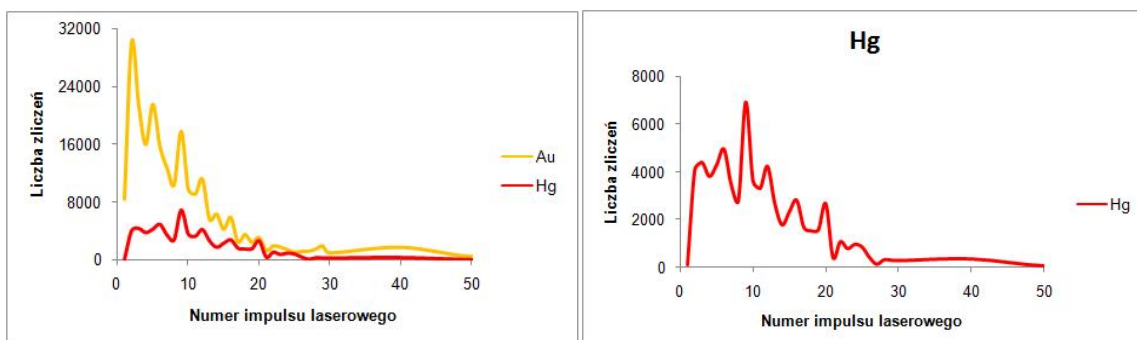


Rys. 10. Rozkłady stratygraficzne Ag, Au, Cu, Zn, Sn, Hg i Pb w koronie Matki Boskiej

Następnym badanym elementem korony Matki Boskiej był kabłąk w formie gwiazdy. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 11 i 12. Tak, jak w przypadku korony otwartej, rozkład złota silnie zmienia się wraz z głębokością – najwięcej złota jest w warstwie powierzchniowej. Bardzo zbliżony jest rozkład rtęci, co świadczy o tym, że złocenie wykonano techniką amalgamatową.



Rys. 11. Stratygrafia głównych składników kabłąka korony Matki Boskiej



Rys. 12. Stratygrafia złota i rtęci w kabłąku korony Matki Boskiej

Ostatnim fragmentem zespołu korony matki Boskiej, na którym wykonano badania LIBS było zwieńczenie korony w postaci jabłka zakończonego krzyżem. Jabłko ze zwieńczenia położone na podstawce w postaci rozetki było mocowane w koronie głównej (a właściwie w kabłąku) za pomocą pręta. Fotografii wszystkich elementów zwieńczenia korony Matki Boskiej na rysunku 13 (niejasne jest przeznaczenie bolca).

Rozkłady stratygraficzne poszczególnych elementów zwieńczenia korony Matki Boskiej przedstawiono na rysunkach 13, 14, 15 i 16.

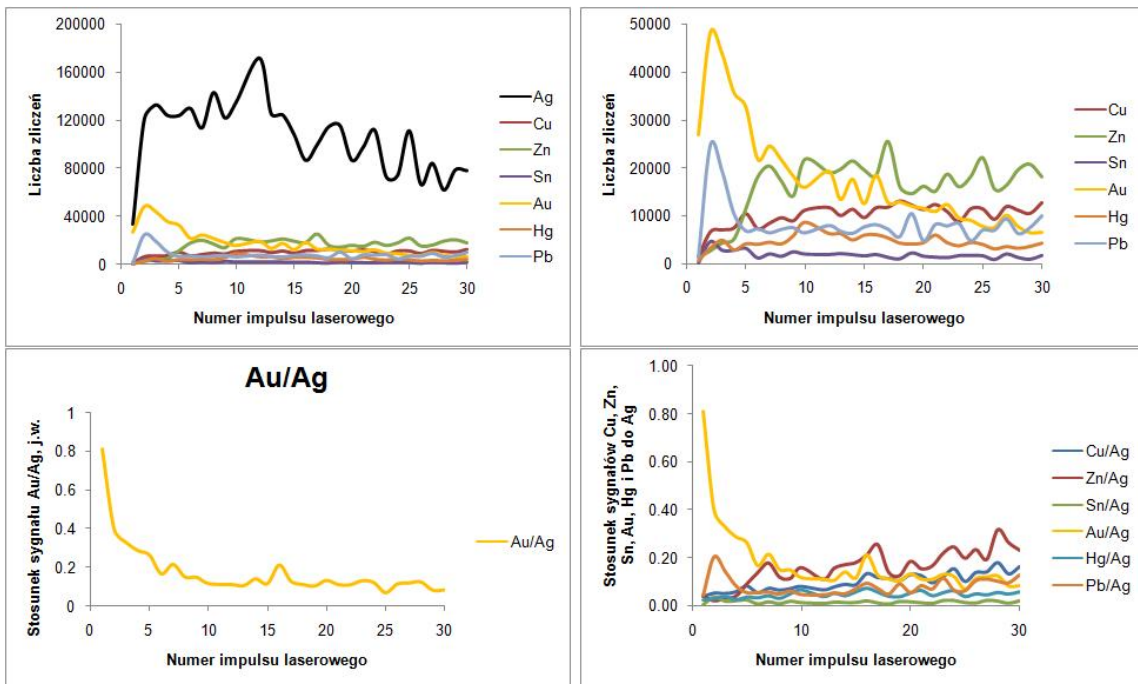
Jak widać z rysunków 14 i 15, składy chemiczne stopów w obu częściach zwieńczenia korony Matki Boskiej (w kuli jabłka i krzyżu) są zbliżone. Występują w nich te same pierwiastki w podobnych proporcjach. Głównym składnikiem stopów obu części jest srebro; złoto znajduje się w cienkiej warstwie na powierzchni stopu.

Podobna sytuacja stratygraficzna występuje na rysunku 16, na którym pokazane zostały rozkłady pierwiastków dla podstawki jabłka. Najsilniejszy sygnał pochodzi od srebra, zaś tak, jak poprzednio, sygnał złota jest wyraźny tylko w powierzchniowej warstwie podstawki.

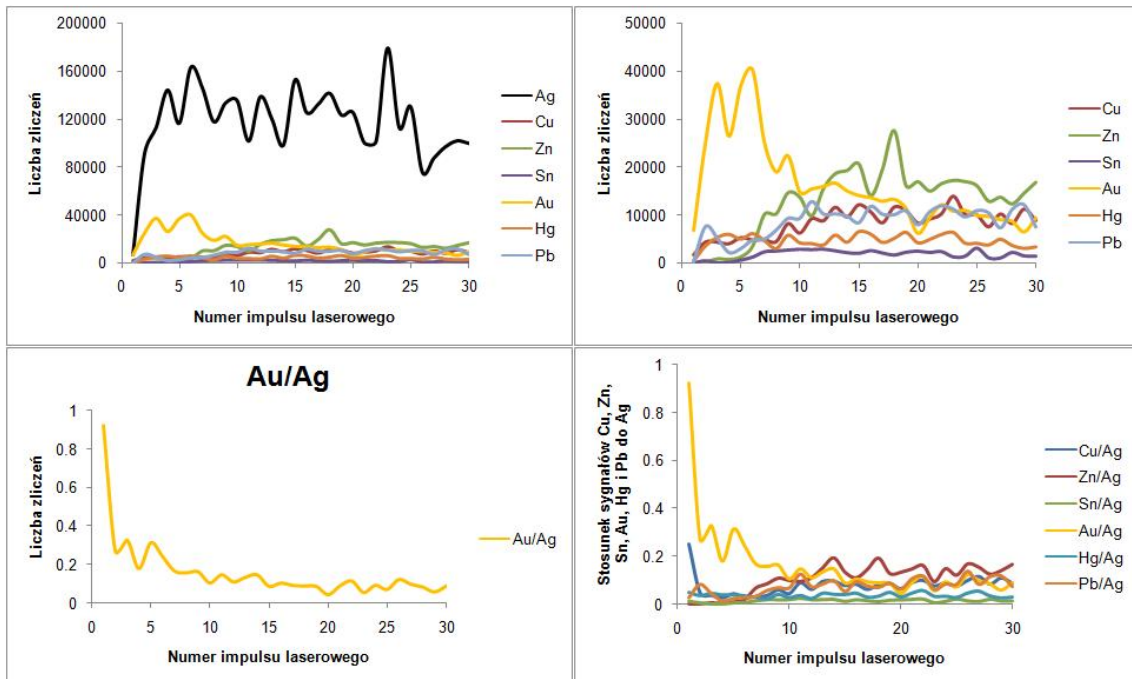
W odróżnieniu do elementów, których rozkłady przedstawiono na rysunkach 14-16, stratygrafia bolca (patrz rys. 17) wykazuje bardzo wyraźną obecność cynku w stopie (silny sygnał) i niewielką zawartość srebra (górny lewy wykres). Względna stratygrafia odniesiona do srebra (górny prawy wykres) uwidacznia trudne do wyjaśnienia dwa piki – skoki zawartości pierwiastków względem Ag). Sytuacja upraszcza się, gdy względną stratygrafię pokażemy w odniesieniu do cynku (oba dolne wykresy) – rozkłady stają się podobne do dotychczas pokazywanych przebiegów we wszystkich elementach zespołu korony Matki Boskiej. Świadczy to o tym, że do wytworzenia użyto innego stopu – jest to zapewne połączony mosiądz o dużej zawartości cynku (przynajmniej w warstwie do kilkudziesięciu mikrometrów od powierzchni przedmiotu).



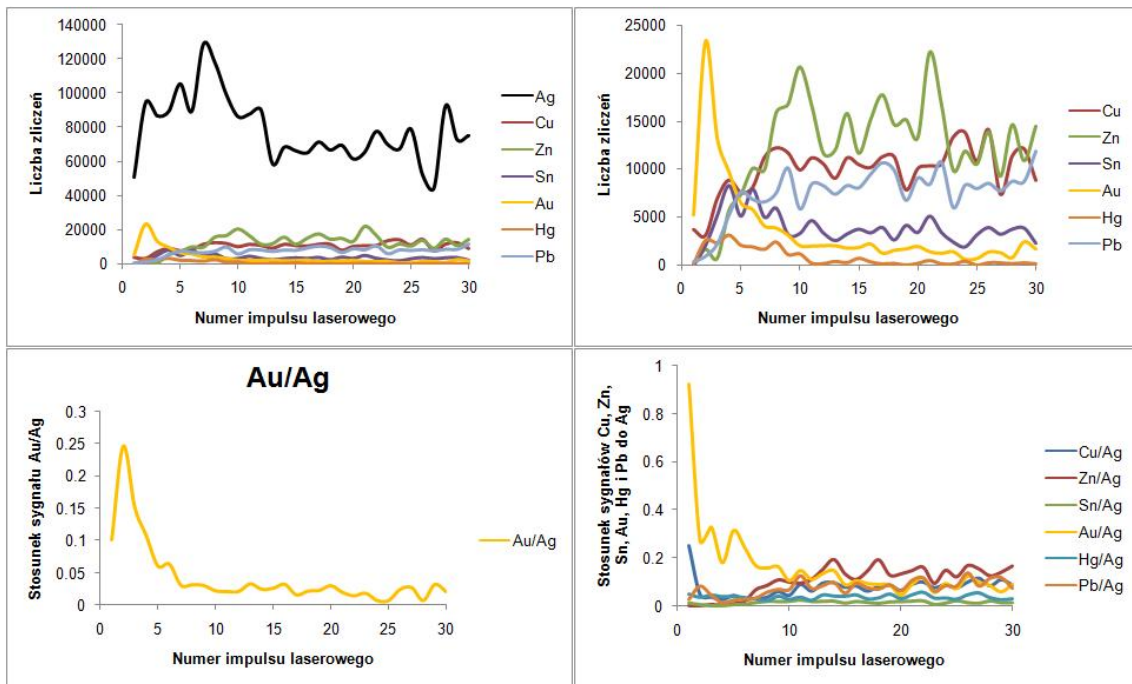
Rys. 13. Elementy zwieńczenia korony Matki Boskiej



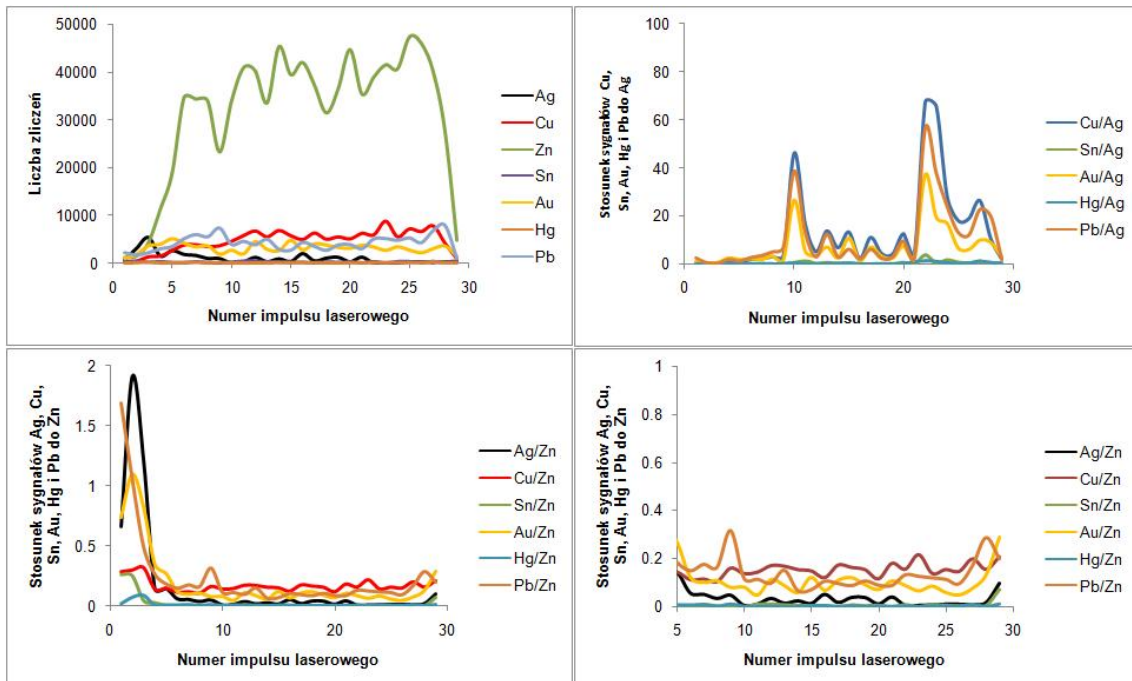
Rys. 14. Stratygrafia pierwiastków w kuli jabłka w zwieńczeniu korony Matki Boskiej



Rys. 15. Stratygrafia krzyża na jabłku w zwieńczeniu korony Matki Boskiej

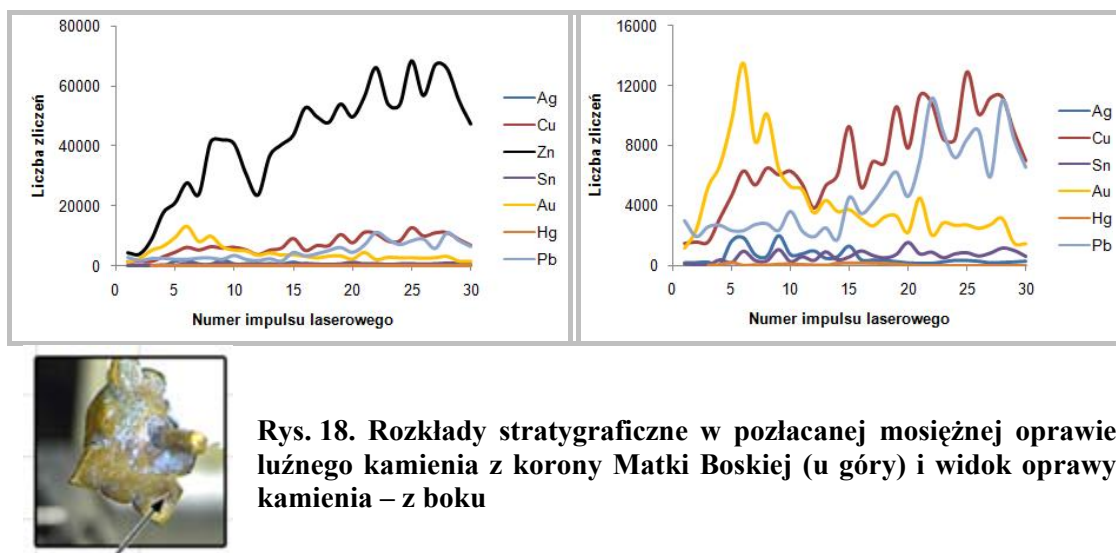


Rys. 16. Stratygrafia podstawki jabłka w zwieńczeniu korony Matki Boskiej

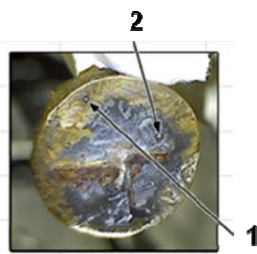


Rys. 17. Stratygrafia bolca wchodzącego w skład zwieńczenia korony Matki Boskiej

Do obu koron przymocowano kamienie szlachetne osadzone w metalowych oprawach. W odróżnieniu od składu korony Matki Boskiej, w oprawach niektórych kamieni z tej korony dominuje cynk – oznacza to, że część kamieni oprawiona jest w nieznacznie pozłacany mosiądz (skład podobny do składu bolca ze zwieńczenia korony Matki Boskiej). Wyniki pomiarów LIBS oprawy jednego z kamieni przedstawiono na rysunku 18.

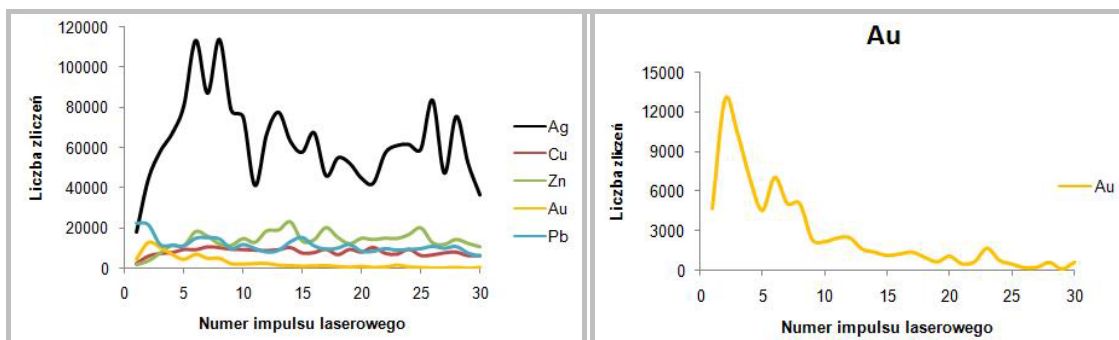


Rys. 18. Rozkłady stratygraficzne w pozłacanej mosiężnej oprawie luźnego kamienia z korony Matki Boskiej (u góry) i widok oprawy kamienia – z boku

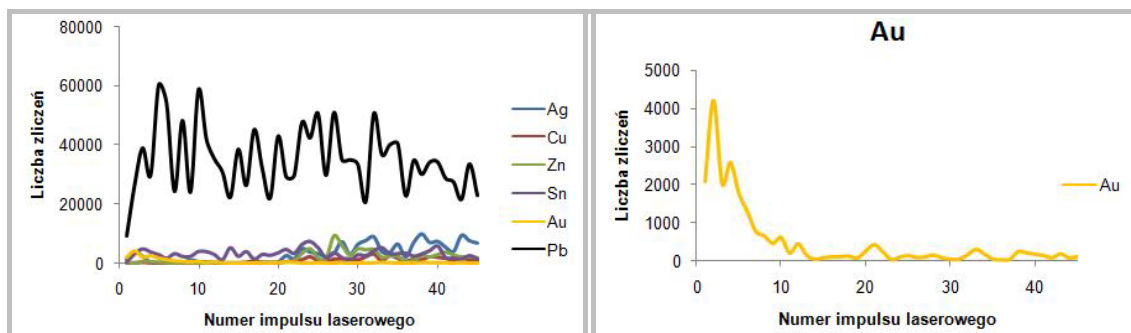


Rys. 19. Oprawa luźnego kamienia korony Matki Boskiej z polami wyczyszczonymi (1) i śladami lutowni (2)

Z kolei oprawa innego kamienia z tej samej korony miała skład zbliżony do materiału korony – dużo srebra, też sporo cynku, ale niewielkie ilości cyny i rtęci. Widok oprawy tego kamienia pokazano na rysunku 19, a rozkłady stratygraficzne na rysunkach 20 i 21. Podstawowa różnica między rozkładami na rysunkach 20 i 21 to wielkość sygnałów srebra i ołowiu. W części oczyszczonej dominuje srebro, zaś w nieoczyszczonej – ołów. Rozkłady pozostałych pierwiastków są zbliżone.



Rys. 20. Rozkłady stratygraficzne dla srebrnej pozłacanej oprawy kamienia z korony Matki Boskiej – fragment wyczyszczony (pole 1 na rys. 19)



Rys. 21. Rozkłady stratygraficzne dla srebrnej pozłacanej oprawy kamienia z korony Matki Boskiej – fragment ze śladami lutowania (pole 2 na rys. 19)

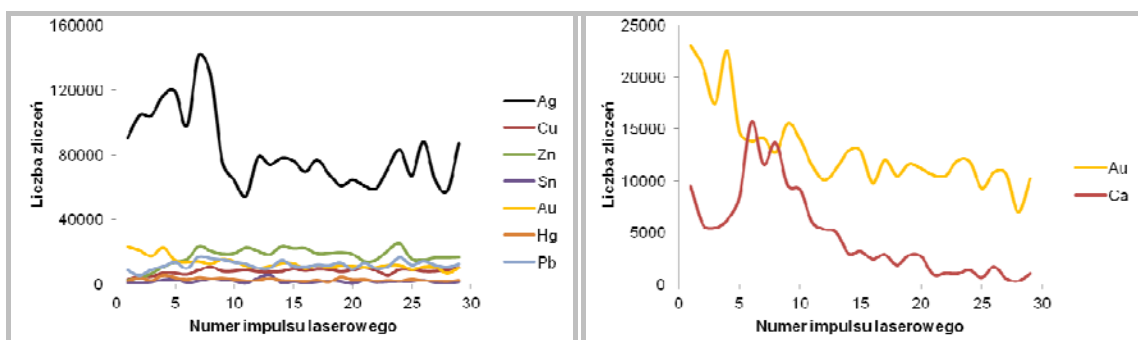
3.2. Korona Chrystusa

W koronie Chrystusa zbadano trzy elementy: koronę pierwotną, kabłąk, zwieńczenie oraz oddzielnie krucyfik. Widok korony Chrystusa przedstawiono na rysunku 22.



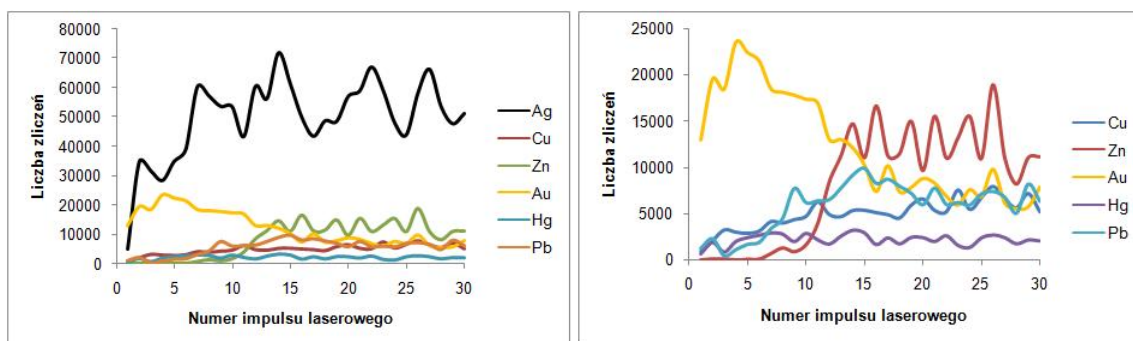
Rys. 22. Korona Chrystusa (korona pierwotna wraz kabłąkiem) z zaznaczonymi polami pomiarowymi

Na rysunku 23 przedstawiono stratygrafię składników stopu, z którego zbudowana jest korona pierwotna.



Rys. 23. Stratygrafia w punkcie pomiarowym nr 1 w koronie Chrystusa

Tak, jak w koronie pierwotnej Matki Boskiej dominuje tu srebro, zawartość cynku wydaje się być nieco wyższa niż w koronie Matki Boskiej. Złoto znajduje się w warstwie powierzchniowej, po 15 impulsach laserowych (około 15-20 μm głębokości) sygnał złota spada o połowę. Zawartość nawarstwienia środowiskowego reprezentowanego przez wapń zanika szybciej niż warstwa złota. Rozkłady zmierzone w kabłąku korony Chrystusa przedstawiono na rysunkach 24 i 25.



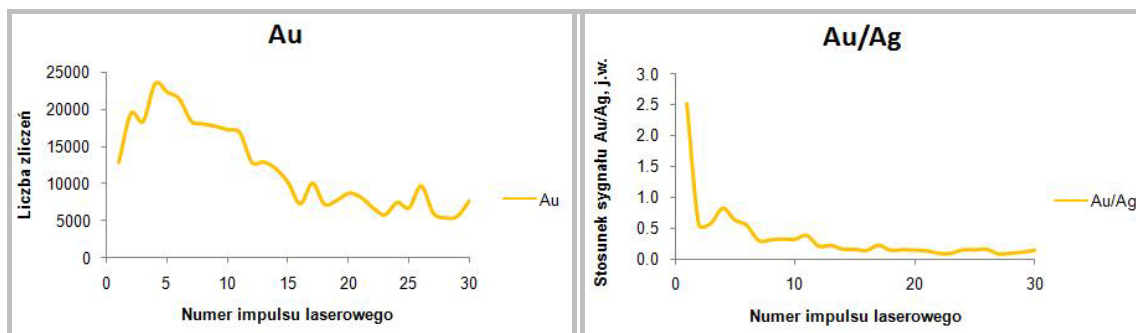
Rys. 24. Rozkłady stratygraficzne głównych pierwiastków w kabłąku korony Chrystusa

Podobnie jak w kabłąku korony Matki Boskiej, główny składnik stopu to srebro, zwraca uwagę wyraźny wzrost zawartości cynku od około 10 impulsu laserowego. Stratygrafia złota wskazuje na łagodnie zanikającą warstwę, co potwierdza rysunek 25, na którym przedstawiono stratygrafie absolutnego i względnego, odniesionego do srebra, sygnału złota. Zanik zawartości złota w stosunku do zawartości srebra jest jednak ostrzejszy, niż przebieg sygnału bezwzględnego wyrażanego przez liczbę zliczeń.

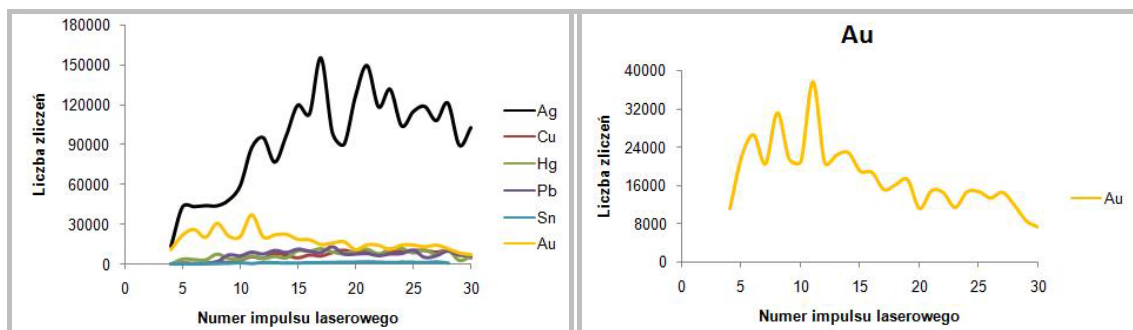
Zwieńczenie korony Chrystusa wykazuje podobny rozkład stratygraficzny, chociaż proporcje pierwiastków są nieco inne – sygnał LIBS pochodzący od cynku i cyny jest dużo mniejszy. Przebiegi przedstawiono na rysunku 26.

W elementach korony Chrystusa, występują te same pierwiastki, co poprzednio, zaś same rozkłady są zbliżone. Najbardziej rozmyta warstwa złota występuje na zwieńczeniu korony.

W zakończeniu stratygrafii LIBS, na rysunkach 28-31 przedstawiono wyniki badań krucyfiksu, należącego do zespołu korony Chrystusa (zwieńczenie). Fotografię krzyża z zaznaczonymi miejscami pomiarowymi pokazano na rysunku 27 (po prawej – zbliżenie pól pomiarowych, dla których wyniki przedstawiono na rysunkach 28-31).



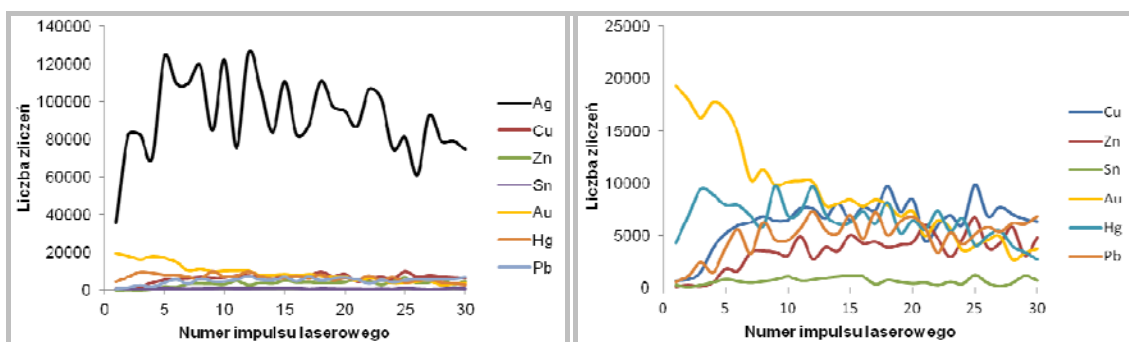
Rys. 25. Rozkłady stratygraficzne złota w kabluku korony Chrystusa (po lewej liczba zliczeń złota, po prawej – w odniesieniu do zliczeń srebra)



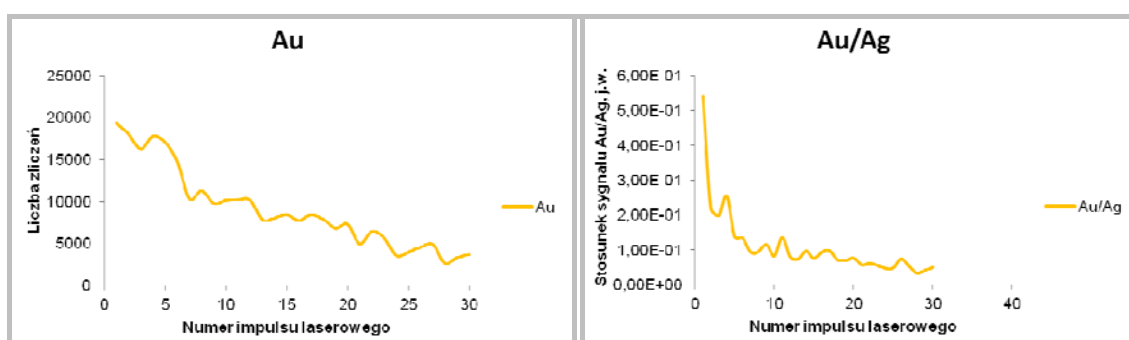
Rys. 26. Rozkłady stratygraficzne zwieńczenia korony Chrystusa



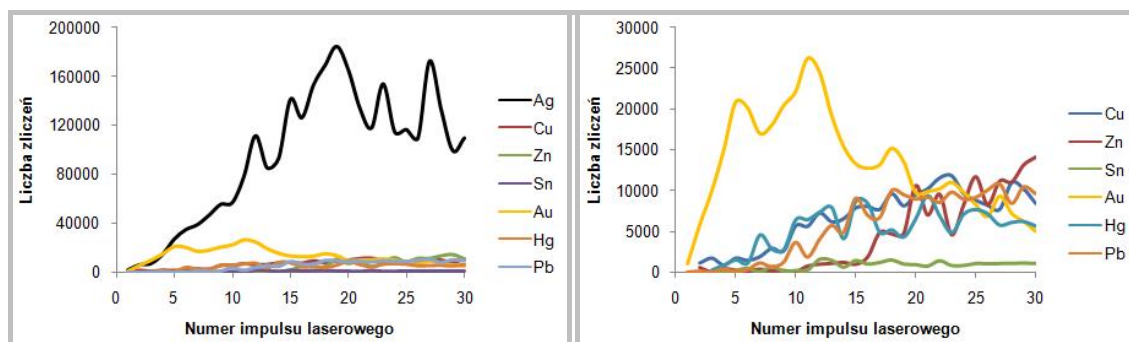
Rys. 27. Krucyfiks z zaznaczonymi miejscami pomiaru



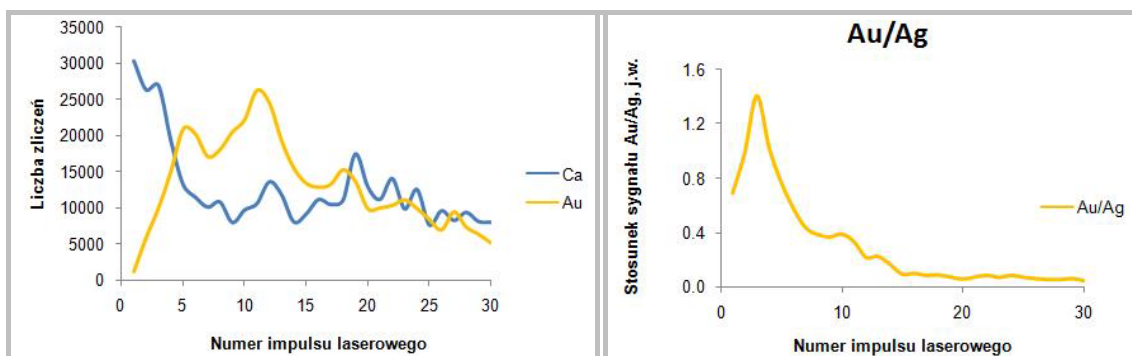
Rys. 28. Stratygrafia w krzyżu (tylna strona krzyża, punkt pomiarowy 1) głównych pierwiastków (po lewej ze srebrem, po prawej bez srebra)



Rys. 29. Stratygrafia złota w krzyżu (tylna strona krzyża), po lewej zliczenia linii złota, po prawej w odniesieniu do srebra



Rys. 30. Stratygrafia w figurze Chrystusa (krucyfiks): po lewej wszystkie pierwiastki, po prawej – bez srebra



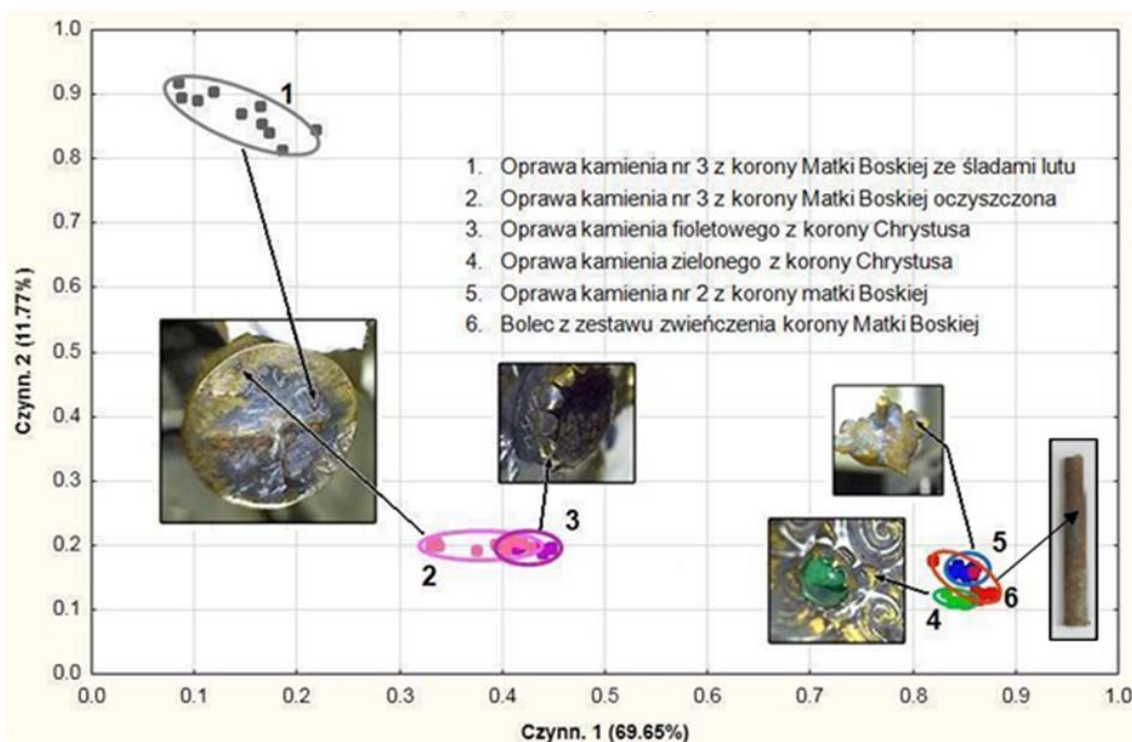
Rys. 31. Rozkłady wapnia i złota w powierzchniowej warstwie figury Chrystusa w krucyfiksie – po lewej, po prawej – rozkład złota względem srebra

W przypadku rozkładów dla figury Chrystusa w krucyfiksie zaobserwowano, podobnie jak dotychczas, dominację srebra i wyraźny sygnał złota.

4. ANALIZA STATYSTYCZNA WIDM LIBS

W analizie i interpretacji pomiarów LIBS bardzo przydatne jest zastosowanie wielowymiarowych metod statystycznych. Należą do nich i często są stosowane Analiza Głównych Składowych (PCA) i Analiza Czynnikowa (FA). W niniejszej pracy zastosowano analizę czynnikową. Jak wspomniano we wstępie, idea analizy FA sprowadza się do redukcji wielu zmiennych wejściowych, które mogą być ze sobą skorelowane nie zawsze w jasny sposób, do znacznie mniejszej liczby nowych, nieskorelowanych zmiennych – tzw. czynników. Analiza czynnikowa umożliwia dokonywanie klasyfikacji danych wejściowych, co oznacza, że w wyniku obróbki danych otrzymujemy w nowym układzie współrzędnych punkty pomiarowe reprezentujące poszczególne widma w całości, zaś ich położenie wyznacza stopień podobieństwa (lub identyczności) widm. Graficzne wyniki obróbki statystycznej dodatkowo potwierdzają hipotezy zbudowane w oparciu o rozkłady stratygraficzne lub pozwalają takie hipotezy eliminować. W pokazanych poniżej analizach widm LIBS nowe zmienne – czynniki – przenoszą od 80 do 90% informacji w wejściowych widmach LIBS.

Na rysunku 32 przedstawiono analizę czynnikową widm LIBS uzyskanych podczas badania opraw kamieni.

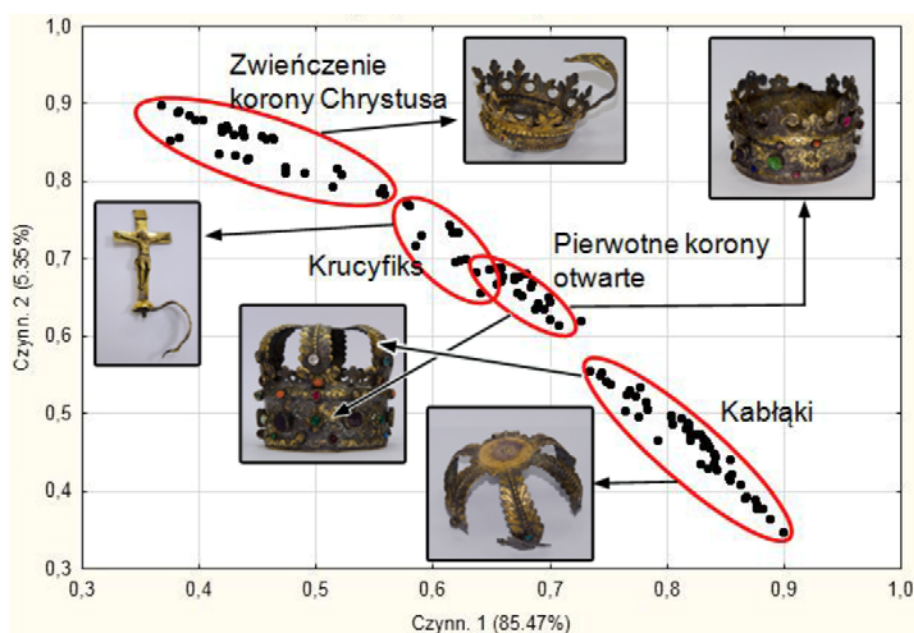


Rys. 32. Analiza czynnikowa opraw kamieni

Zmiennymi wejściowymi było 30 widm LIBS pięciu opraw kamieni i bolca z zestawu „jabłka” korony Matki Boskiej. Na wykresie całe widmo LIBS składające się z ponad 50 000 wartości spektralnych reprezentowane jest w postaci punktu leżącego w układzie współrzędnych, którymi są tzw. czynniki. Warto zauważyć, że dwie nowe zmienne (czynniki) niosą ponad 80% informacji zawartej w 30 widmach LIBS. Bliskość położenia na wykresie świadczy o dużym podobieństwie składu chemicznego (bo widmo odzwierciedla skład chemiczny materiału, z którego zostało uzyskane). Jak widać, oprawy czterech kamieni zostały wykonane z dwóch rodzajów stopów – bardzo bliskie położenia kamieni 2 i 3 oraz 4 i 5. Dla lepszej wizualizacji przydatności wielowymiarowej analizy statystycznej pokazano również położenia widm zabrudzonej lutowiem oprawy kamienia nr 3 z korony Matki Boskiej.

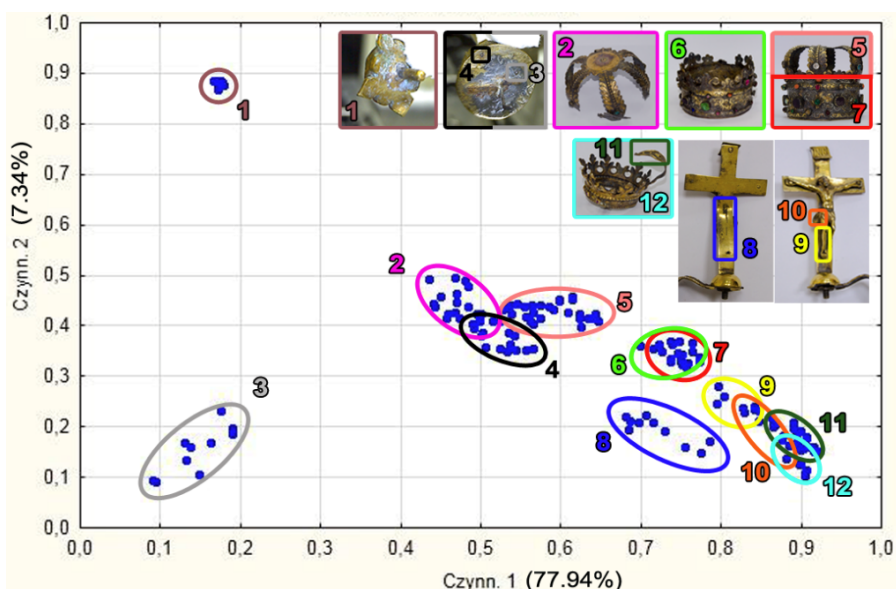
Rysunek 32 potwierdza wnioski z rozkładów stratygraficznych przedstawionych wcześniej na rysunkach 17, 18, 20 i 21. Bolec z zestawu jabłka w zwieńczeniu korony Matki Boskiej ma bardzo podobny skład, jak oprawy dwóch badanych kamieni szlachetnych, co sugeruje, że mógł być wykorzystywany jako materiał wyjściowy, z którego wycinano cienkie plasterki stopu do wykucia blachy, z której następnie wykonywano oprawy kamieni.

Na kolejnych rysunkach 33 i 34 zestawiono wyniki analizy czynnikowej koron Matki Boskiej i Chrystusa (łącznie z krucyfiksem) – rys. 33, oraz wszystkich badanych elementów koron Piety ze Skrzatusza (rys. 34). Z rysunku 33 wynika, że poszczególne elementy koron wykonane zostały z różnych stopów, chociaż wszystkie zawierały srebro, cynk, miedź, złoto, cynę, rtęć i ołów (lecz w różnej proporcji). Największe różnice w składzie chemicznym występują dla kabłąków i zwieńczenia korony Chrystusa. Skład krucyfiks jest zbliżony do składu koron pierwotnych. Charakterystyczne jest to, że obie korony pierwotne mają bardzo zbliżony skład – można przyjąć, że zostały wykonane z tego samego stopu. Podobny wniosek można wysnuć dla kabłąków. Może to świadczyć o tym, że zarówno korony, jak i kabłąki zostały wykonane w takich samych, lecz nie tych samych okresach (co potwierdza ekspertyza historyczna [7]).

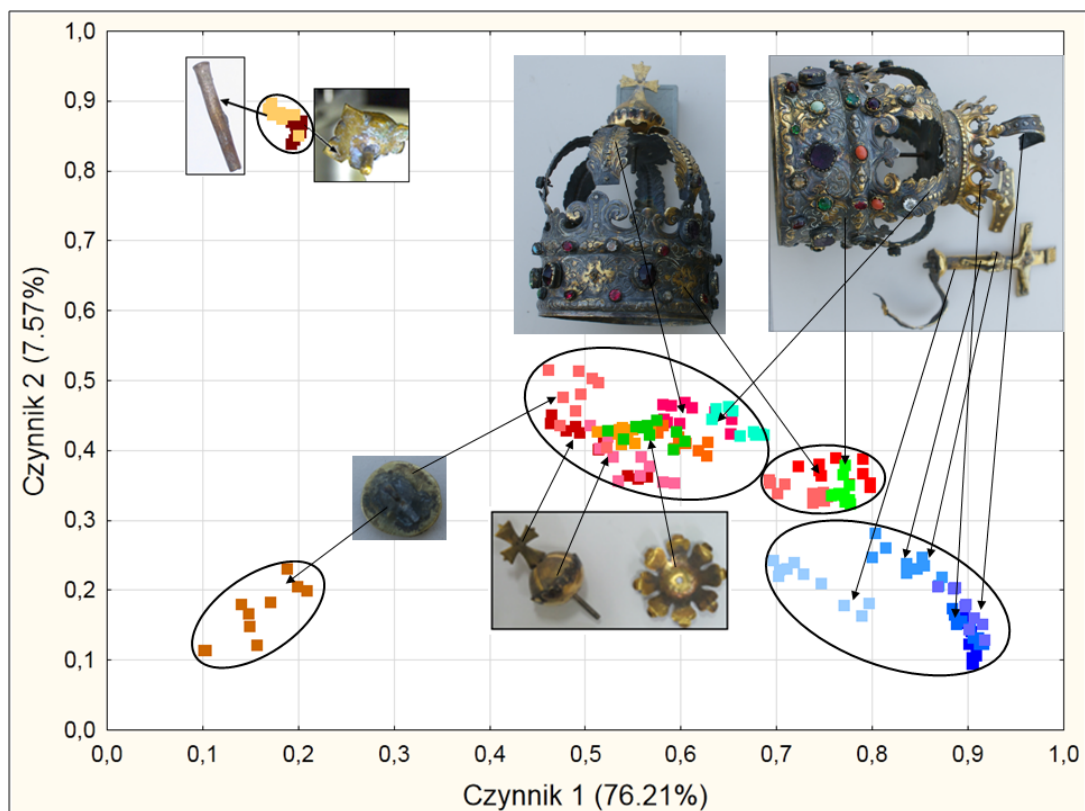


Rys. 33. Analiza czynnikowa koron

Zestawienie wyników (rys. 34) analizy czynnikowej wszystkich badanych elementów koron Piety ze Skrzatusza pozwala stwierdzić, że niemal identyczny skład chemiczny opraw dwóch kamieni i bolca z zestawu jabłka w zwieńczeniu korony Matki Boskiej (patrz rys. 32) był z kolei najbardziej odmienny od składu pozostałych elementów koron Piety, przedstawionych na rysunku 33.



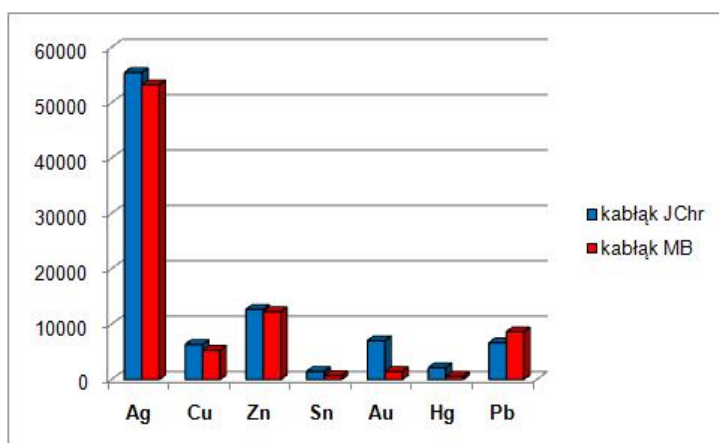
Rys. 34. Analiza czynnikowa badanych elementów koron Piety ze Skrzatusza



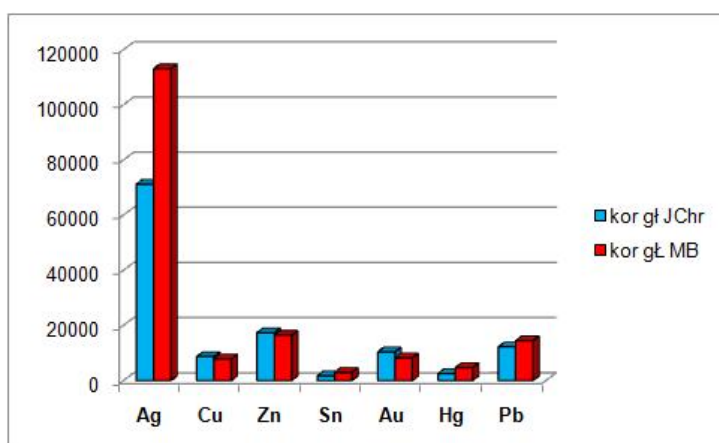
Rys. 35. Analiza czynnikowa wszystkich przebadanych elementów koron Piety ze Skrzatusza

Zestaw zwieńczenia korony Matki Boskiej (jabłko, krzyż, podstawka) wykonano z tych samych materiałów, co korony pierwotne. Wyniki analizy statystycznej dla wszystkich przebadanych elementów pokazano na rysunku 35. Z porównania położenia widm poszczególnych elementów koron z rysunków 34 i 35 widać wyraźnie, że przebadany później zestaw „jabłka” wykonano z takich samych stopów, co pozostałe części Piety (z lewej strony u góry do widm kamienia „dołączyły” widma bolca, zaś jabłko, krzyż i podstawka jabłka „utoneły” w widmach kabłąków).

Wiarygodnym potwierdzeniem wniosków z analizy statystycznej są zestawienia średnich wartości sygnałów pochodzących od poszczególnych pierwiastków w różnych elementach koron Piety. Przykładowe zestawienia dla kabłąków i koron pierwotnych Chrystusa i Matki Boskiej pokazane zostały na rysunkach 36 i 37. Prezentowane wartości zliczeń są wartościami uśrednionymi dla 10 impulsów laserowych (pomiędzy 21. a 30. strzałem laserowym w dane miejsce elementu korony).

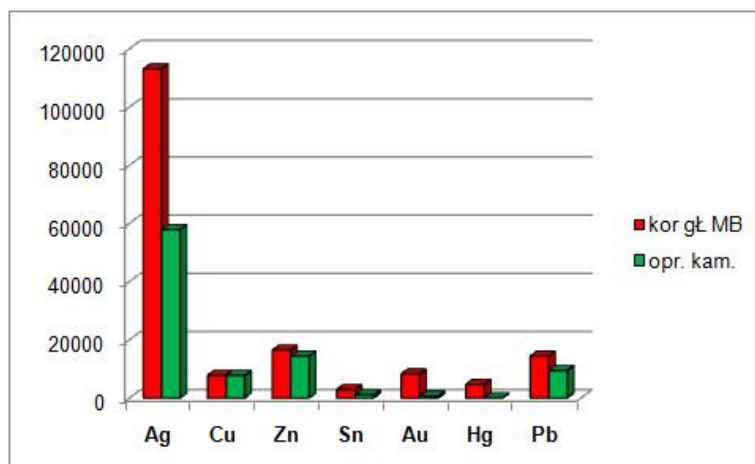


Rys. 36. Zestawienie sygnałów pierwiastków obecnych w kabłąkach koron Piety



Rys. 37. Zestawienie sygnałów pierwiastków obecnych w koronach pierwotnych Piety

Jak widać, składy stopów użytych w kabłąkach koron Matki Boskiej i Chrystusa są bardzo zbliżone (większa różnica występuje tylko dla złota), podobnie jak składy stopów w koronach pierwotnych (tu różnica występuje dla srebra). Pewien wkład w rozrzut danych może wносить niepowtarzalność ustawienia badanego obiektu na stanowisku badawczym. Niemniej jednak zgodność zawartości poszczególnych pierwiastków jest zadawalająca i potwierdza wnioski z analizy statystycznej.



Rys. 38 Zestawienie sygnałów pierwiastków obecnych w koronie pierwotnej Matki Boskiej i oprawie jednego z kamieni tej korony

Dla przykładu, na rysunku 38 pokazano zestawienie zawartości pierwiastków w koronie Matki Boskiej i oprawie jednego z kamieni w tej koronie. Widać wyraźnie, że w oprawie jest dużo mniej srebra, cyny, złota i rtęci – stąd wniosek, że stopy są różne.

5. WNIOSKI

Przedstawione rezultaty badań jednoznacznie wskazują na przydatność spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym (metody LIBS) do badania zabytkowych obiektów wykonanych z metalu. Metoda umożliwiła również określanie stratygrafii powierzchniowych warstw stopów.

Zastosowanie analizy czynnikowej (FA) do analizy widm LIBS potwierdziło jej użyteczność w klasyfikacji wyników otrzymanych metodą LIBS. Otrzymane wyniki świadczą o bardzo dużej przydatności metody FA jako potężnego narzędzia umożliwiającego analizę złożonych struktur i klasyfikację danych w pomiarach spektroskopowych.

Najważniejsze rezultaty pracy są następujące:

- obie korony pierwotne zostały wykonane najprawdopodobniej z takiego samego stopu srebra z niewielkimi dodatkami miedzi, cynku, ołowiu i cyny. Stop srebra został grubo pokryty warstwą złota przy użyciu techniki amalgamatowej (zidentyfikowano rtęć w warstwie powierzchniowej);
- dołączane w późniejszych okresach kabłąki i zwieńczenia koron zostały wykonane z innych stopów, chociaż o zbliżonym składzie;
- największe różnice w składzie chemicznym zaobserwowano dla niektórych opraw kamieni, chociaż pozostałe oprawy wykonano ze stopów podobnych do materiału, z którego powstały kabłąki;
- bolec z zestawu jabłka w zwieńczeniu korony Matki Boskiej o identycznym składzie, jak oprawy dwóch kamieni szlachetnych, mógł być wykorzystywany jako element zapasowy, z którego wykonywano oprawy kamieni.

Prezentowane wyniki mają charakter jakościowy. Przyczyną pewnych fluktuacji i rozrzutów wyników LIBS w paru przypadkach jest, według autorów, zbyt niska energia impulsu laserowego, niepozwalająca uzyskać użytecznego sygnału. Ze względu jednak na ogromną wartość badanych obiektów, nie zdecydowano się na pracę z silniejszymi parametrami lasera wytwarzającego plazmę na powierzchni koron, gdyż mogłoby to doprowadzić do powstania nieco większych mikrouszkodzeń tych unikatowych dzieł sztuki, czego za wszelką cenę starano się podczas badań unikać.

Podziękowania

Artykuł został przedstawiony na konferencji POOMT 2014 w Baranowie Sandomierskim w dniach 28-30 maja 2014 r., dofinansowanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge 2006.
2. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J.: Physical phenomena disturbing LIBS analysis. Proceedings of SPIE, 6618, V-1-V-10, 2007.
3. Sarzyński A., Skrzeczanowski W.: Zastosowanie spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym do badania obiektów zabytkowych i dzieł sztuki. Nauka i zabytki. Nauki ścisłe w służbie archeologii, ochronie zabytków oraz historii, praca zbiorowa, Państwowe Muzeum Archeologiczne, Warszawa 2008, 93-104.
4. Skrzeczanowski W., Pankowski P.: Selected LIBS Results For Artworks Investigations. International Conference LIBS 2008, Berlin, Germany 2008, 69-70.
5. Ciupiński Ł., Fortuna-Zaleśna E., Garbacz H., Koss A., Kurzydłowski K.J., Marczak J., Mróz J., Onyszczyk T., Rycyk A., Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Strzelec M., Zatorska A., Żukowska G.Z.: Comparative Laser Spectroscopy Diagnostics for Ancient Metallic Artefacts Exposed to Environmental Pollution. Sensors, 4926-4949, 2010.
6. Skrzeczanowski W.: Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym w badaniach warstw wierzchnich metalowych dzieł sztuki. Inżynieria Materiałowa, nr 3, 2001, 218-227.
7. Kochanowska J.: Ekspertyza dotycząca zabytku ruchomego: Korony Piety z kościoła parafialnego pw. Wniebowzięcia NMP w Skrzatuszu, Bielikowo, 31 grudnia 2011 r.
8. Panek T.: Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej. Oficyna Wydawnicza SGH, Warszawa 2009.
9. Frątczak E. i in.: Wielowymiarowa analiza statystyczna. Teoria – przykłady zastosowań z systemem SAS. SGH w Warszawie, Warszawa 2009.
10. Balicki A.: Statystyczna analiza wielowymiarowa i jej zastosowania społeczno-ekonomiczne, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2009.
11. STATISTICA10 PL, Pakiet zaawansowany. 2011.
12. Skrzeczanowski W., Antonik A.: Analiza widm spektroskopii emisyjnej za pomocą wielowymiarowych metod statystycznych. Prace Instytutu Elektrotechniki, z. 255, 2012, 175-195.

Rękopis dostarczono dnia 16.04.2014 r.

STATISTICAL ANALYSIS OF LIBS SPECTRA
OF CROWNS OF PIETA FROM SKRZATUSZWojciech SKRZECZANOWSKI, Jan MARCZAK
Bartosz DAJNOWSKI, Andrzej KOSS
Janina KOCHANOWSKA, Janusz MRÓZ

ABSTRACT *The research of crowns built for Pieta from the parish church in Skrzatusz is presented in the paper. Laser Induced Breakdown Spectroscopy, optical microscopy, and statistical factorial analysis were taken as diagnostic tools. History of the crowns begins in the XVIIth century from open shape, and then via addition of bows, crowning, and decorations goes on almost to the end of XIX century. LIBS measurements confirmed earlier data that crowns were made of a very thick gold-plated solid silver. Some differences between concentrations of component elements (Cu, Zn, Ag, Sn, Au, Hg, and Pb) in different crown parts were found which were next confirmed by multivariate factorial analysis. LIBS measurements showed that different crown parts were made of a bit different alloys. Optical digital microscopy demonstrated a very low destructivity caused by LIBS measurements which was found in 3D crater images.*

Keywords: LIBS, factorial analysis, Pieta

Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI jest specjalistą z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Autor i współautor ponad 100 artykułów i referatów prezentowanych w czasopismach i na konferencjach naukowych. Aktualnie w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej zajmuje się badaniami z zakresu spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym.



Dr hab. inż. Jan MARCZAK (prof. WAT) ukończył studia na kierunku fizyki technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w roku 1973. Stopień doktora habilitowanego otrzymał w dziedzinie inżynierii powierzchni. Specjalizuje się w technice laserowej i jej zastosowaniach w mikrotechnologii oraz ochronie i konserwacji dziedzictwa kultury. Kieruje Laboratorium Zastosowań Laserów w Instytucie Optoelektroniki WAT. Zajmuje się oddziaływaniem silnego promieniowania laserowego z materiałami w zastosowaniach inżynierii materiałowej oraz technologii utwardzania powierzchni materiałów.

Mgr Bartosz DAJNOWSKI ukończył w 2013 roku Winterthur University of Delaware na kierunku konserwacji dzieł sztuki. Odbył roczną praktykę w Muzeum w Filadelfii oraz w Instytucie Optoelektroniki. Specjalizuje się w optycznych metodach diagnostyki dzieł sztuki oraz nowoczesnymi metodami konserwacji. Aktualnie jest wicedyrektorem Conservation of Sculpture & Objects Studio.



Prof. Andrzej KOSS otrzymał tytuł magistra sztuki na kierunku rzeźby na Akademii Sztuki w Warszawie w 1972 r., a w 1974 r. tytuł magistra sztuki na kierunku konserwacji (ASP). W 1979 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie konserwacji sztuki na Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie. Zawodowo koncentruje się na rozwoju procedur konserwacji oraz technik oczyszczania dzieł sztuki i obiektów architektury. Koordynował ponad 30 dużych projektów konserwatorskich w Polsce, na Ukrainie, we Francji i Chorwacji. Pracuje jako stały ekspert Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego i wielu innych polskich instytucji konserwatorskich. Jest członkiem ICOMOS.

Dr Janina KOCHANOWSKA – historyk sztuki, autorka ponad 40 publikacji naukowych i wielu popularnonaukowych dotyczących sztuki Pomorza Zachodniego. Rzeczoznawca dzieł sztuki (specjalność – sztuka nowożytna Pomorza), wieloletni wykładowca Wyższej Szkoły Sztuki Użytkowej w Szczecinie, prezes Stowarzyszenia Akademia Umiejętności „Tradycja”, propagującego wiedzę o kulturze i sztuce Pomorza Zachodniego.



Mgr Janusz MRÓZ – historyk i konserwator dzieł sztuki (specjalizacja: konserwacja obiektów metalowych). Pracę zawodową rozpoczął w PP PKZ jako kierownik Pracowni Konserwacji Metalu. W latach 1995-2007 kierował działem naukowym w Ośrodku Ochrony Zbiorów Publicznych. Współpracował z Międzyuczelnianym Instytutem Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki od początku jego powstania. Od 2008 r. wykładowca kursu konserwacji metalu na Wydziale Konserwacji i Rekonstrukcji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie. Rzeczoznawca Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego i Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków.