



Ewa Doleżyńska-Sewerniak*, Rafał Jendrzejewski**, Anna Klisińska-Kopacz***

 orcid.org/0000-0003-1574-4478

 orcid.org/0000-0001-6637-7116

Mirostaw Sawczak**

 orcid.org/0000-0002-1365-5351

Nieinwazyjne badania spektroskopowe rysunków Szymona Czechowicza i jego uczniów

Non-invasive spectroscopy analysis of sketches by Szymon Czechowicz and his students

Słowa kluczowe: Szymon Czechowicz, warsztat artysty w XVIII wieku, identyfikacja narzędzi rysunkowych, badania nieinwazyjne (RS, XRF, NIR, IRFC)

Key words: Szymon Czechowicz, an artist's kit in the 18th century, identification of drawing tools, non-invasive research (RS, XRF, NIR, IRFC)

WPROWADZENIE

W artykule zaprezentowane zostały wyniki nieinwazyjnych badań szkiców przypisywanych Szymonowi Czechowiczowi. Badaniom poddano prace pochodzących ze zbiorów Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego, Muzeum Narodowego w Krakowie (dalej MNK) oraz Muzeum Narodowego w Warszawie (dalej MNW)¹.

Analizowane szkice są niewielkich rozmiarów: od 9,4 × 8,2 cm do 44 × 26 cm. Wykonane zostały na papierze czerpanym. Niektóre z nich na papierze barwionym na niebiesko. Wykonane są w różnych technikach i pochodzą z okresu zarówno nauki malarza w Rzymie, jak i lat po powrocie Czechowicza z Włoch. Są to szkice koncepcyjne, studia szat, głów, rąk i stóp, całych postaci, puttów, odrisy znanych motywów graficznych oraz studia brązowych lub woskowych odlewów figurek o uwydatnionej muskulaturze, przeznaczonych do studiowania anatomii (fr. *écorché*).

INTRODUCTION

The article presents the results of non-invasive analyses of the sketches attributed to Szymon Czechowicz. The research concerned the works from the collections of the Jagiellonian University Museum, the National Museum in Krakow (further NMK) and the National Museum in Warsaw (further NMW)¹.

The analysed drawings are small: between 9.4 × 8.2 cm and 44 × 26 cm. They were made on handmade paper, and some on blue-tinged paper. They were made using various techniques and date back to the period when the painter studied in Rome, and the time after Czechowicz returned from Italy. They are conceptual sketches, studies of attire, heads, hands and feet, whole persons, putti, copies of well-known graphic motifs and studies of bronze or wax cast figurines with prominent musculature meant for studying anatomy (Fr. *écorché*).

* Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

** Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku

*** Muzeum Narodowe w Krakowie

* *Mikołaj Kopernik University in Torun*

** *Institute of Fluid-Flow Machinery, Polish Academy of Sciences in Gdańsk*

*** *National Museum in Krakow*

Cytowanie / Citation: Doleżyńska-Sewerniak E., Jendrzejewski R., Klisińska-Kopacz A., Sawczak M. Non-invasive spectroscopy analysis of sketches by Szymon Czechowicz and his students. *Wiadomości Konserwatorskie – Journal of Heritage Conservation* 2019;59:133-144

Otrzymano / Received: 12.09.2018 • **Zaakceptowano / Accepted:** 09.04.2019

doi:10.17425/WK59CZECHOWICZ

Praca dopuszczona do druku po recenzjach

Article accepted for publishing after reviews

Analiza stylistyczna oraz rozpoznanie materiałów i technik stosowanych przez artystę oraz jego uczniów ułatwi atrybucję prac wątpliwych i przyczyni się do charakterystyki materiałów i metod stosowanych w warsztacie malarza.

METODY BADAŃ

Nieinwazyjnym badaniom poddano rysunki przypisywane Szymonowi Czechowiczowi pochodzące ze zbiorów Muzeum UJ w Krakowie (64 szt.), MNW (30 szt.) oraz MNK (3 szt.). W pierwszym etapie zarejestrowano wszystkie 97 szkiców w bliskiej podczerwieni (IR), a rysunki o barwnej kresce lub barwnie wykończone akwarelą również w technice tzw. „fałszywych kolorów” (IRFC). Badania w zakresie podczerwieni zostały wykonane aparatem cyfrowym Fujifilm IS Pro z zastosowaniem filtra w podczerwieni przepuszczającego promieniowanie powyżej 790 nm².

12 rysunków ze zbiorów Muzeum UJ w Krakowie zbadano stosując spektroskopię Ramana (RS). Pomiarów dokonano przenośnym spektrometrem Inspector Raman (DeltaNu) wyposażonym w laser o długości fali 785 nm, pracującym w zakresie 200–2000 cm⁻¹, z rozdzielczością 8 cm⁻¹. Analizowano partie tła oraz linie rysunków. Wykonano także analizy pierwiastkowe papieru i szkiców tych prac spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej (XRF) S1 TITAN 600 firmy Bruker przy następujących parametrach: zakres pierwiastkowy Mg – U, średnica plamki pomiarowej 5 mm, źródło promieniowania lampa rodowa (15–50 keV), czas akumulacji widma 60 sekund³.

Prace rysunkowe ze zbiorów MNW badano przy użyciu przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF) skonstruowanego w Zakładzie Fotofizyki Instytutu Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku. Spektrometr wyposażony w wysokoenergetyczne źródło wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim oraz czuły detektor SDD o rozdzielczości energetycznej 155 eV dla linii Mn K α (5.9 keV). Czułości detekcji pierwiastków w zależności od masy atomowej mieści się w przedziale od 50 do 340 ppm. Ponieważ badania prowadzono w atmosferze powietrza, zakres pomiarowy ograniczony był do pierwiastków o liczbie atomowej Z: 19 \leq Z \leq 92⁴.

Z trzech prac ze zbiorów MNK pobrane zostały próbki, które poddano energodispersyjnej mikroanalizie rentgenowskiej (SEM-EDS) oraz badaniom ramanowskim⁵. Pomiarów dokonano spektrometrem mikroramanowskim Senterra (Bruker Optik 200), wyposażonym w laser o długości fali 785 nm, pracujący w zakresie 1–10 mW z rozdzielczością 9–15 cm⁻¹, o temperaturze CCD 223 K, średnicy plamki pomiarowej 2 μ m, obiektywem 50 \times , przy czasie akumulacji widma 1000 s (50 \times 20 s)⁶. Energodispersyjną analizę rentgenowską z zastosowaniem mikrosondy elektronowej (SEM-EDS) wykonano elektronowym mikroskopem skaningowym JEOL JSM-6380LA przy następujących parametrach: napięcie przyspieszające 20 kV, prąd wiązki: 60 mA,

The stylistic analysis and identification of materials and techniques used by the artist and his students will facilitate the attribution of dubious works and will contribute to the characterisation of materials and methods used by the painter.

RESEARCH METHODS

Non-invasive analyses were carried out on the sketches attributed to Szymon Czechowicz from the collections of the Museum UJ in Krakow (64 pieces), NMW (30 pieces) and NMK (3 pieces). During the first stage all 97 sketches were recorded in the near-infrared (IR), and the sketches with coloured lines or finished in watercolours also using the so called “false colours” technique (IRFC). The infrared research was carried out using the digital camera Fujifilm IS Pro using an infrared filter letting through radiation over 790 nm².

12 drawings from the collection of the Museum UJ in Krakow were analysed using Raman spectroscopy (RS). Measurements were taken using a portable Inspector Raman spectrometer (DeltaNu) equipped with a laser with the wavelength of 785 nm, operating within the range 200–2000 cm⁻¹, and the resolution 8 cm⁻¹. Background sections and drawing lines were analysed. Elemental analyses of the paper and sketches of those works were also carried out using the x-ray fluorescence spectroscopy (XRF) S1 TITAN 600 produced by Bruker, with the following parameters: elemental range Mg – U, diameter of measuring spot 5 mm, radiation source rhodium lamp (15–50 keV), time of spectrum accumulation 60 seconds³.

The drawings from the collection of the NMW were analysed using a portable x-ray fluorescence spectroscopy (XRF) built in the Photophysics Department of the Institute of Fluid-Flow Machinery at the Polish Academy of Sciences in Gdańsk. The spectrometer was fitted with a high-energy X-ray excitation source and a sensitive SDD detector with the energy resolution 155 eV for lines Mn K α (5.9 keV). Depending on the atomic mass the element detection sensitivity was between 50 and 340 ppm. Because the research was carried out in the air atmosphere, the measurement range was limited to the elements with the atomic number Z: 19 \leq Z \leq 92⁴.

Samples were taken from three works from the NMK collection, which were then examined using the Energy Dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDS) and the Raman analysis⁵. Measurements were taken using the Senterra micro-Raman spectroscopy (Bruker Optik 200), fitted with the laser with the wavelength 785 nm, operating within the range 1–10 mW and the resolution 9–15 cm⁻¹, at the temperature CCD 223 K, the diameter of measurement spot 2 μ m, lens 50 \times , with the time of spectrum accumulation 1000 s (50 \times 20 s)⁶. The Energy Dispersive X-ray analysis using the electron microprobe (SEM-EDS) was carried out with scanning electron microscope JEOL JSM-6380LA with

próżnia: 30 Pa. Czas trwania analizy punktowej: 100 s. Badania wykonano w technice tzw. niskiej próżni, niewymagającej napyłania próbki.

Analizowano jedynie narzędzia rysunkowe oraz barwne wypełniacze papieru. Samo podłoże papierowe nie było przedmiotem badań.

WYNIKI BADAŃ

Rysunki wykonane czerwoną kredką i sangwiną

Zbadano siedem szkiców wykonanych narzędziem dającym czerwoną linię. Były to: *Koronacja Najświętszej Marii Panny*, *Św. Ignacy Loyola modlący się przed ołtarzem*, *Apoteoza Starego Testamentu*, *Rzeź niewiniątek*, *Św. Bartłomiej*, *Św. Jakub* oraz szkic przedstawiający studium anioła do obrazu poznańskiego *Św. Stanisław Kostka* – głowę tego świętego i szkic rąk. Ich badania w bliskiej podczerwieni (IR) rysunek o jaśniejszej barwie, niekiedy niemalże niezauważalnej linii, co jest związane ze słabą absorpcją promieniowania podczerwonego pigmentów wchodzących w skład narzędzia rysunkowego. W zależności od intensywności linii i zagęszczenia kresek rysunek w podczerwieni oraz technice „fałszywych kolorów” był mniej lub bardziej widoczny (ryc. 1–3). Technika „fałszywych kolorów” z kolei, w przypadku analizowanych prac, wykazała zmianę czerwieni w kierunku barwy żółtej o zielonkawym odcieniu (ryc. 3). Czerwone pigmenty nieorganiczne w tej technice ulegają zmianie w różne odcienie koloru żółtego. Charakterystyczny zielony odcień żółci sugeruje obecność pigmentów żelazowych. Potwierdziły to badania ramanowskie i analiza pierwiastkowa rysunków. W widmie zarejestrowanym dla czerwonej kredki szkicu przedstawiającym przedstawiającego *Rzeź niewiniątek* stwierdzono obecność pasm przy 245, 429, 484 cm^{-1} charakterystycznych

the following parameters: accelerating voltage 20 kV, beam current: 60 mA, vacuum: 30 Pa. The duration of point analysis: 100 s. The research was carried out using the so called technique of low vacuum, which did not require coating the sample.

Only drawing tools and coloured fillers were analysed. The paper base itself was not the subject of this analysis.

RESEARCH RESULTS

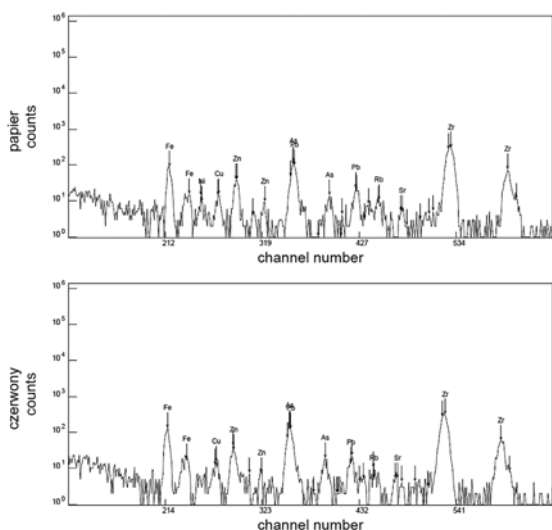
Drawings made in red crayon and sanguine

Seven sketches made with a tool drawing red lines were examined. Those were: *Crowning of the Virgin Mary*, *St. Ignatius of Loyola praying at the altar*, *Apotheosis of the Old Testament*, *Massacre of the Innocents*, *St. Bartholomew*, *St. Jacob* and a sketch representing a study of an angel for a painting of *St. Stanisław Kostka* in Poznań – the head of the saint and a sketch of his hands. Their analysis in the near infrared (IR) showed a drawing in lighter colour, sometimes almost unnoticeable line, which is related to the poor absorption of infrared radiation by pigments of the drawing tool. Depending on the intensity of the lines and the density of strokes, the drawing was more or less visible in the infrared or the “false colours” technique (fig. 1–3). In turn, the “false colours” technique in the case of the analysed works revealed the change of red colour to a yellow colour with a greenish hue (fig. 3). In this technique red inorganic pigments turn into various shades of yellow. The characteristic green hue of yellow suggests the presence of iron-ore pigments. It was confirmed by the Raman analysis and the elemental analysis of the drawings. In the spectrum registered for the red crayon in the sketch representing *Massacre of the Innocents* it was found



Ryc. 1–3. S. Czechowicz, *Rzeź niewiniątek* (Muzeum UJ). Widok w świetle rozproszonym, w bliskiej podczerwieni oraz technice „fałszywych kolorów”

Fig. 1–3. S. Czechowicz, *Massacre of the Innocents* (Museum UJ). View in dispersed light, the near-infrared and the “false colours” technology



Ryc. 4. S. Czechowicz, *Koronacja Najświętszej Marii Panny* (fragment) (MNW). Wyniki badań metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) wykazały obok żelaza podniesiony poziom arsenu (As), co wskazuje na zanieczyszczenie ziemi żelazistych użytych do wykonania czerwonej, żelazowej kredki

Fig. 4. S. Czechowicz, *Crowning of the Virgin Mary* (fragment) (NMW). Results of the research using the X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) besides iron revealed a higher level of arsenic (As), which indicates a contamination of ferruginous earths used for making the red, iron-ore crayon

dla pigmentu żelazowego – hematytu ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)⁷. Dodatkowo odnotowano dominujące pasmo przy 1090 cm^{-1} wskazujące na domieszkę dolomitu, natomiast pasma przy 484 i 540 cm^{-1} można przypisać minii (Pb_3O_4). Podobnie w widmie zarejestrowanym dla czerwonej kredki szkicu przedstawiającego św. Bartłomieja zaobserwowano pasma przy 257 i 1304 cm^{-1} charakterystyczne dla ochry czerwonej (hematytu), 1090 cm^{-1} wskazujące na obecność dolomitu oraz słabe pasma przy 311 , 393 i 548 cm^{-1} typowe dla minii (Pb_3O_4). Dodatkowo w szkicach przedstawiających św. Bartłomieja, św. Jakuba oraz studium anioła w widmach ramanowskich stwierdzono pasma przy 995 , 1103 , 1110 , 1146 , 1640 i 1675 cm^{-1} charakterystyczne dla gipsu/anhydrytu.

Badania przeprowadzone metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej szkiców *Rzeź niewiniątek* i *Św. Bartłomiej* potwierdziły obecność żelaza (Fe), ołowiu (Pb) i wapnia (Ca). Żelazo zostało zidentyfikowane także w pozostałych szkicach o czerwonym kolorze. W pracy *Koronacja Najświętszej Marii Panny* obok żelaza występuje nieco podniesiony poziom arsenu (As) (ryc. 4), co wskazuje na zanieczyszczenie nim ziemi żelazistych użytych do wykonania czerwonej kredki. W *Apoteozie Starego Testamentu* – pracy wykonanej w technice mieszanej – widoczne są czerwone linie rysunku wstępnego, wykończone brązowym tuszem. Ich badania metodą XRF wykazały wysoki poziom rtęci (Hg) oraz ołowiu (Pb) przy niewielkiej ilości żelaza, co sugeruje użycie czerwonej kredki uzyskanej ze zmieszania minii oraz cynobru, a także niewielkiej ilości czerwonej ochry. Otrzymane wyniki wskazują na to, że artysta czerwone szkice wykonał czerwoną kredką i sangwiną zawierającą ochrę czerwoną⁸. Obecność dolomitu i gipsu/anhydrytu może sugerować użycie pigmentu wytworzonego na terenie Włoch, tzw. *Terre d' Ercolano*. Rysunki autorstwa Szymona Czechowicza wykonane czerwonym narzę-

out that the bands at 245 , 429 , 484 cm^{-1} characteristic for the iron-ore pigment – hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)⁷ were present. Additionally the dominant band at 1090 cm^{-1} indicating an admixture of dolomite was noticed, while bands at 484 and 540 cm^{-1} can be attributed to red lead (Pb_3O_4). Similarly in the spectrum registered for the red ochre (hematite), 1090 cm^{-1} indicating the presence of dolomite and weak bands at 311 , 393 and 548 cm^{-1} typical for red lead (Pb_3O_4). Additionally in the sketches depicting St. Bartholomew, St. Jacob and a study of an angel, in the Raman spectra bands at 995 , 1103 , 1110 , 1146 , 1640 and 1675 cm^{-1} characteristic for gypsum/anhydrite were found out.

The research carried out using X-ray fluorescence spectroscopy on the sketches *Massacre of the Innocents* and *St. Bartholomew* confirmed the presence of iron (Fe), lead (Pb) and calcium (Ca). Iron was also identified in the other red-coloured sketches. In the work *Crowning of the Virgin Mary* besides iron there is a slightly higher level of arsenic (As) (fig. 4), which indicates that it contaminated the ferruginous earths used for making the red crayon. In the *Apotheosis of the Old Testament* – the work made using the mixed technique – there are visible lines of the initial sketch, then finished in brown ink. Their analysis using the XRF method revealed a high level of mercury (Hg) and lead (Pb) with a low amount of iron, which suggests the use of red crayon obtained by mixing red lead and cinnabar, as well as a small amount of red ochre. The obtained results indicate that the artist made red sketches using the red crayon and sanguine containing red ochre⁸. The presence of dolomite and gypsum/anhydrite can suggest the use of a pigment made in Italy, the so called *Terre d' Ercolano*. The drawing made with

dziem stanowią około 10% zachowanych prac artysty, co świadczy o tym, iż sangwina i czerwona kredka cieszyły się uznaniem w pracowni malarza. Obecność ołowiu i rtęci obok żelaza w badanych szkicach świadczy o tym, iż Czechowicz używał kredki spreparowanej z mieszanin różnych kolorowych pigmentów (minii, cynobru i czerwonej ochry). Za pomocą zastosowanych metod nie udało się zidentyfikować spoiwa wiążącego w zastosowanych narzędziach.

Pierwiastki	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb
Papier	3.48	0.33	0.48	1.70	1.45	0.54	0.18	22.72	4.51
Czerwona linia	5.42	–	0.59	1.66	5.04	0.43	0.22	21.79	2.62

Rysunki wykonane tuszem

Analizom ramanowskim poddano 6 rysunków wykonanych tuszem. Były to studia stopy w sandałach, akt męski tyłem oraz akt męski (170/II – ryc. 5) ze zbiorów Muzeum UJ, a także prace z MNK: *Grupa mnichów modlących się pod krzyżem*, *Błogosławiony Wincenty Kadłubek* oraz szkic *Alegoria*.

W przypadku studiów obuwia ze względu na niski stosunek sygnału do szumu w analizie ramanowskiej



a red tool by Szymon Czechowicz constitute about 10% of all the preserved works by the artist, which shows that the sanguine and red crayon were appreciated in the painter's studio. The presence of lead and mercury next to iron in the examined sketches indicates that Czechowicz used the crayon made from a mixture of various coloured pigments (red lead, cinnabar and red ochre). The applied methods did not allow for identifying the binder in the used tools.

Elements	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb
Paper	3.48	0.33	0.48	1.70	1.45	0.54	0.18	22.72	4.51
Red line	5.42	–	0.59	1.66	5.04	0.43	0.22	21.79	2.62

Drawings made in ink

Raman analyses were carried out on 6 drawings made in ink. They were studies of feet in sandals, a male nude back and a male nude (170/II – fig. 5) from the collection of the Museum UJ, as well as the works from the NMK: *Group of monks praying at the cross*, *Blessed Wincenty Kadłubek* and a sketch *Allegory*.

In the case of the study of shoes because of the low ratio of the signal to the interference in the Raman



Ryc. 5, 6. S. Czechowicz, Akt męski (170/II) (MUJ). Fotografie w świetle rozproszonym i w bliskiej podczerwieni
Fig. 5, 6. S. Czechowicz, Male nude (170/II) (MUJ). Photographs in dispersed light and near infrared

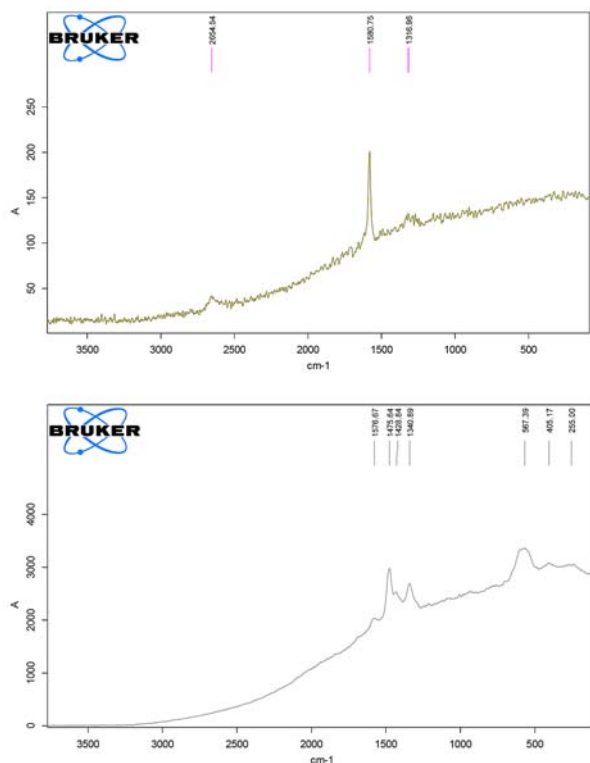


analysis it was not possible to distinguish the bands characteristic for the substance used for drawing it. However, in both nudes the registered signal was further interpreted. Analyses of the ink from the sketch (169/II) indicated the presence of bands at 464, 694, 742, 981, 1043, 1216, 1410, 1475, 1628, 1774 cm^{-1} . The bands at 464, 981, 1058, 1216, 1410, 1475 and 1628 cm^{-1} can be attributed to sepia⁹. In the case of the male nude (170/II) the research carried out using this method revealed in ink the presence of poorly visible bands at 538, 612, 689, 750, 887, 903, 958, 993, 1079, 1114, 1230, 1300, 1410, 1488, 1618, 1678, 1728 cm^{-1} . Because of the low ratio of the signal to the interference in the examined object, it was impossible to interpret them clearly, but usually the bands at 887, 993, 1079, 1410, 1488 and 1618 cm^{-1} can be attributed to an organic substance – sepia, while the bands at 538, 612, 958, 1230 and 1300 cm^{-1} to the iron-gall ink¹⁰. The Raman analysis of the brown ink in the sketch *Group of monks praying at the cross* revealed the presence of bands around 570, 400 and 250 cm^{-1} which suggests the presence of iron oxides (natural umber: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (n\text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$) (fig. 7). The bands 1700–1200 cm^{-1} come from the tannin acid. A similar spectrum was registered in the Raman analysis of the sketch representing blessed Wincenty Kadłubek. A comparison of both spectra suggests that the drawings might have been made with the same iron-gall ink (fig. 8). It was additionally confirmed by the SEM-EDS analysis which showed an increased amount of iron in both sketches. The analysis of *Allegory* suggest that the ink used to draw it was carbon-based, which was indicated by the bands 1605 and 1319 cm^{-1} , but it is amorphous carbon, which is confirmed by the missing band app. 2650 cm^{-1} and a low index IG/ID (fig. 9).

The research using the X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was carried out on the works from the collections of the NMW and Museum UJ. In the case of drawings from the NMW collection, made only in black ink (Rys.Pol.: 2417, 6067, 12007, 12009, 12731, 30722), the XRF analyses did not show basic differences in the signal obtained for the paper base and drawing tool, which suggests the use of an organic substance – bone char, since elements such as carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen are not detected using the XRF method. In the research using the same method another “black” drawing from the same collection *Abraham's sacrifice* (Rys.Pol. 6068) showed a slightly raised level of iron, which might suggest the use of an iron-gall ink.

The XRF analyses of the sketches from the NMW collection made in brown ink showed that some of them (Rys.Pol.: 2415, 2417, 4203¹¹, 12008, 6066) had a slightly increased amount of iron (Fe), which might suggest the presence of iron-gall ink; however, the infrared analysis and the colouring of the drawing lines seem to indicate the presence of sepia, perhaps modified with iron brown pigment.

Several other works with brown drawing lines analysed in this way did not reveal the presence of characteristic elements which might help in attribut-



Ryc. 7. S. Czechowicz (?), *Grupa mnichów modlących się pod krzyżem* (MNK) Badania metodą spektroskopii Ramana

Fig. 7. S. Czechowicz (?), *Group of monks praying at the cross* (NMK). Raman spectroscopy analysis

nie udało się wyróżnić pasm charakterystycznych dla substancji użytej do jego wykonania. Natomiast w obu aktach zarejestrowano sygnał, który poddano dalszej interpretacji. Badania tuszu z obiektu (169/II) wykazały obecność pasm przy 464, 694, 742, 981, 1043, 1216, 1410, 1475, 1628, 1774 cm^{-1} . Pasma przy 464, 981, 1058, 1216, 1410, 1475 i 1628 cm^{-1} można przypisać sepii⁹. W przypadku aktu męskiego (170/II) badania wykonane tą metodą wykazały dla tuszu obecność słabo widocznych pasm przy 538, 612, 689, 750, 887, 903, 958, 993, 1079, 1114, 1230, 1300, 1410, 1488, 1618, 1678, 1728 cm^{-1} . W badanym obiekcie ze względu na niski stosunek sygnału do szumu nie można dokonać jednoznacznej interpretacji, ale zwykle pasma przy 887, 993, 1079, 1410, 1488 i 1618 cm^{-1} można przypisywać substancji organicznej – sepii, natomiast pasma przy 538, 612, 958, 1230 i 1300 cm^{-1} atramentowi żelazowo-galasowemu¹⁰. Badania ramanowskie tuszu brązowego *Grupy mnichów modlących się pod krzyżem* wykazały obecność pasm około 570, 400 oraz 250 cm^{-1} i wskazują na obecność tlenków żelaza (umbry naturalnej: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (n \text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$) (ryc. 7). Natomiast pasma 1700–1200 cm^{-1} pochodzą od kwasu taninowego. Podobne widmo zostało zarejestrowane w badaniach ramanowskich szkicu przedstawiającego błogosławionego Wincentego Kadłubka. Porównanie obu widm sugeruje, że mogły zostać wykonane tym samym żelazowo-galasowym tuszem (ryc. 8). Potwierdzają dodatkowo to badania metodą SEM-EDS, które wykazały podwyższony poziom żelaza w obu szkicach. Badania *Alegorii* wskazują, że tusz użyty do jej wykonania jest węglowy, o czym świadczą pasma 1605 oraz 1319 cm^{-1} , ale jest to węgiel amorficzny, co potwierdza to dodatkowo brak pasma ok. 2650 cm^{-1} oraz niski indeks IG/ID (ryc. 9).

Badania metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) przeprowadzono na pracach ze zbiorów MNW i Muzeum UJ. W przypadku rysunków ze zbiorów MNW, wykonanych tylko czarnym tuszem (Rys.Pol.: 2417, 6067, 12007, 12009, 12731, 30722), analizy XRF nie wykazały zasadniczych różnic w sygnale uzyskanym dla podłoża papierowego oraz w narzędzia rysunkowego, co wskazuje na użycie substancji organicznej – czerni węglowej, gdyż pierwiastki takie jak węgiel, tlen, azot, wodór nie są wykrywane metodą XRF. Inny „czarny” rysunek z tej samej kolekcji *Ofiara Abrahama* (Rys.Pol. 6068) w badaniach tą metodą wykazuje nieznacznie podniesiony poziom żelaza, co może sugerować zastosowanie atramentu żelazowo-galasowego.

Badania XRF szkiców ze zbiorów MNW wykonanych brązowym tuszem w kilku z nich (Rys.Pol.: 2415, 2417, 4203¹¹, 12008, 6066), wykazały nieznacznie podwyższoną ilość żelaza (Fe), co mogłoby sugerować obecność atramentu żelazowo-galasowego, jednak badania w podczerwieni oraz kolorystyka linii rysunku wskazują raczej na obecność sepii, być może modyfikowanej brązem żelazowym.

Kilka innych prac o brązowej linii rysunku podanych tym badaniom nie wykazało obecności cha-

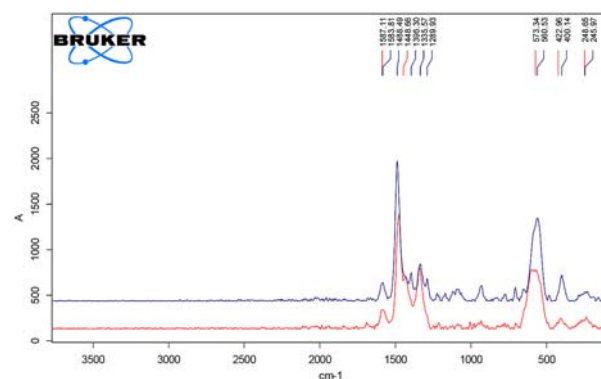
ring a concrete drawing tool with which they had been made (Rys.Pol.: 12731, 14984, 14985, 14987), which might suggest the use of e.g. bistre. It is confirmed by the colour analysis of the drawing line which has a cold brown tinge. Moreover, the work *Studies of the figures of St. Jacob the Younger and St. Peter* also shows a raised level of calcium (Ca), thus suggesting the use of bone char. In the case of the composition sketch *St. Jan Kanty before the Madonna with Child* the XRF analysis revealed an increased amount of iron (Fe) and slightly of copper (Cu) and zinc (Zn). In the near infrared the sketch pales slightly, which might indicate the use of a mixture of carbon black and iron brown, or the use of iron-gall ink. In the case of the sketch of *St. Joseph with the Child and adoring angel*, the research yielded inconclusive results; the observed raised level of iron suggests the use of the iron-gall ink, while the colour of the drawing line indicates the use of bistre.

The presence of copper (Cu), which was observed in the carried out analyses of some drawings made in ink, seems to indicate that vitriol of copper may have been used to produce metal-gall inks, or another copper pigment.

In the case of all the works from the Museum UJ collection, the XRF research revealed slightly increased iron (Fe), an in the male nude (170/II) additionally lines from lead (Pb) in the signal obtained from the ink in comparison to the paper base. To sum up the analysis of both nudes, it should be stated that they must have been made in sepia (169/II and 170/II), or sepia with an addition of the iron-gall ink (170/II). In the case of the sketch of shoes (163/II) it was not possible to identify the organic substance with which it had been drawn.

The infrared analyses of drawings made using sepia show lightened strokes; the darker tone of drawings captured in reflectograms suggests the use of bistre or another carbon-based black (fig. 6).

Sometimes the artists coloured ink drawings with grey or brown wash with slight accents of white in the



Ryc. 8. Widma ramanowskie linii rysunków: *Grupa mnichów modlących się pod krzyżem* (linia czerwona) oraz *Błogosławiony Wincenty Kadłubek* (linia niebieska) (MNK). Zbliżony kształt widm sugeruje, że prace wykonano tym samym tuszem

Fig. 8. Raman spectra of drawing lines: *Group of monks praying at the cross* (red line) and *Blessed Wincenty Kadłubek* (blue line) (NMK). Similar shapes of spectra suggest that the works were made using the same ink

rakterystycznych pierwiastków, które mogłyby pomóc w przypisaniu konkretnego narzędzia rysunkowego, jakim zostały wykonane (Rys.Pol.: 12731, 14984, 14985, 14987), co może sugerować zastosowanie np. bistru. Potwierdza to analiza kolorystyczna linii rysunku, która ma zimną, ciemnobrązową barwę. Ponadto praca *Studia postaci św. Jakuba Młodszeo i św. Piotra* wykazuje również podniesiony poziom wapnia (Ca) sugerując użycie czerni kostnej. W przypadku szkicu kompozycyjnego *Św. Jan Kanta przed Madonną z Dzieciątkiem* badania XRF wykazały podniesiony poziom żelaza (Fe) oraz nieznacznie miedzi (Cu) oraz cynku (Zn). Szkic ten w bliskiej podczerwieni nieznacznie blednie, co może wskazywać na zastosowanie mieszaniny czerni węglowej i brązu żelazowego lub zastosowanie atramentu żelazowo-galasowego. W przypadku szkicu *Św. Józef z Dzieciątkiem i adorującym aniołem* badania dały niejednoznaczne wyniki, także tu zaobserwowano podwyższony poziom żelaza, który sugeruje zastosowanie atramentu żelazowo-galasowego, kolor kreski wskazuje jednak na zastosowanie bistru.

Obecność miedzi (Cu), jaką obserwowano w przeprowadzonych analizach niektórych rysunków wykonanych tuszem, świadczy najprawdopodobniej o zastosowaniu wiotriolu miedziowego do produkcji atramentów metalo-galasowych lub innego pigmentu miedziowego.

W przypadku wszystkich prac ze zbiorów Muzeum UJ badania XRF wykazały nieznacznie podwyższony sygnał żelaza (Fe), a w akcie męskim (170/II) dodatkowo linie pochodzące od ołowiu (Pb) w sygnale uzyskanym tuszu w porównaniu do podłoża papierowego. Podsumowując badania obu aktów należy stwierdzić, że wykonane zostały najprawdopodobniej sepią (169/II i 170/II), bądź sepią z domieszką atramentu żelazowo-galasowego (170/II). Natomiast w przypadku szkicu obuwia (163/II) nie udało się zidentyfikować substancji organicznej, jaką został narysowany.

Badania w podczerwieni rysunków wykonanych przy użyciu sepii wykazują jaśnienie kreski, ciemniejszy ton rysunków uchwycony na reflektogramach, sugeruje zastosowanie bistru lub innej czerni węglowej (ryc. 6).

Rysunki tuszem artysta niekiedy podkolorowywał szarym lub brązowym lawowaniem z niewielkim akcentami bieli w światłach, które wykonywał bielą ołowiową. W dwóch pracach z MNW (Rys.Pol.: 12005, 12006) sylwetki aniołków zostały wykończone również czerwonymi akcentami uzyskanymi z cynobru.

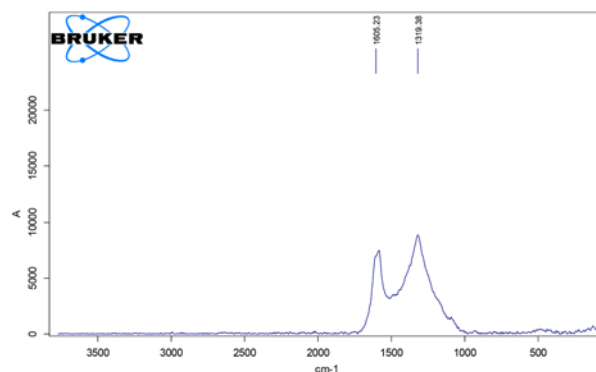
W zbiorach Muzeum UJ znajduje się 7 szkiców wykonanych ciemnobrązowym tuszem i piórkiem. Pochodzą one najprawdopodobniej z okresu nauki Czechowicza w Rzymie. Są to studia przedstawiające *écorché* oraz studia stóp i obuwia. Natomiast w zbiorach MNW brązową linię rysunku zaobserwowano w 18 pracach, czarną w siedmiu.

Nie można wykluczyć, że rysunek przedstawiający studia stóp w sandałach (163/II) był wykonany właśnie bistro, choć w przypadku sadzy węglowej rysunek w podczerwieni wykonany tym materiałem stałby się bardziej intensywny. Zwiększony poziom związków

lights, which he made using lead white. In the two sketches from the NMW (Rys.Pol.: 12005, 12006) the silhouettes of angels were also finished with red accents mad with cinnabar.

In the Museum UJ collection there are 7 sketches made in pen and dark brown ink. Most probably they date back to the period when Czechowicz studied in Rome. They are studies representing *écorché* and studies of feet and shoes. In the NMW collection the brown drawing line was observed in 18 works, while black in seven.

It cannot be ruled out that the drawing depicting studies of feet in sandals (163/II) was made in bistre, though in the case of soot a drawing made using this



Ryc. 9. Fr. Smuglewicz (?), *Alegoria* (MNK). Badania metodą spektroskopii Ramana. Wyniki badań linii rysunku wykonanej czarnym tuszem. Obecność pasm: 1605 oraz 1319 cm^{-1} oraz brak pasma około 2650 cm^{-1} świadczą o węglu amorficznym

Fig. 9. Fr. Smuglewicz (?), *Allegory* (NMK). Raman spectroscopy analysis. Results of the analysis of drawing line made in black ink. The presence of bands: 1605 and 1319 cm^{-1} and the absence of band around 2650 cm^{-1} indicate amorphous carbon

żelaza w rysunkach może dodatkowo sugerować użycie także mieszanin różnych tuszów – sepii oraz np. atramentu żelazowo-galusowego. Barwa tych popularnych do XIX wieku atramentów pochodzi od połączenia żelaza z garbnikami, z których najczęściej używana była tanina z galasówek¹².

Wyniki badań linii rysunku wykonanej ołówkiem grafitowym, służącym do podrysownia kompozycji, o czym świadczy bardzo ostre pasmo 1580 przy niewielkim 1320 cm^{-1} oraz I_D/I_G indeks równy 0,36. Potwierdza to dodatkowo wyraźne pasmo 2650 cm^{-1} .

Wyniki badań brązowej linii wykonanej tuszem świadczą o zastosowaniu umbry naturalnej $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (n \text{ H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$, na co wskazują pasma: najintensywniejsze około 570 cm^{-1} oraz pasma około 400 i 250 cm^{-1} . Ponadto pasma w zakresie około 1700–1200 cm^{-1} pochodzą od kwasu taninowego, co sugeruje, że umbra została domieszana do tuszu żelazowo-galusowego.

Rysunki wykonane ołówkiem i czarną kredką

Osiem rysunków zostało wykonanych narzędziem dającym ciemną kreskę. Były to prace ze zbiorów Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego: studium postaci Chrystusa do *Ukrzyżowania*, trzy rysunki przedstawiające najprawdopodobniej postać proroka, szkic przedstawiający anioła ze złożonymi rękoma i wzniesioną głową, przyklękającego na jedno kolano, *Studium postaci*, a także rysunek ze zbiorów MNW – *Studium dziecka i stóp; verso: studium głowy Madonny i dwa studia leżącego dziecka*. Badania ciemnych linii tych prac metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej nie wykazały znaczących różnic w sygnale uzyskanym dla podłoża papierowego oraz linii rysunku, co wskazuje na użycie substancji organicznej. Natomiast analizy białych blików wykazały obecność wapnia (Ca) co sugeruje, że artysta w obu pracach wprowadzał je czystą kredą (CaCO_3) (ryc. 10).

Badania ramanowskie w przypadku tych prac wykazały obecność pasm charakterystycznych dla amorficznego węgla: 1300 i 1575 cm^{-1} (135/II) (ryc. 14); 1306 i 1575 cm^{-1} (148/II); 1301 i 1574 cm^{-1} (149/II); 1331 i 1592 cm^{-1} (150/II); 1307 i 1568 cm^{-1} (154/II). Ponadto w pracy przedstawiającej proroka (149/II) stwierdzono dwa dodatkowe pasma przy 961 oraz 1113 cm^{-1} oraz w szkicu anioła (154/II) dodatkowe pasma przy 962 i 1107 cm^{-1} . Pasma te zostały przypisane do hydroksyapatytu (961 cm^{-1}) oraz anhydrytu (1113 cm^{-1})¹³. Spektroskopia Ramana jest idealną nieniszczącą techniką charakteryzacji różnych materiałów zawierających węgiel, ponieważ jest wrażliwa na krystaliczne i bezpostaciowe struktury, pozwalając na badanie wysoce nieuporządkowanych materiałów, takich jak barwniki na bazie węgla. Widmo ramanowskie krystalicznego grafitu składa się z wąskiego pasma występującego przy około 1580 cm^{-1} , znanego jako pasmo G (grafit), podczas gdy nieuporządkowany lub mikrokrystaliczny grafit zawiera dodatkowe pasmo około 1350 cm^{-1} zwane pasmem D. Widma Ramana amorficznych atomów węgla charakte-

material would be more intensive in the infrared. An increased level of iron compounds in the drawings might additionally suggest the use of mixtures of various inks – sepia and, for instance, iron-gall ink. The colour of those inks popular until the 19th century results from combining iron with tannins, of which the gall tannin was most often used¹².

Results of the analysis of the drawing lines made with lead pencil used for sketching the composition, which is confirmed by a very abrupt band 1580 with slight 1320 cm^{-1} and I_D/I_G index equal 0.36. It is additionally confirmed by a distinct band 2650 cm^{-1} .

Results of the analysis of brown lines drawn in ink indicate the use of natural umber $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (n \text{ H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$, which is suggested by the bands most intensive around 570 cm^{-1} and bands around 400 and 250 cm^{-1} . The bands within the range 1700–1200 cm^{-1} come from tannin acid, which shows that umber was added to the iron-gall ink.

Drawings made in pencil and ivory black

Eight drawings were made with a tool that left dark strokes. They were the pieces from the Jagiellonian University Museum collection: a study of the figure of Christ for *The Crucifixion*, three drawings most probably depicting a prophet, a sketch of an angel with folded hands and a raised head, kneeling on one knee, *Study of a figure*, as well as a drawing from the NMW collection – *Study of a child and feet; verso: study of the head of the Madonna and two studies of a child lying down*. The analysis of dark lines in those works using the X-ray fluorescence spectroscopy did not show significant differences in the signal obtained for the paper base and the drawing lines, which indicates the use of an organic substance. On the other hand, analyses of white reflections revealed the presence of calcium (Ca), which indicates that the artist introduced them using pure chalk (CaCO_3) in both works (fig. 10).

In the case of those works the Raman analysis showed the presence of bands characteristic for amorphous carbon: 1300 and 1575 cm^{-1} (135/II) (fig. 14); 1306 and 1575 cm^{-1} (148/II); 1301 and 1574 cm^{-1} (149/II); 1331 and 1592 cm^{-1} (150/II); 1307 and 1568 cm^{-1} (154/II). Moreover, in the work depicting a prophet (149/II) two additional bands at 961 and 1113 cm^{-1} were discovered, and in the sketch of an angel (154/II) additional bands at 962 and 1107 cm^{-1} . Those bands were attributed to hydroxyapatite (961 cm^{-1}) and anhydrite (1113 cm^{-1})¹³. Raman spectroscopy is an ideal non-invasive technique to characterise various materials containing carbon, because it is sensitive to crystalline and amorphous structures, allowing for analysing highly disordered materials such as carbon-based dyes. The Raman spectrum of crystalline graphite consists of a narrow band occurring at app. 1580 cm^{-1} , known as the G band (graphite), while the disordered or microcrystalline graphite contains an additional band at app. 1350 cm^{-1} known as the D band. The Raman spectra

ryzują się szerokimi pasmami około 1550 i 1350 cm^{-1} , a kilka parametrów spektralnych tych pasm, takich jak ich pozycje, względne natężenia i szerokości, dostarcza informacji strukturalnych i pozwala rozróżnić próbki pochodzące z różnych źródeł. Względna intensywność pasm D i G została przeanalizowana dla każdej próbki i porównana z danymi literaturowymi¹⁴.

W przypadku pracy *Anioł* wykryto niski stosunek I_D/I_G (0.41) sugerujący nieregularną morfologię, mogącą wskazywać na obecność ciemnych pigmentów ziemnych, takich jak ziemia Kasselska lub czerń Van Dyka. Jednakże należy pamiętać, że te materiały humusowo-ziemne złożone z mieszanin naturalnych substancji organicznych pochodzących ze źródeł zwierzęcych i roślinnych dają kolor o odcieniu brązowym. W przypadku pracy tej mamy do czynienia z intensywną czernią, co może raczej sugerować czerń innego typu, a wykryte ślady hydroksyapatytu i anhydrytu skłaniać interpretację ku czerni kostnej.

W rysunku przedstawiającym studium postaci Chrystusa stosunek I_D/I_G wynosił 0.82, co sugeruje użycie czerni roślinnej. W serii rysunków przedstawiających Proroka (148/II, 149/II, 150/II) stosunek I_D/I_G waha się od 0.72 do 1.39, co wskazuje na rozarty na papierze grafit, gdyż zgodnie z danymi literaturowymi I_D/I_G dla grafitu wynosi od 0.7 do 0.9, jednakże podczas rozprowadzania i rozcierania po podłożu stosunek ten może się zmienić i znacząco wzrosnąć.

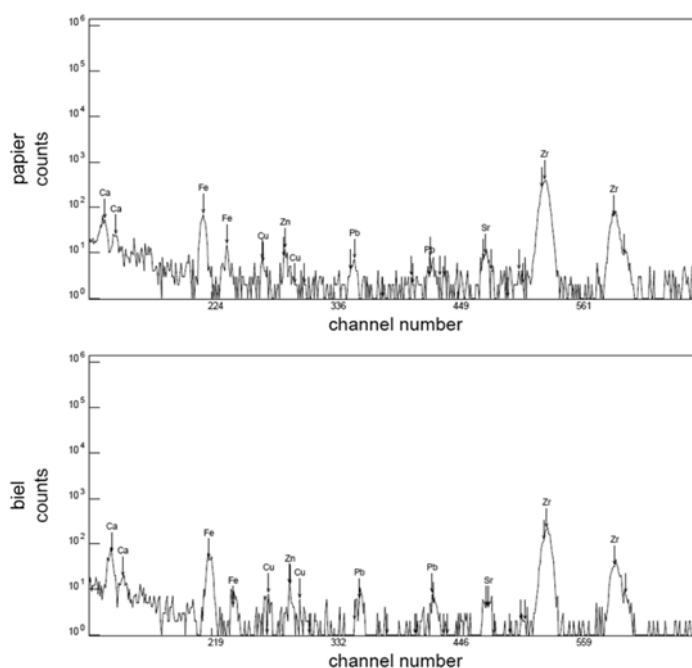
Wszystkie rysunki pochodzące ze zbiorów MNK, choć wykonano je tuszem, zostały wstępnie podrysowane narzędziem przypominającym ołówek. Badania ramanowskie linii tego wstępnego szkicu *Grupy mnichów*

of amorphous atoms of carbon are characterised by broad bands around 1550 and 1350 cm^{-1} , and several spectral parameters of those bands such as their positions, relative voltage and width, provide structural information and allows for distinguishing samples from different sources. The relative intensity of the D and G bands was analysed for every sample and compared the literature data¹⁴.

In the work *Angel* a low ration of ID/IG (0.41) was discovered, which suggests irregular morphology that might indicate the presence of dark earth pigments such as Cassel earth or Van Dyke brown. Nevertheless, it should be remembered that those humus-earth materials containing mixtures of natural organic substances derived from animal and plant sources, result in a brown-tinged colour. In this work we can see an intensive black colour, which might rather suggest a different type black, and the discovered traces of hydroxyapatite and anhydrite seem to indicate bone char.

In the drawing representing the figure of Christ the ratio ID/IG was 0.82, which suggests the use of plant black. In the series of drawing depicting the Prophet (148/II, 149/II, 150/II) the ratio ID/IG oscillates between 0.72 and 1.39, which indicates graphite rubbed on paper, since according to literature data ID/IG for graphite is between 0.7 and 0.9, but during the rubbing and spreading graphite on the base the ratio can change and significantly rise.

All the drawings from the NMK collection, even though they were made in ink, had been initially sketched with a tool resembling a pencil. The Raman analysis of the lines of that preliminary sketch



Ryc. 10. S. Czechowicz, *Studium dziecka i stóp; verso: studium głowy Madonny, i dwa studia leżącego dziecka* (fragment) (MNW). Rysunek wykonany ciemnym narzędziem ze światłami nakładanymi bielą. Badania XRF wykazały, że białe bliki artysta wprowadzał czystą kredą (CaCO_3). W tabeli podano względne natężenia linii charakterystycznych pierwiastków

Fig. 10. S. Czechowicz, *Study of a child and feet; verso: study of the head of the Madonna, and two studies of a child lying down* (fragment) (NMW). The drawing was made in a dark medium with lights added in white. XRF research showed that the artist made the white reflections in pure chalk (CaCO_3). The table shows relative intensity of lines of characteristic elements

modlących się pod krzyżem wykazały obecność grafitu, dzięki obecności pasm przy 1580 cm^{-1} , które są bardzo ostre i jednocześnie niewielkiemu pasmu 1320 cm^{-1} . Stosunek I_D/I_G równy 0.36, jak również wyraźne pasmo 2650 cm^{-1} dodatkowo potwierdzają obecność czystego grafitu, a więc użycia ołówka grafitowego (ryc. 7). Wysokie I_G/I_D linii podrysowania szkicu przedstawiającego błogosławionego Wincentego Kadłubka także wskazują na podrysowanie go ołówkiem grafitowym.

Badania w podczerwieni nie wykazały zmian tonalnych rysunków na zarejestrowanych reflektogramach. Linie szkiców pozostają ciemne na fotografiach w podczerwieni, ponieważ węgiel wchodzący w skład tych prac silnie absorbuje ten zakres promieniowania.

Pierwiastki	Ca	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Pb
Papier	1.98	2.78	0.19	0.38	0.52	26.2	0.27
Biel	2.65	2.62	0.29	0.38	0.34	14.65	0.42

Papier

Badania ramanowskie niebieskich podłoży papierowych studium postaci Chrystusa do *Ukrzyżowania* oraz studium anioła stwierdziły obecność pasm przy 869, 974, 1093, 1118, 1560 cm^{-1} (146/II) i 870, 960, 1070, 1150, 1560 cm^{-1} (135/II) mogących wskazywać na zastosowanie do koloryzacji papieru niebieskiego barwnika organicznego indygo. Naturalne indygo w przemyśle artystycznym znalazło zastosowanie w produkcji farb. Stosowane było także m.in. do barwienia tkanin.

WNIOSKI

Zastosowanie komplementarnych, nieinwazyjnych technik badawczych pozwoliło wnioskować o materiałach użytych przez artystę i stosowanych w jego pracowni, a następnie przez jego uczniów. Połączenie spektroskopii Ramana, spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej oraz energodispersyjnej analizy rentgenowskiej dostarczyło cennych informacji o składzie molekularnym i elementarnym. Zastosowane metody badań pozwoliły na scharakteryzowanie narzędzi rysunkowych wykorzystywanych przez Szymona Czechowicza. Rysunki piórkami sepia artysta wykonywał w okresie swej nauki w Rzymie. W tym czasie sięgał też po sangwinę, czerwoną i czarną kredkę, węgiel oraz ołówek grafitowy. W warsztacie artysty i przez uczniów malarza stosowany był także bistr oraz czarny tusz węglowy. Szaroniebieski papier, wykorzystywany przez artystę do studiów przygotowawczych, barwiony był naturalnym barwnikiem indygo. Materiały te należały do standardowych narzędzi w warsztacie artystycznym tego okresu, więc są typowe dla epoki, w której tworzył.

FINANSOWANIE

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/B/HS2/02585.

of a *Group of monks praying at the cross* revealed the presence of graphite, thanks to the presence of bands at 1580 cm^{-1} which are very abrupt, and at the same time a small band 1320 cm^{-1} . The I_D/I_G ratio equal 0.36, as well as a distinct band 2650 cm^{-1} additionally confirm the presence of pure graphite, i.e. the use of a lead pencil (fig. 7). A high I_G/I_D of the outlines of the sketch representing blessed Wincenty Kadłubek also indicated that it was outlined with a lead pencil.

The infrared analysis did not show tone changes in the drawings in the registered reflectograms. Lines of sketches remain dark in the infrared photographs since the carbon in the works strongly absorbs that range of radiation.

Elements	Ca	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Pb
Paper	1.98	2.78	0.19	0.38	0.52	26.2	0.27
White	2.65	2.62	0.29	0.38	0.34	14.65	0.42

Paper

The Raman analysis of blue paper base for the study of the figure of Christ in the *Crucifixion* and the study of an angel showed the presence of bands at 869, 974, 1093, 1118, 1560 cm^{-1} (146/II) and 870, 960, 1070, 1150, 1560 cm^{-1} (135/II) which might indicate the use of the indigo blue organic dye for colouring the paper. In the arts industry natural indigo has been used in paint production. It was also used e.g. to dye fabrics.

CONCLUSIONS

The application of complementary, non-invasive research techniques allowed for drawing conclusions concerning materials used by the artist and in his studio, as well as by his students. The combination of the Raman spectroscopy, the X-ray fluorescence spectroscopy and the Energy Dispersive X-ray analysis yielded valuable information on the molecular and elemental content. The applied research methods allowed for characterising the drawing tools used by Szymon Czechowicz. The drawings in pen and sepia the artist made during his studies in Rome. At that time he also used sanguine, red and black crayon, charcoal and lead pencil. Bistre and carbon-based black ink were also used in the artist's studio and by his students. Grey-and-blue paper used by the artist for preparatory studies was tinted with natural indigo. Those materials were standard tools in an artist's studio at the time, so they are typical of the epoch.

FINANCING

The project was financed from the resources of the National Centre of Science granted by the decision number DEC-2013/11/B/HS2/02585.

- ¹ W wyborze prac do badań kierowano się ich dostępnością.
- ² Badania wykonała dr Ewa Doleżyńska-Sewerniak, Katedra Historii Sztuki i Kultury, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.
- ³ Badania wykonała dr inż. Anna Klisińska-Kopacz, Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych, Muzeum Narodowe w Krakowie.
- ⁴ Badania wykonali dr hab. Mirosław Sawczak i dr hab. Rafał Jendrzewski, Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku.
- ⁵ Badania wykonał mgr inż. Marek Wróbel, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski.
- ⁶ Badania wykonał dr hab. Marek Wiśniewski, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.
- ⁷ F. Froment, A. Tournie, P. Colomban, *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*, „Journal of Raman Spectroscopy”, 2008, nr 39, s. 560–568.
- ⁸ L. Burgio, R. J. H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, „Spectrochim Acta A” 2001, nr 57, s. 1491–1521.
- ⁹ M.L. Roldán, S.A. Centeno, A. Rizzo, *An improved methodology for the characterization and identification of sepia in works of art by normal Raman and SERS, complemented by FTIR, Py-GC/MS, and XRF*, „Journal of Raman Spectroscopy”, 2014, nr 45, s. 1160–1171.
- ¹⁰ A.S. Lee, V. Otieno-Alego, D.C. Creagh, *Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy*, „Journal of Raman Spectroscopy”, 2008, nr 39, s. 1079–1084.
- ¹¹ Praca wykonana dwoma tuszami: sepią i bistro.
- ¹² Wł. Sobucki, *Atramenty żelazowo-galuszowe*, „Ochrona Zabytków”, XLIX, 1996, nr 3, s. 281–291.
- ¹³ L.P. Sarma, P.S.R. Prasad, N. Ravikumar, *Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum*, „Journal of Raman Spectroscopy”, 1998, nr 29, s. 851–856.
- ¹⁴ E.P. Tomasini, E.B. Halac, M. Reinoso, E.J. Di Liscia, M.S. Maier, *Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments*, „Journal of Raman Spectroscopy”, 201, nr 43, s. 1671–1675.

Streszczenie

Badania przedstawione w niniejszej pracy miały na celu scharakteryzowanie narzędzi rysunkowych stosowanych w warsztacie Szymona Czechowicza (1689–1775). Badaniom poddano 41 prac pochodzących ze zbiorów Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego, Muzeum Narodowego w Krakowie oraz Muzeum Narodowego w Warszawie. Rysunki były badane za pomocą technik nieinwazyjnych, takich jak spektroskopia Ramana (RS), spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF), technika „fałszywych kolorów” (IRFC) oraz bliska podczerwień (NIR). Trzy próbki poddano również energodispersyjnej mikroanalizie rentgenowskiej (SEM-EDS). Badania pozwoliły na analizę składu chemicznego linii rysunków oraz rozpoznanie wśród narzędzi rysunkowych: sangwiny oraz czerwonej kredki składającej się z czerwonej ochry, minii oraz białych wypełniaczy w postaci kredy i gipsu, sepii, bistru, czarnego tuszu węglowego, ołówka grafitowego, węgla a także czarnej kredki (z czerni kostnej). Zidentyfikowane materiały są charakterystyczne dla XVIII wieku oraz obszarów geograficznych, na jakich artysta działał. Wyniki przeprowadzonych badań mogą być wykorzystywane do porównań z innymi szkicami przypisywanymi malarzowi w celu weryfikacji ich atrybucji.

Abstract

The research presented in this study was to characterise the drawing tools used by Szymon Czechowicz (1689–1775). 41 works from the collections of the Jagiellonian University Museum, the National Museum in Krakow and the National Museum in Warsaw were analysed. The sketches were examined using the non-invasive technologies such as: Raman spectroscopy (RS), x-ray fluorescence spectroscopy (XRF), infrared false colour (IRFC) and near-infrared (NIR). Three samples also underwent Energy Dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDS). The research allowed for analysing the chemical content of drawing lines and identifying the following among drawing tools: sanguine and a red crayon consisting of red ochre, red lead and white fillers such as chalk and gypsum, sepia, bistre, carbon-based black ink, lead pencil, charcoal and ivory black (bone char). The identified materials are typical for the 18th century and the geographical areas in which the artist worked. The results of the carried out research can be used for comparison with other sketches attributed to the painter in order to verify the claims.