

Barbara Łydzba-Kopczyńska

Badania fizykochemiczne obiektów zabytkowych na Dolnym Śląsku

Physicochemical research of historic objects in Lower Silesia

1. Wstęp

Celem współczesnej analizy obiektów zabytkowych jest dostarczenie jak największej liczby informacji o badanym obiekcie przy jednoczesnym minimalnym ryzyku jego uszkodzenia. Tradycyjne metody stosowane w badaniach obiektów archeologicznych, a zwłaszcza dzieł sztuki, bazują w znacznym stopniu na badaniach ikonograficznych i porównawczych. Do niedawna tylko w ograniczonym stopniu odwoływały się one do technik eksperymentalnych. Główną przeszkodą była konieczność pobierania próbek, co w przypadku cennych obiektów jest niepożądane lub nawet niemożliwe. Współcześnie stosowane metody analityczne, a zwłaszcza niektóre techniki spektroskopowe pozwalają na prowadzenie badań bezpośrednio na obiekcie (*in situ*), nie powodując jego uszkodzenia, natomiast pobieranie mikropróbek do analizy odbywa się jedynie w uzasadnionych przypadkach. Zastosowanie nowoczesnych technik badawczych, takich jak spektroskopia FTIR (podczerwona spektroskopia fourierowska) i ATR (spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni), spektroskopia ramanowska, ICP (plazma indukcyjnie sprzężona), XRD (dyfrakcja rentgenowska), XRF (fluorescencja rentgenowska), NAA (neutronowa analiza aktywacyjna), SEM-EDX i innych pozwala na poszerzenie wiedzy o analizowanych obiektach.

Wszechstronną wiedzę o badanym obiekcie uzyskujemy łącząc nie tylko różnorodne techniki analityczne, ale także różne dyscypliny naukowe. Interdyscyplinarne badania prowadzone przy ścisłej współpracy archeologów, historyków sztuki, geo-

1. Introduction

The aim of the modern analysis of historic objects is supplying the largest possible amount of information concerning the examined object with the minimum risk of damaging it. Traditional methods applied in the research of archaeological objects, and particularly Works of art, are largely based on iconographic and comparative analyses. Until recently, they referred to experimental techniques only to a limited extent. The main obstacle was the necessity of taking a sample which, in the case of valuable objects can be undesirable or even impossible. Currently used analytical methods, particularly some spectroscopic techniques, allow for conducting research directly on the object (*in situ*), without causing any damage, while micro-samples for analysis are taken only in justified cases. Using modern research techniques such as FTIR spectroscopy (Fourier transform infrared spectroscopy) and ATR (Attenuated Total Reflectance Spectroscopy), Raman spectroscopy, ICP (Inductive Coupled Plasma), XRD (X-ray diffraction), XRF (X-ray fluorescence), NAA (Neutron Activation Analysis), SEM-EDX and others allow for broadening the knowledge concerning the analysed objects.

We can acquire thorough knowledge about an examined object by combining not only diverse analytical techniques, but also various scientific disciplines. Interdisciplinary research carried out in strict cooperation with archaeologists, art historians, geologists and conservators, provide knowledge concerning the state, origin and workmanship technique of the examined objects.

logów oraz konserwatorów dostarczają wiedzy o stanie, pochodzeniu i technice wykonania badanych obiektów.

Projekty badawcze realizowane w Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego działającym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego koncentrują się głównie wokół obiektów archeologicznych i dzieł sztuki pochodzących ze Śląska. Celem działania Laboratorium jest rozwijanie zastosowań współczesnych technik spektroskopowych w badaniach obiektów zabytkowych. Wiodącą techniką stosowaną w prowadzonych przez Laboratorium badaniach jest spektroskopia ramanowska, która ze względu na swój nieinwazyjny charakter, a także wszechstronne zastosowanie w identyfikacji materiałów stosowanych do zdobienia i wykonywania różnorodnych obiektów archeologicznych, dzieł sztuki oraz w określaniu ich pochodzenia i autentyczności stała się w ostatniej dekadzie jedną z najpopularniejszych technik stosowanych w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego [1].

2. Badania ceramiki archeologicznej

Istotną część badań ceramiki prowadzonych przez archeologów stanowi analiza jakościowa i ilościowa mas ceramicznych, określenie warunków i temperatury wypału, identyfikacja pigmentów i określenie miejsc jej wytworzenia. Aplikacja różnorodnych technik badawczych stosowanych w geologii, chemii analitycznej i spektroskopii pozwala na określenie surowców użytych do wyrobu badanej ceramiki, ustalenie warunków procesu technologicznego jej wytwarzania oraz identyfikację pigmentów zastosowanych do wykonania ornamentów. Taka kompleksowa analiza została zastosowana w jednym z projektów prowadzonych przez Laboratorium, poświęconym określeniu pochodzenia ceramiki odkrytej w czasie wykopalisk archeologicznych prowadzonych w Gilowie, położonym na Dolnym Śląsku w pobliżu Niemczy [2]. W grodzisku, którego początki są datowane około 890 roku, odkryto bogaty zbiór ceramiki, który podzielony został na trzy grupy stylistyczne. Ze względu na to, iż jedna z grup ceramiki wykazywała silne wpływy stylistyczne ówczesnych południowych sąsiadów, tzw. wpływy wielkomorawskie, badania skoncentrowały się na określeniu miejsca wytworzenia odkrytej ceramiki. W celu identyfikacji pochodzenia badanej ceramiki przeprowadzono porównawcze badania geologiczne i spektroskopowe ceramiki gilowskiej, oryginalnej ceramiki wielkomorawskiej z Mikulčice oraz surowca, tj. gliny, która mogła być wykorzystana do wytworzenia lokalnych wyrobów garncarskich. Połączone techniki petrologiczne, termogravimetrycz-

Research projects realised in the Cultural Heritage Research Laboratory, operating at the Faculty of Chemistry at the University of Wrocław, focus mainly around archaeological objects and works of art found in Silesia. The purpose of the Laboratory is developing the applications of modern spectroscopic techniques for examination of historic objects. The leading technique used in the research carried out by the Laboratory is Raman spectroscopy which, because of its non-invasive character and numerous applications for identification of materials used for decorating and making various archeological objects, works of art, and for defining their origins and authenticity, has become one of the most popular techniques applied in research of cultural heritage objects within the last decade [1].

2. Analyses of archeological pottery

Quality and quantity analysis of ceramic masses, defining the conditions and temperature of firing, identification of pigments and defining the places where pottery was produced constitute a significant part of research on pottery carried out by archaeologists. Application of diverse research techniques used in geology, analytical chemistry and spectroscopy, allows for identifying raw materials used for production of the examined pottery, establishing the conditions of the technological process of its production and identifying pigments used in ornamentation. Such a complex analysis was used in one of the projects carried out by the Laboratory, devoted to identifying the provenance of the pottery discovered during archaeological excavations conducted in Gilow located near Niemcza in Lower Silesia [2]. A rich collection of pottery, which was divided into three stylistic groups, was discovered in the hill fort whose origins date back to about 890. Because one pottery group displayed strong stylistic influences of southern neighbours, i.e. of the so called Great Moravia, the research focused on defining where the discovered pottery had been manufactured. Comparative geological and spectroscopic analyses of the pottery from Gilow, original Great Moravia pottery from Mikulčice and of the raw material, i.e. clay which could have been used for making local pottery products, were conducted in order to identify the origins of the examined pottery. The combined petrological, thermogravimetric and spectroscopic techniques, such as XRD and Raman spectroscopy, explained the provenance of the pottery found in the hill fort and clearly indicated its local origin. The obtained

ne oraz spektroskopowe, takie jak XRD i spektroskopia ramanowska, wyjaśniły pochodzenie ceramiki znalezionej w grodzie, jednoznacznie wskazując na jej lokalne pochodzenie. Uzyskane wyniki potwierdziły zastosowanie podobnego procesu technologicznego oraz wykorzystanie lokalnych źródeł gliny do wyrobu naczyń. We wszystkich odnalezionych grupach ceramiki zidentyfikowany został syli-manit (ryc. 1), minerał występujący w okolicy grodziska w tylko Górach Sowich oraz na oddalonej od grodziska Lubelszczyźnie.

3. Badania pochodzenia minerałów i żywic

Jednym z zagadnień najwcześniej i najczęściej rozważanych w trakcie badań archeologicznych jest pytanie o pochodzenie analizowanego przedmiotu. W poszukiwaniu odpowiedzi na to pytanie szczególnie efektywną techniką badawczą okazuje się spektroskopia ramanowska. Zwłaszcza kiedy badania dotyczą obiektów, które nie mogą ulec zniszczeniu w trakcie ich przeprowadzania.

Spektroskopia ramanowska została z sukcesem zastosowana w badaniach pochodzenia prehistorycznych kryształów górskich odkrytych podczas wykopalisk archeologicznych prowadzonych w okolicach Jeleniej Góry [3]. Podczas prac znaleziono 17 obiektów z okresu paleolitu (ryc. 2), wśród których znajdowały się przedmioty użytkowe wykonane z kryształu górskiego oraz półsurowce stosowane do ich wytworzenia. Celem badań było określenie pochodzenia archeologicznych minerałów. Ponieważ były to obiekty użytkowe, mogły być one przedmiotem wymiany handlowej. Najprawdopodobniej wykonane zostały one z surowców dostępnych w miejscu ich produkcji, czyli określenie ich pochodzenia mogłoby dostarczyć cennych dla archeologów informacji o ówczesnych szlakach wymiany handlowej. Do badań porównawczych mających na celu określenie źródła ich pochodzenia wytypowano wzorce pochodzące ze złóż kryształu górskiego znajdujących się w pobliżu miejsc odkrycia archeologicznych obiektów. Analiza porównawcza widm ramanowskich badanych obiektów oraz kryształów górskich pochodzących z potencjalnych złóż będących źródłem surowca do ich wykonania potwierdziła lokalne pochodzenie 16 obiektów. W przypadku jednego przedmiotu kryształ górski, z którego został wykonany, nie pochodził z żadnego ze znanych złóż na Dolnym Śląsku, co pozwoliło na wykluczenie jego lokalnego pochodzenia.

Również w badaniu żywic spektroskopia ramanowska okazała się efektywnym narzędziem pozwalającym na identyfikację ich pochodzenia. Do

results confirmed the application of a similar technological process and the use of local clay deposits for making vessels. Sillimanite (fig. 1), a mineral occurring in the vicinity of the hill fort only in Góry Sowie, or in remote Lubelszczyzna, was identified in all the discovered groups of pottery.

3. Research on the origin of minerals and resins

One of the first questions and most frequently discussed during archaeological research is the one concerning the origin of the analysed object. Raman spectroscopy seems to be a particularly effective research technique when searching for an answer to that question, the more so when the analysis concerns objects which cannot be destroyed in the process.

Raman spectroscopy was successfully used in research concerning the origin of the prehistoric rock crystals found during archaeological excavations conducted in the region of Jelenia Góra [3]. During the excavations, 17 objects from the Palaeolithic were found (fig. 2), among which there were functional objects made from rock crystal and raw materials used for making such objects. The aim of research was establishing the origins of archaeological minerals. Since they were functional objects, they could have been used for trading. Most probably they were made from raw materials available in the place where they were produced, therefore identifying their origins could provide information about the contemporary trade routes, so valuable for archaeologists. For comparative analysis aimed at establishing their provenance reference models were selected which originated from the rock crystal deposits located near the site where archaeological objects had been discovered. The comparative analysis of the Raman spectra of the examined objects, and rock crystals obtained from potential deposits which might have been raw material sources, confirmed the local origin of 16 objects. In one case, the rock crystal from which the object was made did not come from any of the known deposits in Lower Silesia, which allowed for ruling out its local origins.

Similarly, in the case of resins Raman spectroscopy proved to be an effective instrument allowing for establishing their origin. Until recently, infrared spectroscopy was a method commonly applied when identifying the origins of amber. However, because of the necessity of appropriate preparation of the sample for measurement, it was a destructive method. Moreover, the element essential for identification of the amber source on

niedawna metodą powszechnie stosowaną do określania pochodzenia bursztynów była spektroskopia podczerwona. Jednak ze względu na konieczność odpowiedniego przygotowania próbki do pomiarów metoda ta jest destrukcyjna. Ponadto podstawą określenia źródła bursztynu w oparciu o widmo podczerwone jest obecność tzw. pasma bałtyckiego, które nie dostarcza jednoznacznych informacji pozwalających na jego identyfikację. Natomiast potwierdzenie lub wykluczenie pochodzenia bursztynów jest możliwe dzięki porównawczej analizie ramanowskiej.

Podczas prac przy budowie autostrady w okolicy Bolesławca odkryta została jedna z najstarszych znanych pracowni bursztyńskich [4]. Ze względu na położenie geograficzne pracowni, znajdującej się stosunkowo blisko czeskich złóż bursztynu, zostało postawione pytanie dotyczące pochodzenia przedmiotów bursztyńskich odkrytych na stanowisku archeologicznym. Analiza widm ramanowskich wykluczyła prawdopodobne czeskie pochodzenie materiału bursztyńowego i jednocześnie wskazała złoża bałtyckie jako źródło surowca.

4. Badania materiałów malarskich

W badaniach fresków, polichromii, obrazów i manuskryptów stanowiących ważny element dziedzictwa kulturowego identyfikacja pigmentów i materiałów malarskich jest jednym z kierunków badawczych, który w intensywny sposób wykorzystuje spektroskopię ramanowską jako narzędzie badawcze.

W zakończonym ostatnio projekcie badawczym stanowiącym fragment pracy magisterskiej [5] zrealizowanej w Laboratorium zidentyfikowano pigmenty zastosowane w średniowiecznym malowidle znajdującym się w kościele Świętego Macieja we Wrocławiu. Malowidło datowane jest na przełom XIV i XV wieku i zostało odsłonięte podczas prac remontowych. Dzięki współpracy z konserwatorem prowadzącym prace renowacyjne pobrane zostały próbki reprezentatywne dla czterech barw widocznych w malowidle. W oparciu o wcześniejsze badania ikonograficzne [6] przewidywano w zastosowanej przez malarza paletce znaczny udział pigmentów pochodzenia ziemnego, takich jak ugary i sieni. W wyniku przeprowadzonej analizy widm ramanowskich określono, jakie pigmenty zostały zastosowane do wykonania malowidła. Jedynie w próbkach barwy czerwonej wykryto hematyt świadczący o zastosowaniu jako pigmentu czerwonych ochr zaliczanych do pigmentów ziemnych. W żółtych partiach malowidła do uzyskania tej barwy użyto syntetycznej żółci cynowo-olowiowej, natomiast czarne kontury wykonano z zastosowaniem węgla.

the basis of infrared spectrum, is the occurrence of the so called Baltic band which does not provide unequivocal information allowing for its identification. On the other hand, confirming or ruling out the provenance of amber is possible owing to comparative Raman analysis.

During construction work on the motorway in the area of Bolesławiec, one of the oldest known amber processing workshops was discovered [4]. Because of the geographical location of the workshop, situated relatively close to the Czech amber deposits, a question arose concerning the origins of amber objects discovered on the archaeological site. The analysis of Raman spectra excluded the possibility of Czech origin of the amber, and indicated the Baltic deposits as the source of raw material.

4. Research on painting materials

For the research concerning frescoes, polychromes, paintings and manuscripts, which constitute important elements of cultural heritage, identification of pigments and painting materials is one of research trends which intensively uses Raman spectroscopy as a research instrument.

During a recently completed research project, which constituted a fragment of an M.A. thesis [5] realised in the Laboratory, pigments used in a medieval painting found in the church of Saint Matthias in Wrocław were identified. The painting dates back to the turn of the 14th and 15th century, and was revealed during renovation work. Thanks to cooperation with the conservator supervising renovation work samples were taken which were representative for the four colours visible in the painting. On the basis of previous iconographic research [6], the palette used by the painter was expected to contain a significant amount of earth pigments such as yellow ochre and sienna. As a result of the conducted analysis of Raman spectra, it was defined which pigments had been applied to execute the painting. Hematite, proving that red ochre which is an earth pigment was actually used as pigment, was discovered only in samples of red colour. In yellow sections of the painting the colour was obtained from lead – tin yellow, while black contours were executed with carbon black. Lavish red and green flower motifs can be found on the vault in the tower. In samples taken from that place red ochre and azurite were also identified, and the presence of brochantite was registered in places where green colour had a lighter hue. Occurrences of brochantite with azurite have been known in Low-

Na sklepieniu w wieży znajduje się bogata floratura barwy czerwono-zielonej. W pobranych z tego miejsca próbkach również zidentyfikowano czerwone ochry, azuryt, a w miejscach o jaśniejszym odcieniu barwy zielonej stwierdzono obecność brochantytu. Na Dolnym Śląsku znane są wystąpienia brochantytu wraz z azurytem, co mogłoby wskazywać na lokalne pochodzenie tego minerału, który stosowany był również jako pigment. Niemniej fakt, iż brochantyt jest także produktem degradacji innego mineralnego pigmentu – malachitu, nie pozwala wykluczyć pierwotnego zastosowania malachitu w dekoracji sklepienia [7]. Badania spektroskopowe przeprowadzone na malowidle ściennym pozwoliły na poszerzenie wiedzy o średniowiecznym warsztacie malarskim zastosowanym przez malarza w kościele św. Macieja.

Istotną grupę obiektów badanych w Laboratorium stanowią obrazy olejne, będące niezwykle skomplikowanymi systemami zawierającymi pigmenty pochodzenia mineralnego, organicznego, spoiwa, werniksy, jak również środki konserwujące. Podczas analizy materiałów malarskich i spoiw satysfakcjonujące wyniki uzyskujemy stosując spektroskopię ramanowską, która w połączeniu z innymi komplementarnymi technikami, takimi jak spektroskopia podczerwona [8] i ATR jest szczególnie efektywna w identyfikacji związków krystalicznych [9].

Kompleksowe badania obrazów Michaela Willmanna (1630-1706), jednego z najbardziej znanych malarzy śląskich okresu baroku przeprowadzono w ramach projektu badawczego zrealizowanego dzięki współpracy Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego z uniwersytetem w Bolonii, muzeum w Kamiennej Górze oraz Muzeum Narodowym we Wrocławiu [10, 11]. Ostatnio w zbiorach muzeum w Kamiennej Górze została odnaleziona paleta, która została odkryta w domu należącym do Willmanna. Jakkolwiek archiwa muzealne wskazują, iż mogła być ona wykorzystywana w pracowni malarza, pochodzenie palety było kwestionowane. W celu potwierdzenia jej autentyczności zostały przeprowadzone porównawcze badania fizykochemiczne pomiędzy materiałami malarskimi znalezionymi na paletce i pochodzącymi z obrazów Willmanna. Wybór źródła pobrania próbek odbył się przy współpracy z historykami sztuki. Z największej kolekcji dzieł Willmanna w Polsce, znajdującej się w zbiorach Muzeum Narodowego we Wrocławiu, wybrano do badań sześć obrazów reprezentatywnych dla kolejnych okresów twórczości malarza. Badania tej grupy obrazów stworzyły ponadto możliwość poznania rozwoju techniki malarskiej mistrza w ciągu całego okresu jego twórczości i ustalenie palety stosowanych przez niego materiałów malarskich. Pierwszym etapem badań

er Silesia, which could indicate local origins of the mineral which was also used as a pigment. Nevertheless, the fact that brochantite is also a product of degradation of another mineral pigment – malachite, does not allow for ruling out the primary application of malachite for vault decoration [7]. Spectroscopic research carried out on the wall painting in the church of St. Matthias allowed for broadening the knowledge concerning the medieval painting techniques used by the artist in the church of St. Matthias.

Oil paintings, which are extremely complex systems including mineral and organic pigments, binders, varnishes as well as conservation agents, constitute a significant group of objects examined in the Laboratory. During the analysis of painting materials and binders we can obtain satisfying results by using Raman spectroscopy which, in combination with other complementary techniques such as infrared spectroscopy [8] and ATR, is particularly effective for identification of crystalline compounds [9].

Complex examination of paintings by Michael Willmann (1630-1706), one of the best known Silesian painters from the Baroque period, was conducted within the research project realised owing to the cooperation of the Cultural Heritage Research Laboratory, the university in Bologna, the museum in Kamienna Góra and the National Museum in Wrocław [10, 11]. Recently, the palette which had been discovered in the house belonging to Willmann, was found in the collection of the museum in Kamienna Góra. Although museum archive indicate, that it could have been used in the painter's workshop, the origins of the palette were challenged. Comparative physicochemical analysis of the painting materials found on the palette, and those from the paintings by Willmann, was conducted to confirm its authenticity. The source, from which samples were taken, was selected in cooperation with art historians. Six paintings, representative of subsequent periods in the painter's artistic output, were selected for examination from the largest collection of Willmann's works in Poland housed by the National Museum in Wrocław. Examining that group of paintings created the opportunity for finding out about the development of the master's painting techniques during his whole career, and establishing his palette of painting materials. The first stage of research involved identifying the state of preservation of the paintings, and selecting representative places for collecting micro-samples. The non-destructive analysis, which was carried out, included IR and UV reflectography, VIS fluorescence and the false colour technique. Moreover,

było określenie stanu zachowania dzieł, a także wytypowanie reprezentatywnych miejsc pobrania mikropróbek. Przeprowadzona analiza niedestrukcyjna objęła reflektografię IR i UV, fluorescencję VIS i technikę fałszywych kolorów. Ponadto uzyskane informacje pozwoliły na wstępne określenie palety stosowanych przez Willmana pigmentów, wśród których znalazły się czerwone ochry (ryc. 3), vermilion oraz węgiel.

Dzięki zastosowaniu mikroskopii optycznej ustalono morfologię badanych próbek oraz stratyografię przekrojów porzecznych (ryc. 4) wykonanych z mikropróbek pobranych z obrazów. Szczegółową identyfikację pigmentów oraz substancji organicznych występujących w badanych obrazach przeprowadzono stosując technikę ATR, mikro ATR oraz mapowania ATR.

Dzięki zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej uzyskano komplementarne informacje o analizowanych próbkach malarskich. Uzyskane wyniki pozwoliły na rozszerzenie wstępnie określonej palety pigmentów występujących w obrazach między innymi o biel ołowiową, minię, malachit, azuryt oraz na zidentyfikowanie charakterystycznego dla Willmanna czerwonego podkładu bazującego na ochrach, zwanego bolusem.

W oparciu o dane uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań spektroskopowych analiza porównawcza próbek pobranych z palety i z obrazów, wskazuje, iż paleta była wykorzystywana w pracowni Michaela Willmanna. Wiedza o stosowanych przez Willmanna materiałach malarskich i ewolucji jego techniki malarskiej przyczyniła się do tworzenia bazy danych, które w przyszłości pozwolą na weryfikację autentyczności wielu dzieł przypisywanych Śląskiemu Rafaelowi.

5. Podsumowanie

Wyniki badań fizykochemicznych obiektów archeologicznych i dzieł sztuki stają się integralną częścią badań tych obiektów prowadzonych przez archeologów, historyków sztuki i konserwatorów. Nowoczesne metody analityczne i spektroskopowe w coraz mniejszym stopniu ingerują w obiekt, nie powodując jego uszkodzenia lub zniszczenia. Stają się nieodzownym narzędziem w badaniach obiektów zabytkowych pozwalającym na kompleksową analizę stanu ich zachowania i określenia materiałów, z których zostały wykonane. Uzyskane wyniki dostarczają informacji pozwalających na poszerzenie wiedzy o badanych obiektach, a także na określenie źródła ich pochodzenia, co do niedawna było trudne lub wręcz niemożliwe do ustalenia. Efektywne zastosowanie zaawansowanych technik analitycznych, a także pełna analiza uzy-

the obtained information allowed for initial defining the palette of pigments used by Willmann, among which red ochre (fig. 3), vermilion and carbon black were found.

Owing to the use of optic microscopy, morphology of the examined samples and stratigraphies of the cross-sections (Fig. 4) made from micro-samples taken from the paintings were established. Detailed identification of pigments and organic substances occurring in the examined paintings was conducted with the use of the ATR technique, micro ATR and ATR mapping.

Due to the application of Raman spectroscopy, complementary information concerning the analysed painting samples was acquired. The obtained results allowed for expanding the initially defined palette of pigments occurring in the paintings by adding e.g. lead white, red white, malachite, azurite, and for identifying the red primer, based on ochre and known as 'bolus' characteristic for Willmann.

On the basis of the data obtained from the conducted spectroscopic research, the comparative analysis of the samples taken from the palette and paintings indicated that the palette had been used in the workshop of Michael Willmann. The knowledge concerning the painting materials applied by Willmann and the evolution of his painting technique contributed to the creation of a database which, in future, could help to verify the authenticity of many masterpieces attributed to the Silesian Raphael.

5. Conclusion

Results of physicochemical analyses of archaeological objects and art works have become an integral part of research on those objects conducted by archaeologists, art historians and conservators. Modern analytical and spectroscopic methods interfere in the object to a lesser extent, without causing any damage or destruction. They have become an indispensable instrument in the research of historic objects, allowing for a complex analysis of their state of preservation and identification of materials from which they were made. The obtained results supply information allowing for broadening the knowledge concerning analysed objects, and also for defining their origin which, until recently, may have been difficult or practically impossible to establish. Effective use of advanced analytical techniques, and a detailed analysis of the obtained results, has been made possible owing to active involvement of representatives of sciences in the research.

skanych rezultatów jest możliwa dzięki włączeniu się w te badania przedstawicieli nauk ścisłych.

Podziękowania

Szczególne podziękowania składam Pani Katarzynie Łojewskiej za wykonanie pomiarów ramanowskich i wielkie zaangażowanie w badania pigmentów pochodzących z kościoła św. Macieja we Wrocławiu. Składam podziękowania Panu Piotrowi Wanatowi za jego wsparcie i pomoc w uzyskaniu materiału do analizy.

Ponadto podziękowania składam Panu dr. hab. Andrzejowi Koziełowi z Instytutu Historii Sztuki Uniwersytetu Wrocławskiego za nieocenioną pomoc i wsparcie podczas powstawania i realizacji projektu badawczego poświęconego malarstwu Michaela Willmanna. Dziękuję Muzeum Narodowemu we Wrocławiu i Muzeum w Kamiennej Górze za udostępnienie swoich zbiorów.

Projekt „Badania techniki malarskiej Michaela Willmanna (‘‘Raman spectroscopy investigations of the painting technique of Michael Willmann’’) zrealizowano z funduszy stypendium naukowego przyznanego przez Niemiecko-Polskie Towarzystwo Uniwersytetu Wrocławskiego.

Acknowledgements

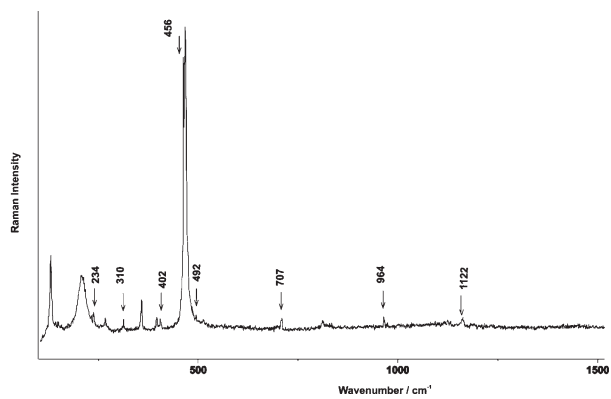
I would like to express my gratitude to Ms Katarzyna Łojewska for carrying out Raman measurements and her great involvement in analysing the pigments obtained from the church of St. Matthias in Wrocław. I am grateful to Mr Piotr Wanat, for his support and help in obtaining the material for analysis.

Moreover, I would like to thank dr hab. Andrzej Kozieł from the Institute of Art History of the University of Wrocław for his invaluable assistance and support showed during the process of creation and realisation of the research project devoted to Michael Willmann’s painting. I am grateful to the authorities of the National Museum in Wrocław and Kamienna Góra for access to their collections.

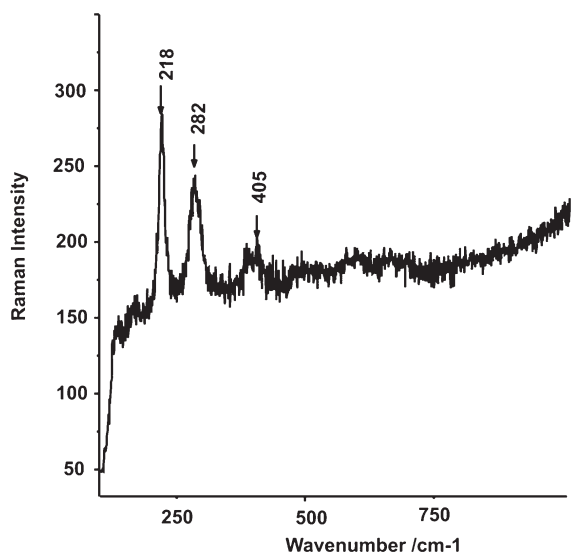
The project ‘‘Raman spectroscopy investigations of the painting technique of Michael Willmann’’ was realised from the funds of the scientific scholarship granted by the German-Polish Society at the University of Wrocław.

Literatura

- [1] Vandenabeele P., Edwards H. G.M., Moens L. (2007), *A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archeology*, Chemical Reviews, 107 (3): 665-686.
- [2] Łydzba-Kopczyńska B.I., Zych E., August C., Rusek G., Pankiewicz A. (2008), *Analytical techniques in provenance determination of archaeological objects from Lower Silesia*, Journal of Molecular Structure, 887: 41-47.
- [3] Sachanbiński M., Girulski R., Bobak D., Łydzba-Kopczyńska B.I. (2008), *Prehistoric rock crystal artefacts from Lower Silesia (Poland)*, Journal of Raman Spectroscopy, 39: 1012-1017.
- [4] Manuskrypt w przygotowaniu.
- [5] *Fizykochemiczne badania pigmentów stosowanych na przełomie XIV i XV wieku w malowidłach ściennych – na przykładzie dzieła z kościoła św. Macieja we Wrocławiu*, praca magisterska Katarzyny Łojewskiej napisana pod opieką dr Barbary Łydzby-Kopczyńskiej.
- [6] Karczmarek R., Witkowski J. (2007), *Gotyckie malowidła w wieży kościoła św. Macieja we Wrocławiu*, Quart, nr 2 (4): 3-15.
- [7] Mazzeo R., Baraldi P., Lujàn R., Fagnano C. (2004), *Characterization of mural painting pigments from the Thubchen Lakhang temple in Lo Manthang, Nepal*, Journal of Raman Spectroscopy, 35: 678-685.
- [8] Kendix E., Moscardi G., Mazzeo R., Baraldi P., Prati S., Joseph E., Capelli S. (2008), *Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments*, Journal of Raman Spectroscopy, 39: 1104-1112.
- [9] Mazzeo R., Joseph E., Prati S., Millemaggi A. (2007), *Attenuated Total Reflection–Fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterization of paint cross-sections*, Analytica Chimica Acta, 599: 107-117.
- [10] Kozieł A. (2006), *Angelus Silesius, Bernhard Rosa i Michael Willmann, czyli sztuka i mistyka na Śląsku w czasach baroku*, Wrocław, Acta Universitatis Wratislaviensis.



Ryc. 1. Widmo ramanowskie sylimanitu zidentyfikowanego w lokalnych glinach i badanej ceramice z Gilowa
 Fig. 1. Raman spectra of sillimanite found in pottery from Gilów

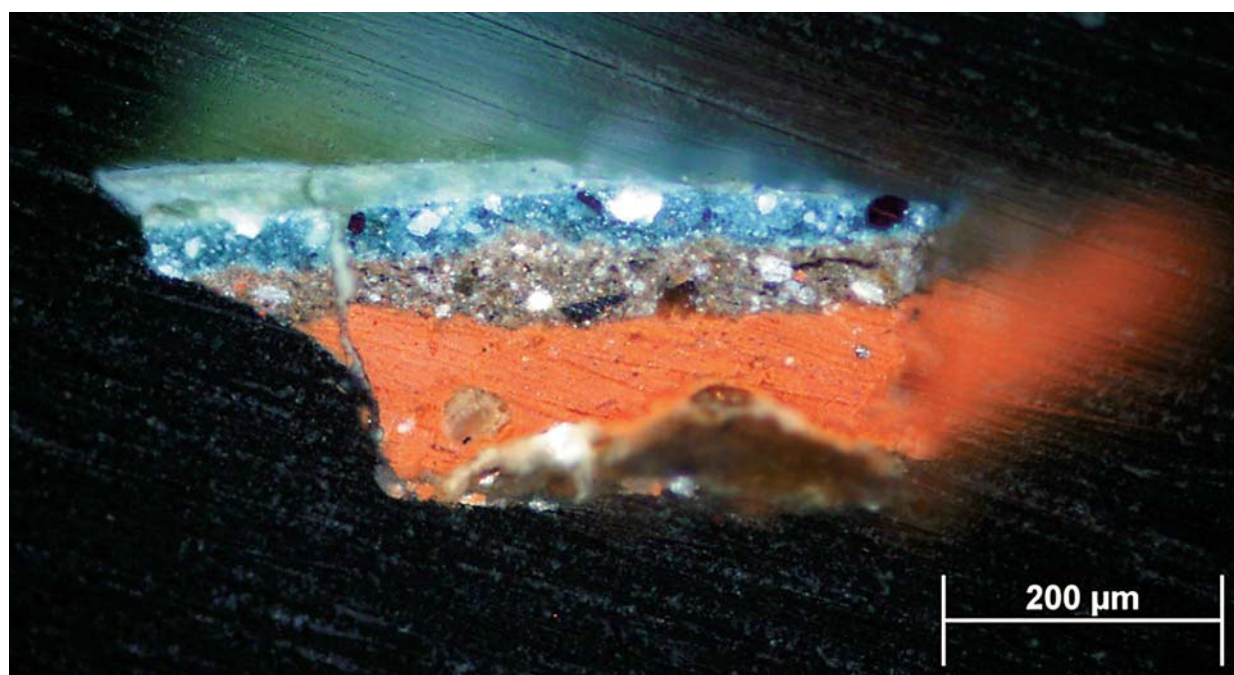


Ryc. 3. Widmo ramanowskie hematytu użytego w obrazie zatytułowanym „Męczeństwo Świętej Barbary” (datowanym na 1697) Michała Willmana
 Fig. 3. Raman spectrum of hematite obtained from a micro cross-section of “Martyrdom of Saint Barbara” (dated 1697) by Michael Willmann



Ryc. 2. Prehistoryczne kryształy górskie odkryte podczas wykopisk archeologicznych w okolicach Jeleniej Góry
 Fig. 2. Prehistoric rock crystals found in the archaeological excavation near Jelenia Góra

Ryc. 4. Przekrój poprzeczny próbki malarskiej z obrazu „Męczeństwo Świętej Barbary” (datowanego na 1697) Michała Willmana
 Fig. 4. Micro cross-section from “Martyrdom of Saint Barbara” (dated 1697) of Michael Willmann



[11] Łydzba-Kopczyńska B.I., Kendix E., Prati S., Sciutto G., Mazzeo R. (2009), *Spectroscopic investigation of authenticity of painting palette and pa-*

inting technique of Michael Willmann (in:) Application of Raman Spectroscopy in Art and Archeology. Book of Abstract, Bilbao, 87-88.

Streszczenie

Spektroskopia ramanowska jest techniką analityczną pozwalającą na prowadzenie w sposób niedestrukcyjny zarówno jakościowych, jak i ilościowych badań obiektów zabytkowych. W projektach badawczych prowadzonych przez Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego z powodzeniem jest stosowana w połączeniu z różnymi metodami fizykochemicznymi w analizie dzieł sztuki i obiektów archeologicznych pochodzących z Dolnego Śląska. Dzięki wykorzystaniu spektroskopii ramanowskiej badania przeprowadzone bezpośrednio na prehistorycznych kryształach górskich oraz na bursztynach umożliwiły określenie pochodzenia tych obiektów bez ich uszkodzenia. Badania materiałów malarskich zastosowanych w gotyckim malowidle z kościoła Świętego Macieja pozwoliły na zweryfikowanie wstępnej identyfikacji pigmentów. Z kolei kompleksowe badania fizykochemiczne wyjaśniły, gdzie znajdują się źródła surowca i miejsca wytworzenia archeologicznej ceramiki. Analiza fizykochemiczna bazująca na nowoczesnych technikach analitycznych dostarczyła informacji pozwalających na pogłębienie wiedzy o badanych obiektach.

Abstract

Raman spectroscopy is an analytical technique which allows for conducting both qualitative and quantitative research of historical objects in a non-destructive way. In the research projects carried out by the Cultural Heritage Research Laboratory, it has been successfully applied in combination with other physicochemical methods, for the analysis of works of art and archeological objects found in Lower Silesia. Owing to the use of raman spectroscopy, research conducted directly on prehistoric rock crystals and amber allowed for identifying the origins of those objects without destroying them. Analysis of the painting materials used in the Gothic painting from the church of St. Matthias, allowed for verifying the initial pigment identification. Moreover, the complex physicochemical research helped to explain where the sources of raw material and places of manufacturing the archeological pottery were located. Physicochemical analysis based on modern analytical techniques supplied information allowing for broadening the knowledge concerning the examined objects.