

Wojciech SKRZECZANOWSKI

# STRATYGRAFIA WARSTW WIERZCHNICH METALOWYCH DZIEŁ SZTUKI METODĄ SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ ZE WZBUDZENIEM LASEROWYM

**STRESZCZENIE** *W pracy opisano badania obiektów zabytkowych wykonanych z metalu, przeprowadzone za pomocą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym. Obiektami badań były miedziane pokrycia dachu pałacu Karola Poznańskiego w Łodzi, a także rzeźba z Pałacu Muzeum w Wilanowie wykonana ze stopu na bazie miedzi. Wyniki prac pozwoliły określić względną zawartość pierwiastków i skład warstw na różnych głębokościach, badanych obiektów, a także oryginalność poszczególnych elementów rzeźby oraz wpływ oddziaływania środowiska na dachówki pałacu.*

**Słowa kluczowe:** *spektroskopia, stratygrafia, laser impulsowy*

## 1. WSTĘP

---

W spektroskopii emisyjnej wzbudzanej laserem, (inaczej **LIBS** – skrót pochodzący od angielskiego terminu Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) wykorzystuje się analizę promieniowania plazmy wytwarzanej przez zogniskowany na powierzchni badanego obiektu impuls promieniowania laserowego. Zasadnicze charakterystyki metody, zjawiska fizyczne występujące

---

**Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI**  
e-mail: [wskrzeczanowski@wat.edu.pl](mailto:wskrzeczanowski@wat.edu.pl)

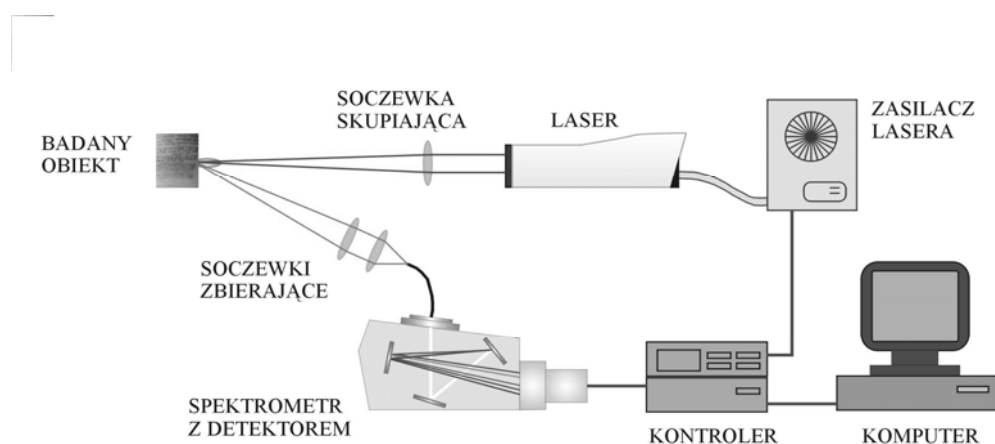
Instytut Optoelektroniki,  
Wojskowa Akademia Techniczna

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 244, 2010

w eksperymencie LIBS, autor przedstawił na poprzednich konferencjach POOMT II i III [1, 2], zaś przegląd prac dotyczący aplikacji metody LIBS w wielu dziedzinach nauki, przemysłu, ochrony środowiska, bezpieczeństwa itd. Opublikowano w [3]. W niniejszej pracy opisane zostały wyniki badań zabytkowych obiektów wykonanych z metalu. Badania wykonano wytwarzając plazmę impulsowym laserem o energii 11,2 mJ, emitującym promieniowanie o długości fali 266 nm w impulsie o czasie trwania 4 ns. Promieniowanie plazmy rejestrowano spektrometrem ESA 4000 w zakresie 200 – 780 nm. Szczegółowy opis i parametry układu eksperymentalnego można znaleźć w [2].

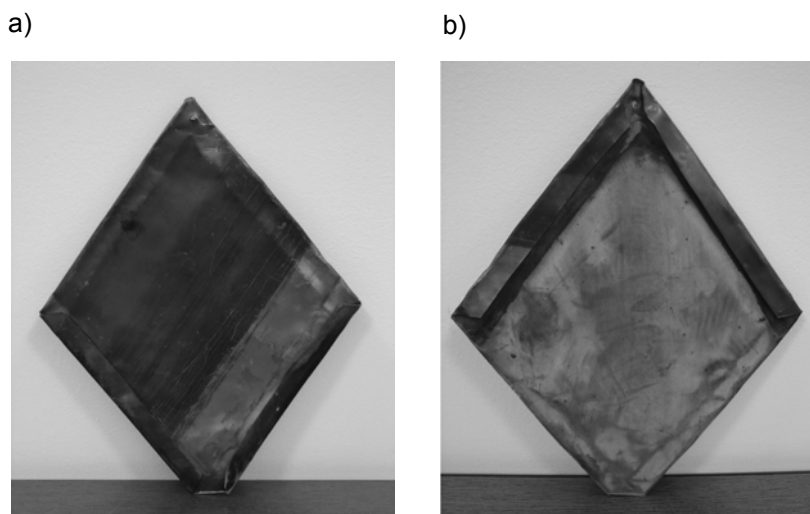
## 2. OPIS BADANYCH OBIEKTÓW

Badania prowadzono w układzie eksperymentalnym przedstawionym na rysunku 1.

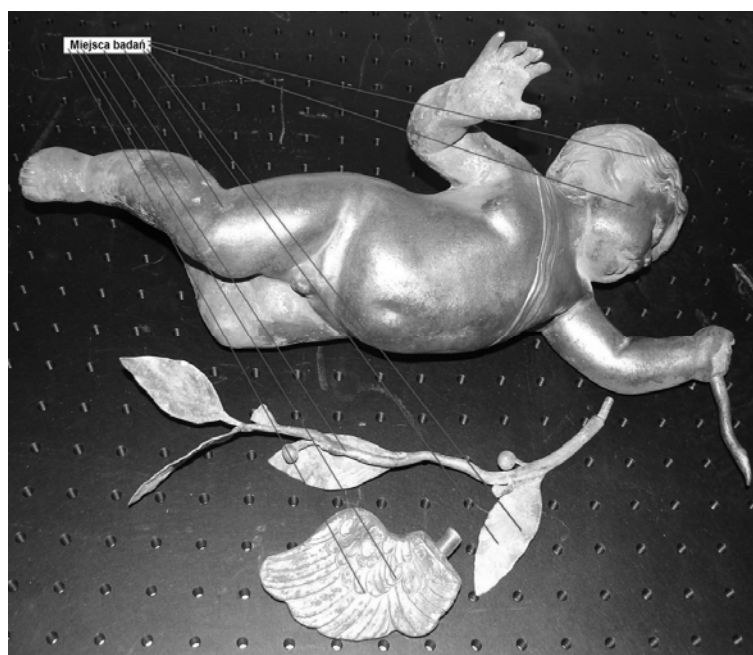


**Rys. 1. Układ eksperymentalny do badania zabytkowych obiektów metodą LIBS**

Badanymi obiektami były elementy pokryć dachowych (rys. 2a i 2b) – dachówki miedziane kopuły pałacu Karola Poznańskiego w Łodzi pokryte nawarstwieniem wytworzonym wskutek długotrwałego (wieloletniego) przebywania na powietrzu – oraz rzeźba Putto z Muzeum Pałac w Wilanowie. Rzeźba przedstawiona na rysunku 3 składała się z kilku części (korpus, skrzydła, gałązka laurowa) i również przez lata była narażona na działanie warunków atmosferycznych, ponieważ znajdowała się na zewnątrz Pałacu w Wilanowie, w ogrodzie. Podobnie jak w przypadku dachówki, poszczególne elementy rzeźby pokryte są widocznymi na pierwszy rzut oka nawarstwieniami. Według danych właściciela obiektu, rzeźba miała być wykonana z brązu.



**Rys. 2. Pokrycia dachowe pałacu Karola Poznańskiego w Łodzi**  
a) awers, b) rewers

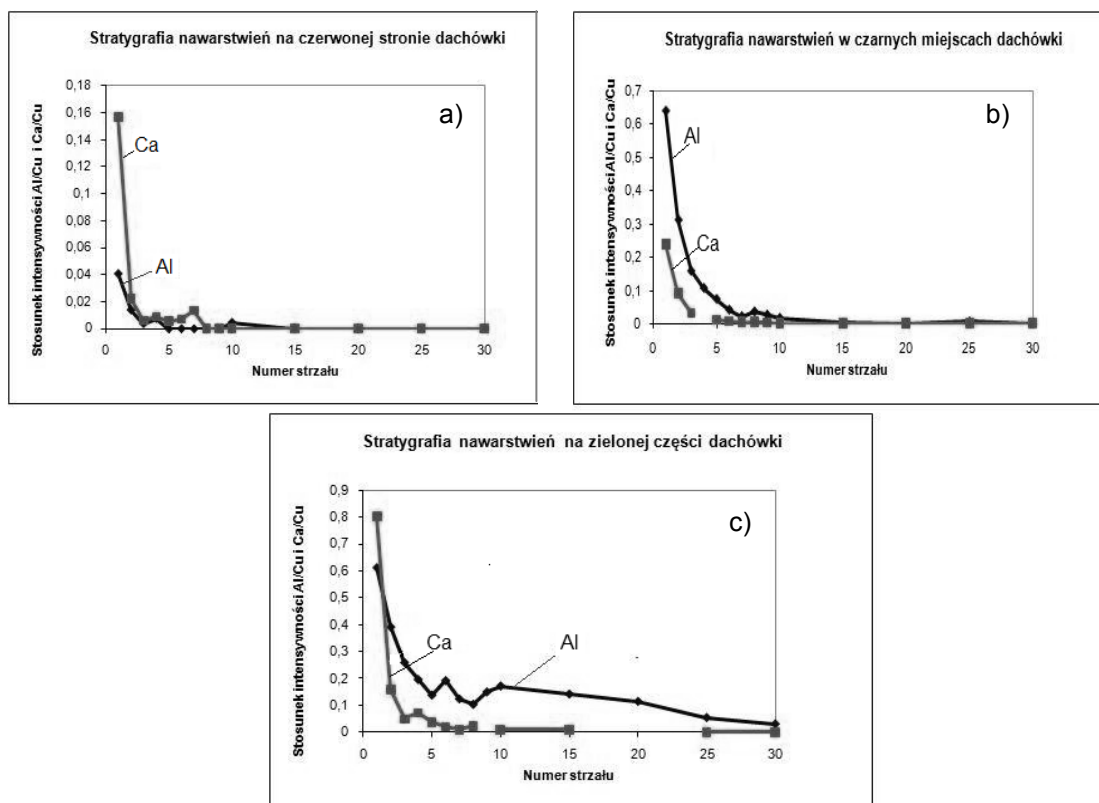


**Rys. 3. Rzeźba „Putto z liściem laurowym” (własność Muzeum Pałac w Wilanowie)**

### **3. WYNIKI POMIARÓW**

---

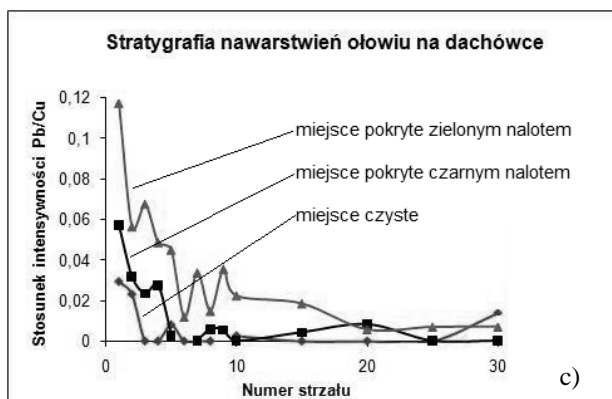
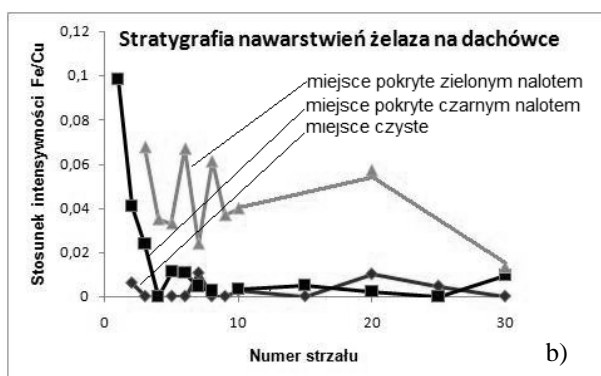
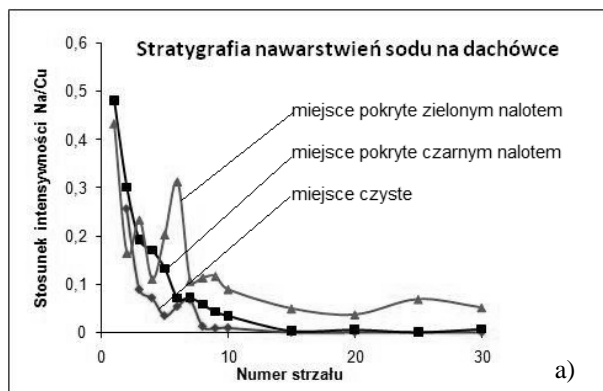
Badania dachówek prowadzono w miejscach czystych (nie pokrytych nawarstwieniem – kolor czerwony), w części pokrytej zieloną patyną oraz w miejscach czarnych. Na widmach uzyskanych we wszystkich trzech miejscach zidentyfikowano, oprócz miedzi, sód, glin, wapń, żelazo i ołów.



Rys. 4. Stratygrafia nawarstwień glinu i wapnia w miejscach dachówki o różnej barwie

Po przeprowadzeniu badań stratygraficznych okazało się, że największe nawarstwienia zawierające w/w pierwiastki znajdują się na zielonej części dachówki. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Znajdują się na nich stosunki intensywności wybranych linii widmowych kilku pierwiastków do linii miedzi stanowiącej główny składnik matrycy. Do pomiarów wybrano jako linię odniesienia linię miedzi Cu I 510,55 nm, zaś dla domieszek – linie Na I 589,59, Al I 394,40, Ca I 445,48, Fe I 371,99 nm i Pb I 405,78 nm. I tak, na rysunkach 4a, 4b i 4c przedstawiono względne zmiany nawarstwień domieszek glinu i wapnia odpowiednio w czerwonym (4a), czarnym (4b) i zielonym (4c) miejscu dachówki. Z kolei na rysunkach 5a, 5b i 5c zestawiono przebiegi zmian nawarstwień wybranych pierwiastków oddzielnie dla czerwonego, czarnego i zielonego miejsca dachówki. Wyniki świadczą jednoznacznie, że najbardziej zanieczyszczone są fragmenty powierzchni dachówki o zabarwieniu zielonym. Badania prowadzono stosując promieniowanie o długości fali 266 nm/11,2 mJ. Ta długość fali pochłaniana jest przy samej powierzchni – głębokość krateru jest rzędu 5-10  $\mu\text{m}$  (takie głębokości kraterów rejestrowano przy oddziaływaniu lasera o tej energii i długości fali z tarczą aluminiową). Z prezentowanych prze-

biegów wynika więc, że nawarstwienia mają grubość do 0,3 mm. W większości przypadków powierzchnia dachówki jest już oczyszczona po oddaniu kilku strzałów. Wyjątek stanowi powierzchnia zielona, na której grubość nawarstwienia jest największa i do całkowitego usunięcia nawarstwienia potrzebnych jest kilkadziesiąt strzałów lasera.



**Rys. 5. Zestawienie stosunków intensywności linii sodu (8a), żelaza (8b) i ołowiu (8c) do linii miedzi, odpowiadające grubościom nawarstwień tych pierwiastków w różnych strefach dachówki**

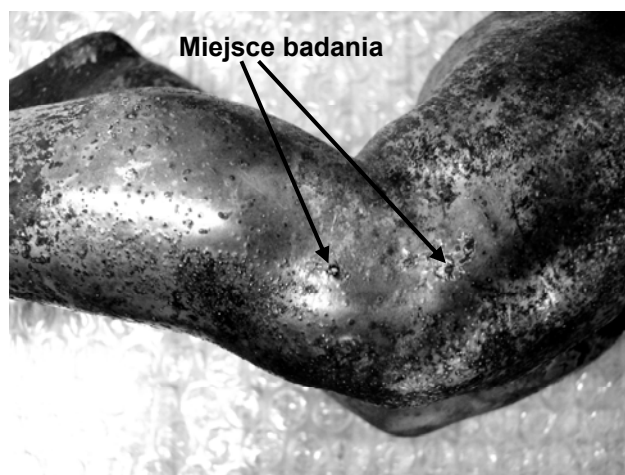
Następna część wyników dotyczy pomiarów LIBS rzeźby PUTTO (patrz rys. 3). Pomiary wykonano w kilku miejscach na korpusie rzeźby (głowa, skroń, łydka prawa i udo prawe), na skrzydle oraz na łodydze i liściu gałązki laurowej. Widma otrzymane z pomiarów na korpusie, skrzydle i niektórych miejscach liścia pokazały bardzo podobny skład. Powierzchnia rzeźby pokryta jest nawarstwieniem (nalotem), na który składają się głównie sód, wapń, glin i ołów. Nawarstwienie to, o charakterze naturalnym, usuwane jest po oddaniu kilku strzałów lasera w to samo miejsce, po czym zostaje odsłonięta kolejna warstwa położona na matrycy – głównym materiale rzeźby. Ta warstwa to cienka powłoka złota zmieszana ze srebrem, celowo naniesiona na matrycę – stop, którego głównymi składnikami są miedź, cynk, ołów, niewielka ilość cyny, a także glin i żelazo. Wydaje się w związku z tym, że rzeźba została wykonana z mosiądzu o składzie zbliżonym do mosiądzu MO59 lub MO60. Alternatywny skład to brąz o bardzo niewielkiej zawartości cyny (poniżej 0,2%). Należy jednak stwierdzić, że widoczne w niektórych miejscach rzeźby ubytki sugerują, że warstwa mosiądzu położona jest na stopie ołowiu z cyną, co widać na rysunku 6 i co znajduje odzwierciedlenie w charakterze widm LIBS uzyskanych z tego miejsca (udo prawe).

Nieoczekiwane wyniki dały pomiary gałązki laurowej. Okazało się, że łodyga i niektóre fragmenty liścia laurowego zawierają bardzo duże ilości strontu, baru i chromu oraz tytanu – można przypuszczać, że ten element rzeźby został podczas jednej z konserwacji pomalowany mieszaniną żółcieni barytowej, strontowej i bieli tytanowej. Grubość tej warstwy malarskiej jest dość znaczna i widoczna nieuzbrojonym okiem. Na rysunku 7 przedstawiono liść po wykonaniu serii kilkudziesięciu pomiarów w kilka różnych miejsc (w centralny punkt liścia, nie pokryty warstwą malarską oddano 60 strzałów, zaś w 3 położone blisko siebie punkty na warstwie malarskiej – po 75 strzałów w każdy). Na rysunku 7 widoczny jest również z lewej strony liścia sinoniebieski ślad odsłaniający miejsce lutowania liścia do łodygi. Skład chemiczny lutu to mieszanina ołowiu i cyny. Widma otrzymane podczas badań korpusu figury, skrzydła i gałązki laurowej wskazują, że poszczególne elementy rzeźby zostały wykonane z różnych stopów (mosiądzów o różnym składzie).

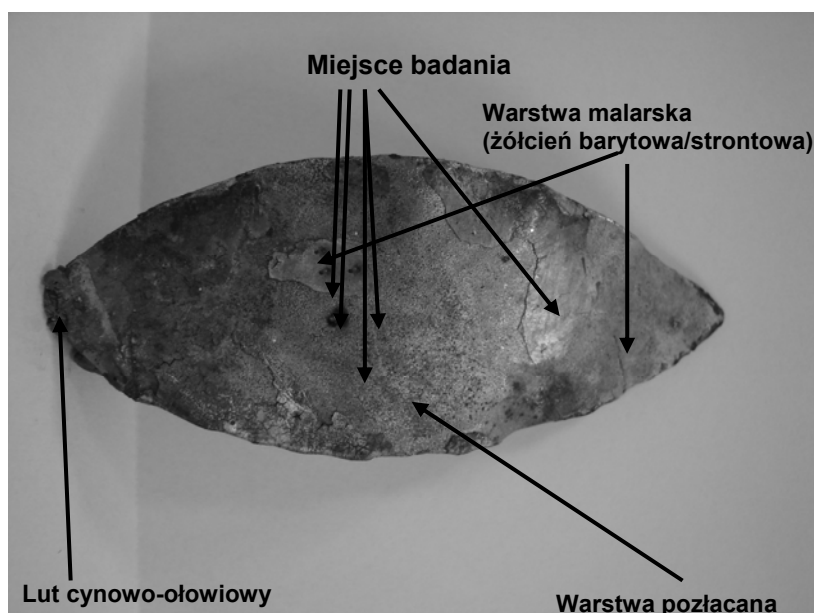
We wszystkich badanych punktach rzeźby wykonywano badania stratygraficzne oddając w poszczególne miejsca po kilkadziesiąt strzałów (od 30 do 105). Prezentowane dalej wyniki przedstawiają zmiany względnej zawartości pierwiastków zarejestrowanych w widmie wraz z głębokością w badanym obiekcie.

Badania stratygraficzne rzeźby wykazały, że wszystkie elementy pokryte są nawarstwieniem składającym się przede wszystkim z wapnia, sodu i glinu oraz ołowiu. Mimo, że ołów może być jednym ze składników stopów użytych do wytworzenia elementów rzeźby, to jego dużo większa koncentracja w zewnętrznych warstwach skłania do stwierdzenia, że jest on świadectwem wpływu zanieczyszczeń pochodzących ze środowiska na skład warstwy powierzch-

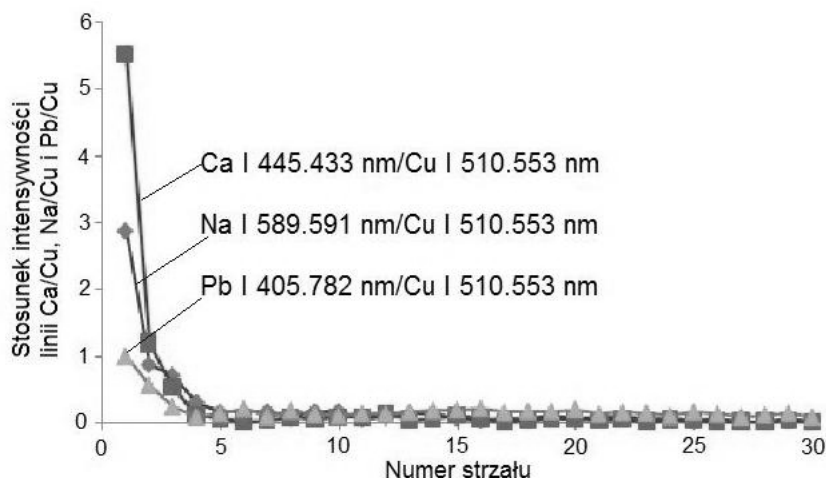
niowej rzeźby. Na kolejnych rysunkach (rys. 8...11) przedstawiono zmiany zawartości poszczególnych pierwiastków w warstwie powierzchniowej rzeźby. Wykresy wykonano we współrzędnych numer strzału (rosnące liczby odpowiadają zwiększającej się głębokości od powierzchni obiektu) – stosunek intensywności linii widmowej danego pierwiastka do intensywności linii widmowej miedzi Cu I 510,553 nm (miedź wybrano jako odniesienie, ponieważ stanowi ona główny pierwiastek matrycy, z której wykonano rzeźbę Putto).



**Rys. 6.** Fragment uda i łydki prawej z widocznymi ubytkami odsłaniającymi warstwę o innym składzie niż połączony mosiądz

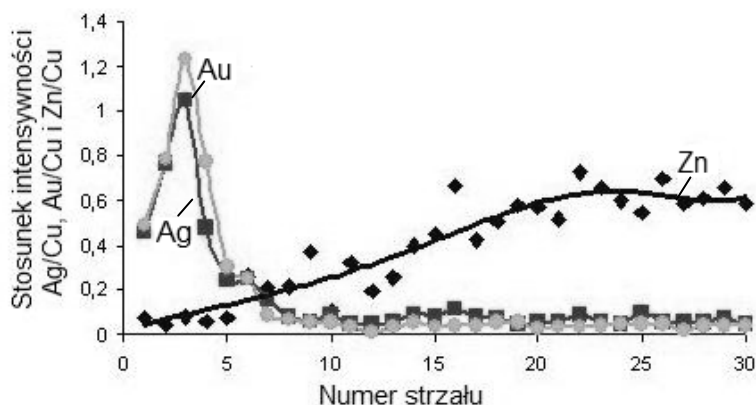


**Rys. 7.** Widok liścia z gałązki laurowej. Widoczne ślady strzałów lasera w warstwę połączaną (środek liścia) i fragment warstwy malarskiej (powyżej)



**Rys. 8. Rozkład stratygraficzny nawarstwienia „środowiskowego” na powierzchni listka gałązki laurowej w miejscu pokrytym warstwą malarską**

Na rysunku 8 przedstawiono zmianę względnej zawartości sodu, wapnia i ołowiu w głąb warstwy powierzchniowej listka gałązki laurowej w miejscu pokrytym warstwą malarską (to znaczy mieszaniną żółcieni barytowej, strontowej położonej na podkładzie z bieli tytanowej). Rozkład taki jest typowy dla wszystkich elementów składowych rzeźby (korpusu figury, gałązki laurowej, skrzydła amorka) i dotyczy takich pierwiastków jak sód, glin, wapń, ołów, magnez. Pierwiastki te gromadzą się w bardzo cienkiej warstwie na samej powierzchni (na ogół do 50  $\mu\text{m}$ ) i wpływają na rozkład stratygraficzny pierwiastków celowo umieszczonych w zewnętrznej strefie rzeźby. Zilustrowano to na rysunku 9,

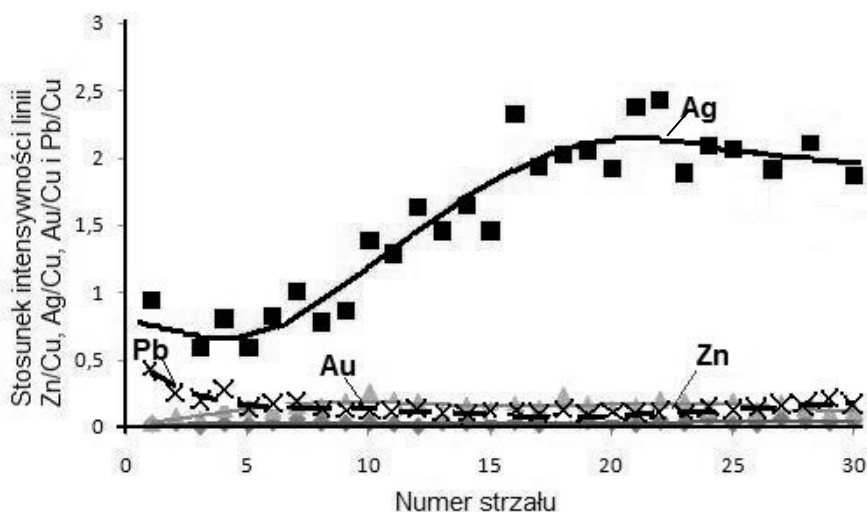


**Rys. 9. Rozkład stratygraficzny srebra, złota i cynku w warstwie powierzchniowej listka gałązki laurowej nie pokrytego warstwą malarską**

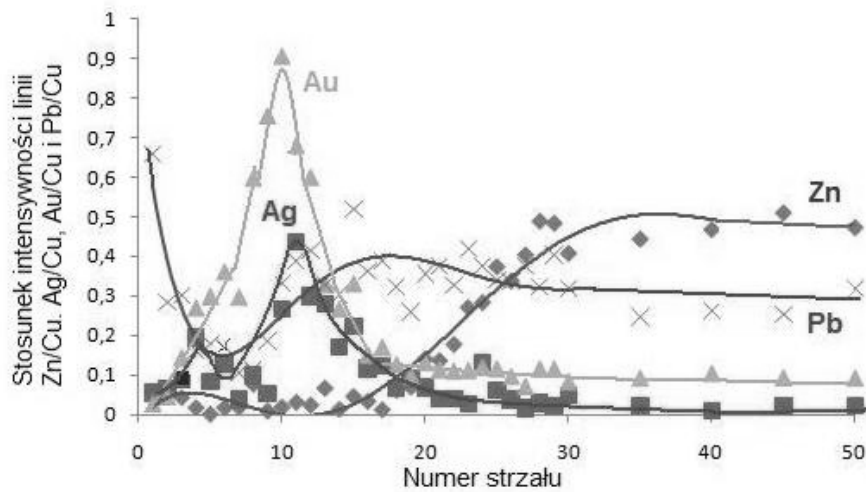


na którym przedstawiono wykresy zmian względnej zawartości cynku, srebra i złota w listku gałązki laurowej w miejscu nie pokrytym warstwą malarską. Widoczny jest początkowy wzrost względnej zawartości srebra i złota, których warstwy są przesłonięte przez nalot składający się z sodu, wapnia, magnezu, glinu i ołowiu (na rys. 8 zaznaczono rozkłady Na, Ca, Pb). Ponieważ warstwa Ag/Au ma niewielką grubość, to po dalszych strzałach lasera w to samo miejsce obserwowany jest spadek intensywności linii złota i srebra. Z kolei przebieg zmian sygnału pochodzącego od cynku, stanowiącego jeden z głównych składników materiału rzeźby (mosiądz) świadczy o tym, że po około 30 strzałach lasera (~ 300  $\mu\text{m}$ ) odsłaniany jest, po przebicciu się przez warstwy pokrywające główny materiał rzeźby (nalot i złocenie), jej wyjściowy skład.

Na kolejnych rysunkach 10 i 11 przedstawiono stratygraficzne rozkłady cynku, srebra, złota i ołowiu w dwóch elementach rzeźby – w warstwie powierzchniowej głowy amorka i w warstwie powierzchniowej skrzydła. Z rysunków tych wynika ewidentnie, że poszczególne elementy rzeźby zostały wykonane z różnych materiałów (mosiądze o różnym składzie). Świadczy o tym przede wszystkim różny przebieg zmian zawartości cynku i ołowiu, a także różna wielkość sygnału pochodzącego od złota i srebra. Warstwa złota w skrzydle ma dwu lub trzykrotnie większą grubość niż na korpusie figury, zaś w warstwie powierzchniowej figurki amorka jest znacznie więcej srebra. Rozkład stratygraficzny złota, srebra i cynku w skrzydle jest bardzo zbliżony do rozkładu tych pierwiastków w listku gałązki laurowej (rys. 9).

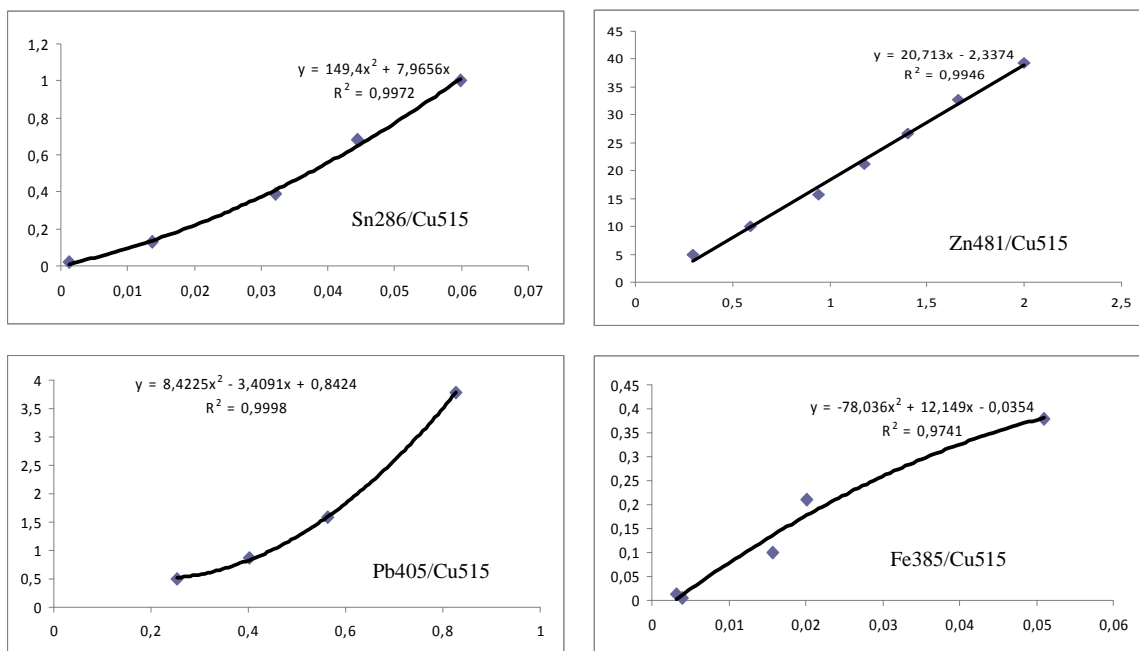


Rys. 10. Rozkład stratygraficzny cynku, srebra, złota i ołowiu w warstwie powierzchniowej korpusu figury amorka (głowa)



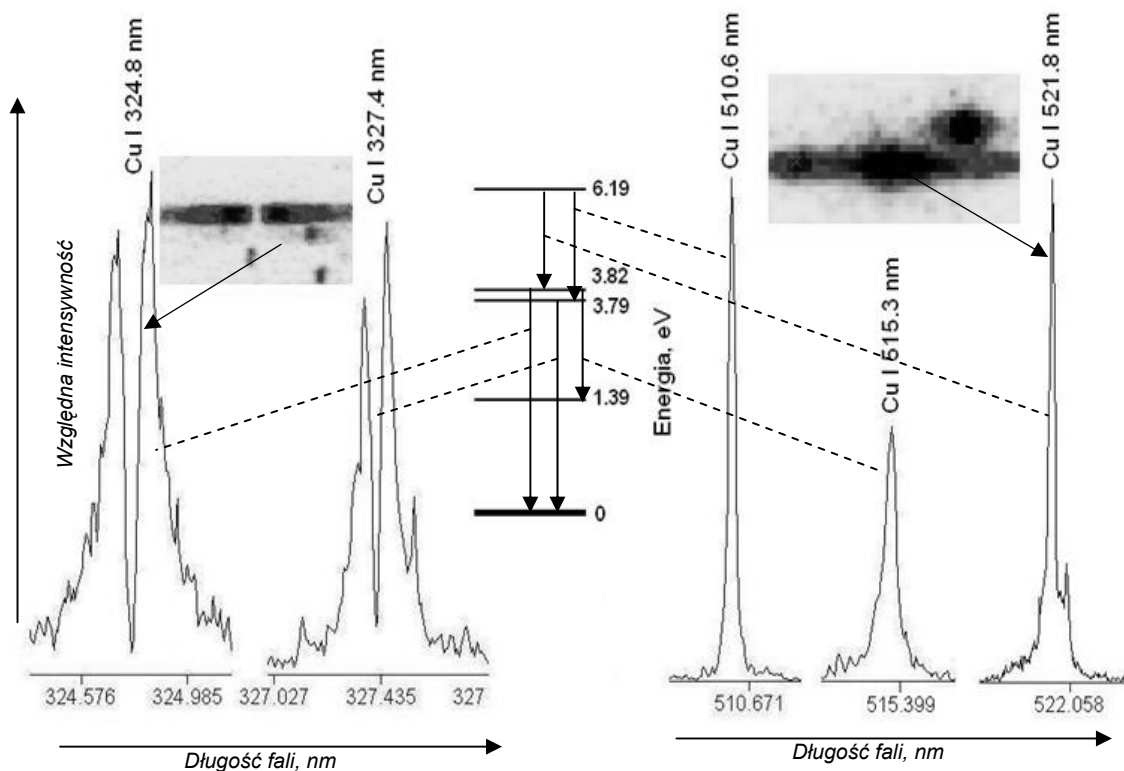
**Rys. 11. Rozkład stratygraficzny cynku, srebra, złota i ołowiu w warstwie powierzchniowej skrzydła figury amorka**

Po badaniach stratygraficznych wykonano pomiary ilościowe składu chemicznego poszczególnych elementów rzeźby na głębokości 0,2-0,3 mm (po osiągnięciu ustalonych wartości sygnałów Zn, Cu, Ag, Sn i Pb. Do tego celu wykorzystano metodę krzywych kalibracyjnych. Dysponując zestawami wzorców brązu i mosiądzu wyznaczono krzywe kalibracyjne dla cynku, cyny i ołowiu w tych stopach. Pokazano je na rysunku 12.



**Rys. 12. Krzywe kalibracyjne dla wybranych pierwiastków w stopach miedzi**

Przedstawione na nim krzywe obrazują zależność sygnału LIBS, w tym konkretnym przypadku stosunku intensywności wybranej linii widmowej analizowanego pierwiastka do intensywności jednej z linii miedzi, która stanowi główny składnik stopu, od zawartości tego pierwiastka w stopie. Przy konstrukcji krzywej kalibracyjnej należy ze szczególną uwagą wybierać linie widmowe – w przypadku pierwiastka o dużej zawartości w stopie (a więc i w plazmie) należy unikać linii rezonansowych (których dolny poziom przejścia jest poziomem podstawowym), które bardzo łatwo ulegają reabsorpcji (pochodzące z gorącego rdzenia plazmy promieniowanie z wyższych poziomów przejść rezonansowych jest pochłaniane przez nie wzbudzone atomy z chłodniejszych, zewnętrznych stref plazmy). Ilustrację tego zjawiska przedstawiono na rysunku 13 dla kilku przejść w atomie miedzi.





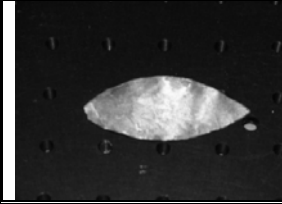
**Rys. 13.** Ilustracja znaczenia poprawnego wyboru linii widmowych w pomiarach ilościowych. Po lewej stronie – rezonansowe linie miedzi 324 i 327 nm, z bardzo silnie zniekształconymi konturami wskutek reabsorpcji; wstawki – wizualizacja rozkładu promieniowania na matrycy CCD detektora dla linii miedzi 324,8 i 521,8 nm

Rezultaty pomiarów składu chemicznego rzeźby przedstawiono w tabeli 1. Wyniki pokazują, że poszczególne elementy rzeźby zostały wykonane z różnych stopów. Ponieważ brak jest dokładnych dotyczących historii rzeźby, która wielokrotnie opuszczała Pałac w Wilanowie oraz należała dom różnych właścici-

cieli, to można przypuszczać, że nie wszystkie elementy zostały wykonane w tym samym czasie, lub że nie są to części oryginalne.

**TABELA 1**

Skład chemiczny elementów rzeźby putto

Obiekt	Cu, % wag.	Sn, % wag.	Zn, %wag.	Pb, % wag.	Ag, % wag.
	23,56±4,84	0,29±0,18	0,009±0,004	0,16±0,006	75,98±14,70
	85,87±6,53	0,92±0,36	11,58±1,49	1,38±0,21	—
	81,32±9,73	0,44±0,57	17,85±2,16	0,39±0,08	—

#### 4. PODSUMOWANIE

Zaprezentowane w pracy wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zastosowanie metody spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym do badań stratygraficznych metalowych obiektów o strukturze wielowarstwowej jest wyborem trafnym i skutecznym. Na uwagę zasługuje fakt, że jakościowe wyznaczenie składu chemicznego poszczególnych warstw, a także ilościowe określenie składu chemicznego badanych matryc nie wymagało pobierania i przygotowania próbek, co w przypadku zabytkowych dzieł sztuki lub obiektów archeologicznych jest bardzo ważne i nie do przecenienia. Bardzo istotne znaczenie mają wyniki badań rzeźby Putto z Muzeum Pałac w Wilanowie, ponieważ wykazały, że poszczególne elementy rzeźby zostały wykonane z różnych materiałów (stopów), co może świadczyć o ich nieoryginalności. Ponadto, wbrew przypuszczeniom, okazało się, że głównym materiałem rzeźby był mosiądz, a nie jak się spodziewano – brąz.

Praca została wykonana w ramach projektu MATLAS PL 0259 „Nowoczesne metody inżynierii materiałowej w diagnostyce dzieł sztuki po renowacji metodą impulsowego promieniowania laserowego” realizowanego we współpracy Politechniki Warszawskiej (koordynator projektu), Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie i Wojskowej Akademii Technicznej.

## LITERATURA

1. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Napadłek W.: Zastosowanie laserowo indukowanej spektroskopii emisyjnej do badania składu chemicznego i grubości powłok metalicznych. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 228, 180, 2006
2. Skrzeczanowski W.: Badania dzieł sztuki prowadzone w IOE WAT za pomocą spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 234, 217, 2008
3. Editors: Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006

*Rękopis dostarczono, dnia 26.03.2010 r.*

**Opiniował: prof. dr hab. inż. Andrzej Zając**

## STRATIGRAPHY OF UPPER LAYERS OF METAL ARTWORKS USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Wojciech SKRZECZANOWSKI

**ABSTRACT** *The "Stratigraphy of Upper Layers of Metal Artworks Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" by Wojciech Skrzeczanowski is described in the paper. The investigated objects were copper roofings from the Palace of Karol Poznański in Łódź and the sculpture „Putto with laurel” made of copper-based alloys from the Museum Palace in Wilanów. The echelle type ESA 4000 spectrometer and the BigSky 11.2mJ/266nm/4ns Nd:YAG laser were used in the experiment. Chemical composition of the of the Putto with laurel as well as the stratigraphic distributions of various elements both in Putto and the roofings were found. The obtained results showed a strong influence of top layers pollution of historic objects exposed to environmental interaction and a different origin of the individual parts of the sculpture*

**Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI**, specjalista z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Kierownik projektu „Kompleksowy zestaw nieniszczących diagnostyk optoelektronicznych do badań i konserwacji obiektów muzealnych w Polsce”. Współtwórca przenośnego wzorca jednostki energii impulsowego promieniowania laserowego, nagrodzonego złotym medalem z wyróżnieniem w Brukseli na wystawie EUREKA '99. Autor i współautor ponad 100 artykułów i referatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych. Aktualnie uczestnik projektu MATLAS PL 0259 „Nowoczesne metody inżynierii materiałowej w diagnostyce dzieł sztuki po renowacji metodą impulsowego promieniowania laserowego”.

