

Roman OSTROWSKI
Wojciech SKRZECZANOWSKI
Jan MARCZAK
Antoni SARZYŃSKI

SPEKTROSKOPOWE BADANIA WARSTW MALARSKICH SKLEPIENIA AULI LEOPOLDINA

STRESZCZENIE *Aula Leopoldina Uniwersytetu Wrocławskiego jest jedną z najpiękniejszych sal wykładowych w Europie. W ramach prac przygotowawczych do jej renowacji, wykonano pomiary spektroskopowe metodą LIBS warstw malarskich sklepienia w strefie podium. Otrzymane widma pozwoliły zidentyfikować pigmenty mineralne użyte do nadania barw poszczególnym warstwom. Identyfikacja taka nie zawsze była jednoznaczna, gdyż niektóre pierwiastki mogły być składnikami różnych pigmentów. Dlatego ostateczną decyzję podejmowano po konsultacji z konserwatorami, obecnymi w trakcie badań.*

Słowa kluczowe: pigment, spektroskopia, laser, LIBS

dr inż. Roman OSTROWSKI, dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI
e-mail: rostrowski@wat.edu.pl, wskrzeczanowski@wat.edu.pl

dr hab. inż. Jan MARCZAK, dr inż. Antoni SARZYŃSKI
e-mail: jmarczak@wat.edu.pl, asarzyński@wat.edu.pl

Instytut Optoelektroniki,
Wojskowa Akademia Techniczna
00-90 Warszawa, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 245, 2010

1. WSTĘP

Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym LIBS (od angielskiej nazwy – *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) służy do wyznaczania składu chemicznego i badania stratygrafii różnych materiałów i obiektów, w tym także obiektów o strukturze wielowarstwowej. W metodzie LIBS wykorzystywane jest oddziaływanie impulsu laserowego dużej mocy z badaną substancją, prowadzące do odparowania niewielkiej ilości materiału i wytworzenia gorącej plazmy emitującej promieniowanie ciągłe i liniowe. Analiza promieniowania liniowego pozwala identyfikować jakościowo i ilościowo pierwiastki występujące w badanej próbce [1-3].

Wiele lat temu udowodniono, że metodą LIBS można wykrywać różnorodne substancje zagrażające zdrowiu i życiu człowieka, bądź zatruwające środowisko naturalne, a związane nie tylko z cywilną działalnością przemysłową, ale coraz częściej z funkcjonowaniem wojska. Metodę stosuje się coraz szerzej do analizy cieczy i aerozoli, śledzenia zanieczyszczenia powietrza oraz monitoringu skażenia gleb, szczególnie metalami ciężkimi [4-6].

Główną zaletą metody LIBS jest możliwość monitoringu on-line w czasie rzeczywistym, a zastosowanie w systemie pomiarowym szerokopasmowego spektrometru pozwala na równoczesne wykrywanie większości pierwiastków. Dzięki temu LIBS może być użyty do ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń w urządzeniach do spalania śmieci, elektrowniach węglowych, urządzeniach do przeróbki odpadów i wielu innych instalacjach chemicznych [6]. W stosunku do konwencjonalnych, zwykle wieloetapowych technik wyznaczania składu chemicznego, metoda LIBS jest niezwykle prosta i szybka, a co najważniejsze pozwala wyeliminować przed-analityczne etapy oraz konieczność utylizacji po-analitycznych pozostałości.

Nieinwazyjność metody, wynikająca z braku konieczności pobierania próbek oraz objawiająca się minimalnym uszkodzeniem analizowanej substancji, czyni technikę LIBS wyjątkowo przydatną procesie badania różnych obiektów zabytkowych, takich jak dzieła malarstwa sztalugowego i naściennego, zabytkowe rzeźby, posągi, tkaniny, elementy dekoracyjne, konstrukcje budowlane oraz różne inne obiekty, przedstawiające wartość historyczną bądź muzealną. Badania takie umożliwiają nie tylko określenie składu chemicznego materiałów, z których obiekty wykonano, ale także jakie i jakiego pochodzenia nawarstwie-

nia są na nich obecne. Pozwala to monitorować wpływ zanieczyszczenia środowiska na degradację obiektów zabytkowych.

W prezentowanej pracy przedstawione zostały wyniki badań metodą LIBS warstw malarskich i osadzonych na nich zanieczyszczeń, w wybranych miejscach Auli Leopoldina. XVIII-wieczna Aula Leopoldina, należąca do Uniwersytetu Wrocławskiego, jest jednym z najbardziej reprezentacyjnych barokowych wnętrz nie tylko na terenie Dolnego Śląska, ale i w naszej części Europy. Jest to główne pomieszczenie gmachu budowanego w latach 1728-1732. Sama Aula została zbudowana w latach 1731-1732. Nazwa pochodzi od fundatora uniwersytetu, cesarza austriackiego Leopolda I. Zbudowana na planie wydłużonego trapezu Aula podzielona jest na trzy wyodrębnione strefy: podium, audytorium oraz empora muzyczna. Widok wnętrza Auli od strony empory w kierunku podium przedstawiono na rysunku 1. Niestety, działanie czasu, brak odpowiedniego systemu wentylacji i intensywna eksploatacja prawie zniszczyły to dzieło sztuki. Na malowidłach widać rysy, pęknięcia, plamy i ślady po infekcjach mikrobiologicznych, piękno stiuków i sztukaterii ginie pod warstwami brudu, a stolarka się rozsycha. W bieżącym roku planowane jest rozpoczęcie prac konserwacyjnych, które powinny zakończyć się w ciągu 2-4 lat. Omawiane w niniejszej pracy wyniki badań mają, wraz z badaniami prowadzonymi innymi metodami, posłużyć do opracowania ekspertyzy stanu technicznego obiektu i wyboru optymalnej koncepcji prac konserwacyjnych.



Rys. 1. Wnętrze Auli Leopoldina (widok od strony empory w kierunku podium)

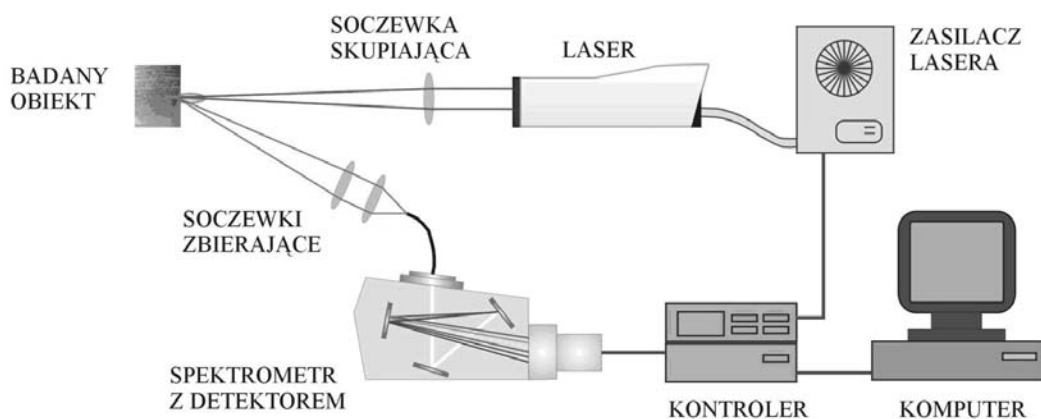
2. METODYKA BADAŃ LIBS

2.1. Układ eksperymentalny

Badania sklepienia w strefie podium w Auli Leopoldina prowadzono w układzie badawczym przedstawionym na rysunku 2. Pomiaru wstępne wykonano wykorzystując spektrometr Mechelle 900 o niewielkiej zdolności rozdzielczej ($\lambda/\Delta\lambda = 900$). Badania zasadnicze przeprowadzono za pomocą spektrometru Andor/Mechelle 5000 z kamerą iCCD Andor iStar K734 (względna rozdzielczość widmowa $\lambda/\Delta\lambda = 5000$, pomiarowy zakres widmowy 230 – 900 nm). Taka rozdzielczość (to jest $\Delta\lambda = \lambda/5000$) oznacza, że przy długości fali np. 500 nm, przyrząd może odróżnić dwie linie widmowe odległe o 0,1 nm.

Czas rejestracji widm LIBS wynosił zwykle 8 μs , przy opóźnieniu 2000 ns względem momentu generacji plazmy przez impuls laserowy. Przy takiej wartości opóźnienia malało natężenie promieniowania ciągłego i w widmie domino wało już promieniowanie liniowe.

W skład układu pomiarowego wchodziły ponadto laser, różne pomocnicze układy elektroniczne, optyczne i mechaniczne oraz minikomputer PC wraz z oprogramowaniem sterującym pracą spektrometru i wspomagającym identyfikację linii widmowych. Do wytwarzania plazmy zastosowano impulsowy laser Nd:YAG firmy Quantel model Brio (impulsy promieniowania o energii 70 mJ, czasie trwania 4 ns i długości fali 1064 nm).



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego do badań sklepienia Auli Leopoldina metodą LIBS

Do badania próbek pobranych ze sklepienia (strefa podium Auli Leopoldina), oznaczonych symbolami LN1, LN2, LN3, LN4, LN5 i LN6 użyto spektro-

metru ESA 4000 z kamerą iCCD Kodak 1001 o rozdzielczości 20000. Pomiaru te wykonano w Warszawie, w Instytucie Optoelektroniki WAT. Podstawowe dane wymienionych spektrometrów zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1

Wybrane charakterystyki spektrometrów stosowanych do pomiarów metodą LIBS

Spektrometr	Widmowy zakres roboczy, nm	Zdolność rozdzielcza, $\lambda/\Delta\lambda$
Mechelle 900	300 – 1100	900
Andor/Mechelle 5000	230 – 900	5000
ESA 4000	200 – 780	20000

2.2. Badania w Auli Leopoldina

W wytypowanych przez ekipę konserwatorów sześciu miejscach sklepienia Auli (pola L1 do L6), rejestrowano widma LIBS zarówno w obszarze ciemnym (nienaruszona powłoka malarska) jak i obszarze jasnym (warstwa malarska oczyszczona mechanicznie i/lub chemicznie przed pomiarami).

W każdym polu, w jednym punkcie wykonywano trzy jednakowe pomiary. Pierwszy pomiar realizowany był bezpośrednio na powierzchni niezmodyfikowanej przez wiązkę laserową. Drugi pomiar dokonywano po oddaniu drugiego strzału laserowego, zaś po oddaniu czterech strzałów czyszczących, co powodowało usunięcie warstwy malarskiej o grubości rzędu 1 – 10 μm przeprowadzono trzeci pomiar.

W polu jasnym wykonywano dodatkowy czwarty pomiar po oddaniu 600 strzałów czyszczących, co mogło usunąć powłokę malarską o grubości nawet 100 μm . Należy jednak zaznaczyć, że grubość usuwanej przez wiązkę laserową warstwy ulega silnej fluktuacji od strzału do strzału przy strukturach o tak zmiennym składzie i budowie jak warstwy malarskie.

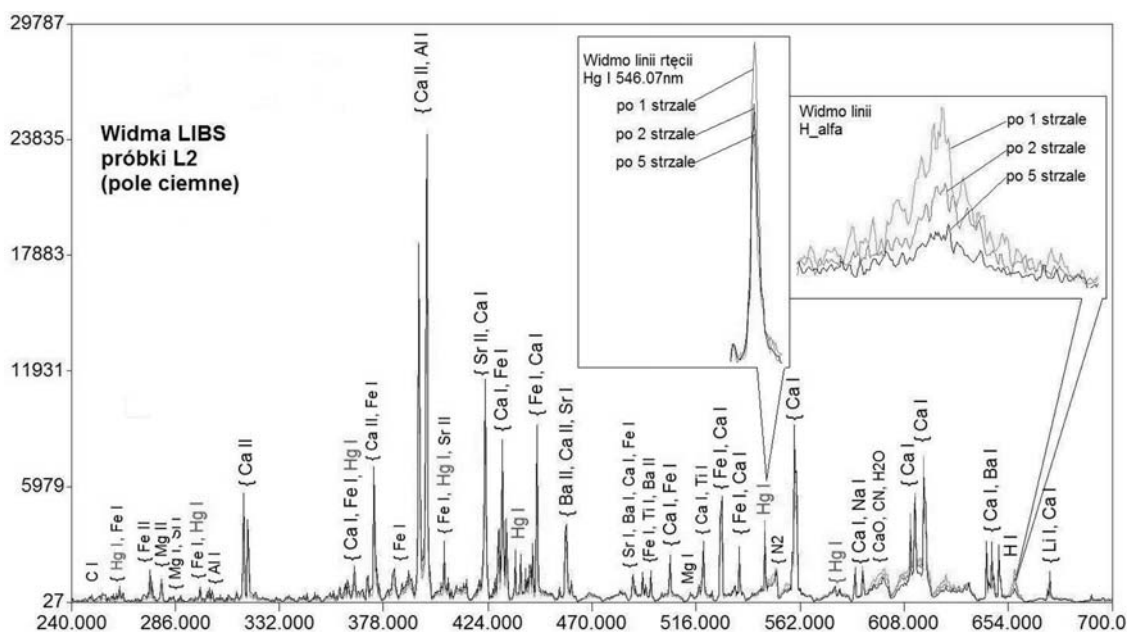
2.3. Badania w Instytucie Optoelektroniki WAT

Bezpośrednio po badaniach w Auli Leopoldina pobrano kolejnych sześć próbek (o symbolach LN1 ÷ LN6) z innych fragmentów sklepienia i przewieziono do Instytutu Optoelektroniki, celem wykonania dalszych badań. Pomiaru wykonywano za pomocą spektrometru ESA 4000 dokonując po 5 pomiarów dla każdej próbki.

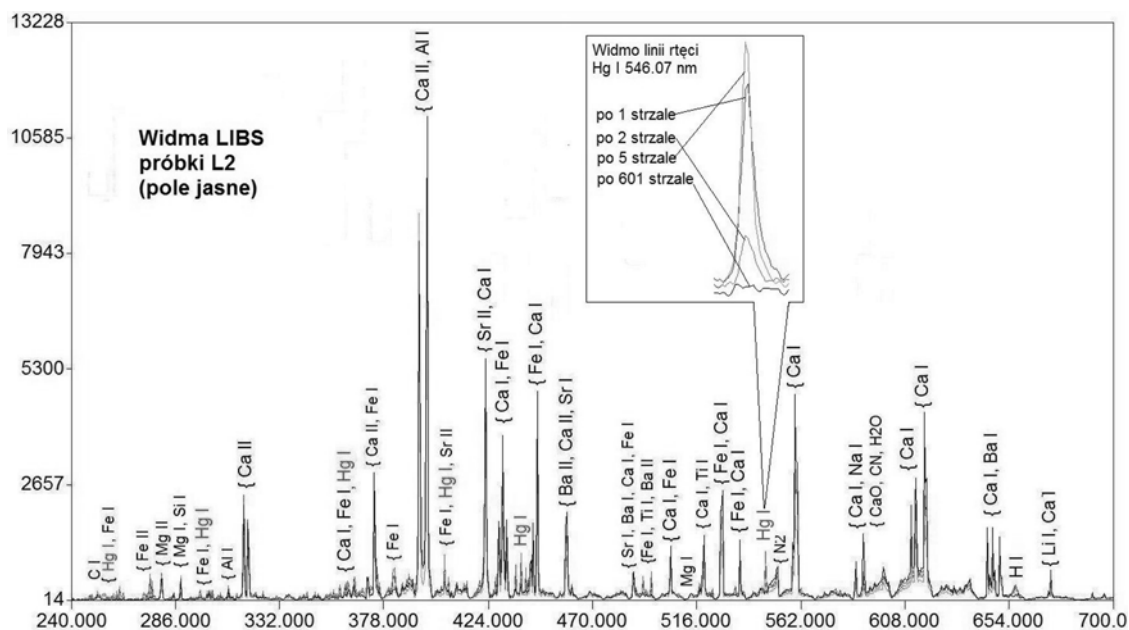
3. ANALIZA I DYSKUSJA WYNIKÓW

Badania metodą LIBS próbek L1÷L6 i LN1÷LN6 pozwoliły uzyskać czytelne widma umożliwiające identyfikację pierwiastków znajdujących się w próbkach. Przykładowe wyniki pomiarów w Auli dla punktu L2 zaprezentowano na rysunkach 3 i 4, na których przedstawiono nałożone na siebie widma otrzymane w pierwszym, drugim i kolejnych strzałach lasera w to samo miejsce sklepienia. Podobnie, na rysunku 5 zamieszczono przykładowe widmo LIBS zarejestrowane za pomocą spektrometru ESA 4000 dla próbki LN1.

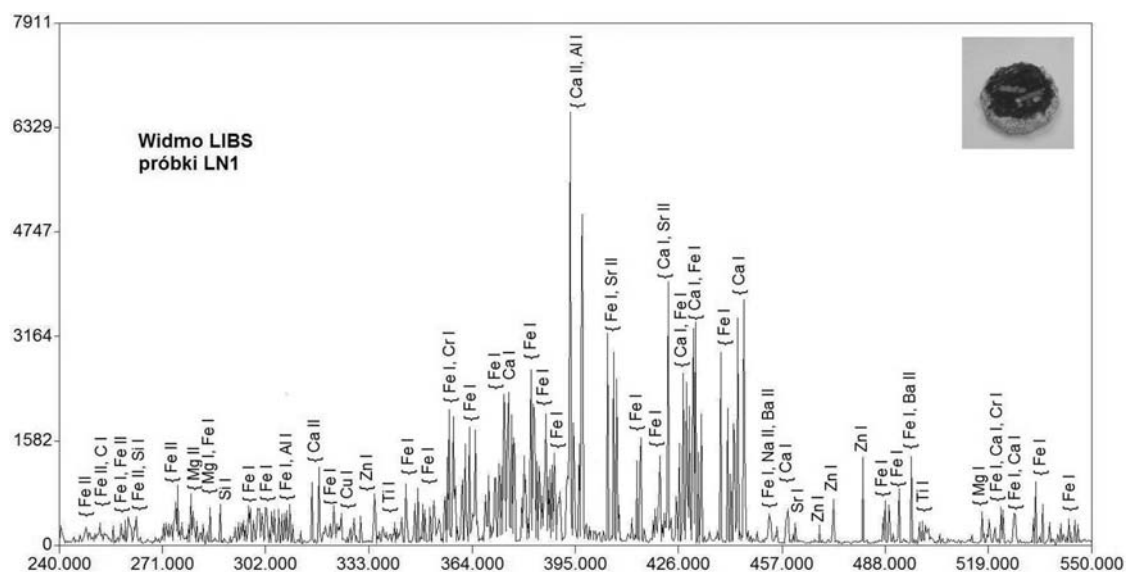
Uzyskane wyniki pomiarów w próbek z Auli Leopoldina metodą LIBS podsumowano w tabelach 2 i 3. Wszystkie próbki stanowią złożone struktury składające się z kilkunastu pierwiastków (od 10 do 16 pierwiastków w poszczególnych próbkach). Zestaw pierwiastków występujący we wszystkich próbkach to sód, magnez, glin, krzem, wapń, żelazo, stront i bar. Pierwiastki te występują zarówno w podłożach warstw malarskich jak i w samych warstwach, jednak w różnym stężeniu. Otrzymane widma pozwoliły zidentyfikować pigmenty mineralne użyte do nadania poszczególnym warstwom malarskim określonych barw. Nie we wszystkich przypadkach identyfikacja pigmentów mogła być jednoznaczna, ze względu na jednoczesne występowanie w próbce pierwiastków, które mogły być składnikami różnych pigmentów.



Rys. 3. Widmo LIBS uzyskane w punkcie L2 – pole ciemne:
oznaczono linie charakterystyczne zidentyfikowanych pierwiastków



Rys. 4. Widmo LIBS uzyskane w punkcie L2 – pole jasne:
oznaczono linie charakterystyczne zidentyfikowanych pierwiastków



Rys. 5. Widmo LIBS próbki LN1:
oznaczono linie charakterystyczne zidentyfikowanych pierwiastków

Badania próbek L prowadzone w Auli miały charakter badań stratygraficznych. Wykazały one, że strzelając laserem w to samo miejsce kilka razy można zaobserwować spadek wielkość sygnału pochodzącego od wodoru (linia H_{α} 656,2 nm) z głębi próbki. Może to oznaczać, że zewnętrzna powierzchnia

warstwy malarskiej czyli sklepienia Auli pokryta jest parą wodną, tzn. jest bardziej wilgotna niż wewnątrz warstwy, lub że we wnętrzu warstwy malarskiej znajduje się mniej związków zawierających grupę wodorotlenową OH. Podobny charakter wykazuje przebieg zmian sygnału pochodzącego od linii rtęci stanowiącej składnik cynobru (rysunek 3 i 4), czy też miedzi – tzn. sygnał spektralny pochodzący z kolejnych warstw jest coraz mniejszy. Odwrotny charakter wykazuje zachowanie się sygnału pochodzącego od linii krzemu – tzn. sygnał z „głębokiej” warstwy odkrytej po oddaniu 600 strzałów lasera jest znacznie silniejszy niż z powierzchni – sugeruje to, że podłoże warstw malarskich wypełnione jest znaczną ilością piasku (SiO_2) lub cementu zawierającego dwutlenek krzemu. We wszystkich próbkach rejestrowano dużą liczbę pierwiastków, co powodowało trudności w jednoznacznym określeniu pigmentów użytych w warstwach malarskich. Nie można też było wykluczyć, że linie pierwiastków rejestrowane w widmach otrzymywanych z pojedynczych strzałów lasera pochodzą ze wszystkich nawarstwień w próbkach, co utrudniało ich uporządkowanie w poszczególnych warstwach historycznych. Oznacza to, że energia zastosowanego impulsu lasera mogła być zbyt wysoka, zwłaszcza w przypadku warstw malarskich o niewielkiej grubości. Gdyby rzeczywiście tak było, to w przyszłych badaniach należałoby prowadzić pomiary z mniejszą energią impulsu laserowego, aby zdejmować za pomocą pojedynczego strzału cieńsze warstwy, zapewniając jednocześnie wystarczającą liczbę zliczeń celem jednoznacznej interpretacji widma.

Przykładem mogą być czerwienie – próbki L1, L2, L6 i LN1 – (stwierdzono występowanie Al i Fe), w których pigmentami mogą być zarówno czerwona ochra ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$) jak i czerwień marsowa (hematyt - Fe_2O_3) – tabele 2 i 3. Jeszcze ciekawiej wygląda sytuacja w przypadku próbki L2, gdzie za czerwoną barwę teoretycznie odpowiedzialna może być czerwona ochra, czerwień marsowa, jak i cynober (HgS) – być może malarz użył mieszaniny pigmentów (albo też zarejestrowane pierwiastki w widmie pochodzą z warstw malarskich powstałych w różnych okresach historycznych) .

Podobną sytuację obserwuje się dla błękitów, próbki LN3, LN4 i LN6 (tabela 3) oraz próbka L3 (tab. 2). Obecność takich pierwiastków jak miedź wskazuje na użycie azurytu ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), lecz obecność glinu, sodu, krzemu i żelaza może świadczyć o ultramarynie błękitnej ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$). Nie można też wykluczyć w tym przypadku błękitu pruskiego ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), lecz ponieważ naturalne minerały i ziemie bardzo często zawierają żelazo, to w tabelach tego ostatniego pigmentu nie podawano. Ponieważ jednak we wszystkich próbkach niezależnie od barwy występują glin, wapń, krzem, sód i żelazo więc najprawdopodobniej za błękitną barwę próbek LN4 i LN6 (zidentyfikowano miedź) odpowiedzialny jest azuryt, zaś w próbkach L3 i LN3, w których miedzi nie wykryto – ultramaryna.

TABELA 2

Wyniki badań metodą LIBS próbek L

Numer próbki	Obszar	Zidentyfikowane pierwiastki	Barwa próbki	Prawdopodobny pigment
L1	ciemny	H, Li, Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Fe , Sr, Ba (11)	czerwień	czerwona ochra i/lub hematyt
	jasny	H, Li, C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Fe , Sr, Ba (11)		
L2	ciemny	H, Li, C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Fe , Sr, Ba, Hg (13)	ciemna czerwień	cynober, czerwona ochra i/lub hematyt
	jasny	H, Li, C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Fe , Sr, Ba, Hg (13)		
L3	ciemny	H, Li, C, Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Sr, Ba (11)	błękit	ultramaryna błękitna
	jasny	H, Li, C, Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Sr, Ba (11)		
L4	ciemny	H, Li, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe , Sr, Ba (11)	prawie czerń	czerń marsowa
	jasny	H, Li, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe , Sr, Ba (11)		
L5	ciemny	H, Li, C , Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe, Cu , Sr, Ba (12)	zieleń	malachit i/lub zieleń szmaragdowa
	jasny	H, Li, C , Na, Mg, Al, Si, Ca, Cr , Fe, Cu , Zn, Sr, Ba (14)		
L6	ciemny	H, Li, C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Mn, Fe , Sr, Ba (12)	czerwień	czerwona ochra i/lub hematyt
	jasny	H, Li, C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Fe , Sr, Ba (11)		

TABELA 3

Wyniki badań metodą LIBS próbek LN

Numer próbki	Numer widma	Zidentyfikowane pierwiastki	Barwa próbki	Prawdopodobny pigment
-1-	-2-	-3-	-4-	-5-
LN1	LN1_1	C, Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Cr, Fe , Cu, Zn, Sr, Mo, Ba (14)	ciemna czerwień	czerwona ochra i/lub czerwień marsowa
	LN1_6	Na, Mg, Al , Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe , Cu, Zn, Sr, Ba, Hg (14)		
	LN1_7	Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Cr, Fe , Cu, Zn, Sr, Mo, Ba, Hg, Pb (15)		
	LN1_8	Li, Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Cr, Fe , Cu, Zn, Sr, Mo, Ba, Pb (15)		
	LN1_9	Na, Mg, Al , Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, Ba (14)		

TABELA 3 – c.d.

Wyniki badań metodą LIBS próbek LN

-1-	-2-	-3-	-4-	-5-
LN2	LN2_1	C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti , Cr, Mn, Fe, Cu, Zn , Sr, Mo, Ba , Pb (16)	biel	biel tytanowa i/lub litopon, biel cynkowa
	LN2_2	C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn , Sr, Mo, Ba , Pb (14)		
	LN2_3	Li, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti , Cr, Mn, Fe, Zn , Sr, Mo, Ba , Pb (16)		
	LN2_4	C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti , Cr, Mn, Fe, Zn , Sr, Ba , Pb (14)		
	LN2_5	C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti , Cr, Fe, Zn , Sr, Mo, Ba , Pb (14)		
LN3	LN3_1	C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Sr, Ba (10)	błękit	błękitna ultramaryna
	LN2_2	C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Cu, Sr, Ba (10)		
	LN2_3	Li, C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Sr, Ba (11)		
	LN2_4	C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Sr, Ba (10)		
	LN2_5	Li, C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Sr, Ba (11)		
LN4	LN4_1	Li, C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Mn, Fe , Ni, Cu , Sr, Bi (13)	błękit	azuryt i/lub ultramaryna błękitna
	LN4_2	Li, C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Mn, Fe , Ni, Cu , Sr (12)		
	LN4_3	Li, C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Mn, Fe , Ni, Cu , Sr, Sb, Bi (14)		
	LN4_4	Li, C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Ni, Cu , Sr, Sb, Ba, Bi		
	LN4_5	C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Mn, Fe , Ni, Cu , Sr, Sb, Ba, Bi		
LN5	LN4_1	Li, Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn , Fe , Cu, Sr, Ba,	ciemno – szary	czerń marsowa i/lub czerń manganowa
	LN4_2	Li, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn , Fe , Cu, Sr,		
	LN4_3	Li, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn , Fe , Cu, Sr, Ba (12)		
	LN4_4	Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn , Fe , Cu, Sr (10)		
	LN4_5	Li, Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn , Fe , Cu, Sr, Ba (11)		
LN6	LN6_1	Li, C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Cu , Sr, Ba (12)	błękit	azuryt i/lub błękitna ultramaryna
	LN6_2	C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Ni, Cu , Sr, Ba (12)		
	LN6_3	Li, C , Na , Mg, Al , Si , K, Ca, Fe , Ni, Cu , Sr, Ba (13)		
	LN6_4	C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Ni, Cu , Sr, Ba (11)		
	LN6_5	C , Na , Mg, Al , Si , Ca, Fe , Ni, Cu , Sr, Ba (11)		

W przypadku bieli sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana – w próbce LN2 wykryto bar, cynk, ołów i tytan – więc 5 potencjalnych pigmentów – litopon ($ZnS \cdot BaSO_4$), baryt ($BaSO_4$), biel cynkowa (ZnO), biel ołowiowa ($Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$)

lub też biel tytanowa (TiO_2) – może być odpowiedzialnych za barwę próbki. W tabeli 2 nie podano jednak bieli ołowiowej, gdyż informacje uzyskane z Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie sugerują, że ołów może pochodzić z minii (Pb_3O_4) używanej innych pigmentach – jeśli widma pochodzą kilku warstw malarskich jest to możliwe. Z analogicznych powodów jak te przedstawione w analizie błękitów można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, że użyto tu mieszaniny bieli cynkowej i tytanowej (ewentualnie litoponowej). O jednoznacznym wyborze pigmentu mogłaby w tym konkretnym przypadku zdecydować data konserwacji badanego fragmentu malowidła – jeśli była wykonana przed 1920 rokiem, to oznaczałoby, że tytan został zidentyfikowany błędnie, zaś użyty pigment to biel cynkowa (lub litopon).

4. PODSUMOWANIE

Wykonane badania diagnostyczne fragmentów sklepienia Auli Leopoldina w strefie podium we Wrocławiu dowiodły, że taka metoda optyczna, jak spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym (LIBS) może być skutecznie stosowana w badaniach obiektów zabytkowych. Pomiar metodą LIBS pozwoliły określić skład chemiczny badanych warstw malarskich, a także umożliwiły identyfikację zastosowanych pigmentów mineralnych. Ze względu na występowanie dużej ilości pierwiastków w badanych warstwach, identyfikacja pigmentów była w niektórych przypadkach niejednoznaczna w tym sensie, że konkretną barwę mogły dawać różne pigmenty mineralne, których składniki rejestrowano w badanej warstwie. Wątpliwości te mogły zostać usunięte dzięki znajomości dat/okresów historycznych, w których badane warstwy malarskie zostały utworzone lub rekonstruowane. Niejednoznaczności te można byłoby także usunąć poprzez badania ilościowe. Takie ilościowe badania metodą LIBS powinny stanowić główne zadanie kolejnego etapu badań Auli Leopoldina.

Ważną zaletą metody LIBS jest możliwość prowadzenia badań stratygraficznych. Poprzez kierowanie impulsów laserowych w to samo miejsce, w kolejnych strzałach lasera usuwane zostają cieniutkie warstewki powierzchniowe, co pozwala badać zmiany składu chemicznego w funkcji głębokości. Stwierdzono dzięki temu, że zewnętrzna powierzchnia sklepienia Auli Leopoldina jest pokryta warstwą wilgoci, która zanika w głąb warstwy malarskiej. Zanik lub wzrost sygnałów pochodzących od pigmentów (np. rtęci zawartej w cynobrze lub miedzi w azurycie) pozwolił oszacować grubość warstw malarskich i/lub nawarstwień w sklepieniu Auli, zaś wzrost sygnału pochodzącego od krzemu dał informację o składzie chemicznym podkładu, na którym położone zostały warstwy malarskie.

W przyszłości badania LIBS mogą być uzupełnione a badania z użyciem spektroskopii Ramana. Należałoby wówczas użyć aparatury z pobudzaniem w obszarze bliskiej podczerwieni (powyżej 1 μm), która pozwala zminimalizować moc sygnału fluorescencji, silnie tłumiącej słaby sygnał rozproszenia ramanowskiego.

Przeprowadzone badania jak i dane literaturowe [1-4] pokazały, że dzięki dużej czułości i szybkości pracy systemy LIBS są doskonałymi narzędziami do równoczesnego wykrywania dużej ilości pierwiastków, nawet tych w śladowych ilościach, a biorąc dodatkowo pod uwagę przenośność, można je z powodzeniem stosować do monitoringu składu chemicznego powietrza, wody, gleby, czy powierzchni różnych przedmiotów lub budowli, w czasie rzeczywistym w praktycznie dowolnym miejscu. Po odpowiednim skalibrowaniu, metodami LIBS można ponadto prowadzić pomiary ilościowe. Ma to ogromne znaczenie w dobie wzrastającego zanieczyszczenia środowiska oraz wzrostu świadomości społeczeństw związanej z zagrożeniami powodowanymi przez te zanieczyszczenia.

Autorzy pracy dziękują Pani dr inż. Marii Rogóż z Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie oraz Pani mgr Ewie Skrzydlak z firmy VENART, za cenne uwagi dotyczące wyników otrzymanych metodą LIBS.

LITERATURA

1. Sarzyński A., Skrzeczanowski W.: *Zastosowanie spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym do badania obiektów zabytkowych i dzieł sztuki*, NAUKA I ZABYTKI. Nauki ścisłe w służbie archeologii, ochronie zabytków oraz historii, praca zbiorowa pod redakcją Wojciecha Brzezińskiego, Państwowe Muzeum Archeologiczne, str. 93-104, Warszawa 2008.
2. Skrzeczanowski W., Pankowski P.: *Selected LIBS results for artworks investigations*, International Conference LIBS 2008, Berlin, Germany, pp. 69-70, 2008.
3. Skrzeczanowski W.: *Wybrane aspekty fizyczne i aparaturowe wpływające na dokładność pomiarów wykonywanych metodą spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem*, Podstawowe Problemy Metrologii – Konferencja nr 12, Sucha Beskidzka 11.05.08-14.05.08, str. 259-266, 2008.
4. Hilb-Kortenbruck F., Noll R., Witjens P., Falk H., Becker C.: *Analysis of heavy metals In soils using Laser-Induced Breakdown Spectrometry combined with laser-Induced Fluorescence*, Spectrochimica Acta B, **56**, 6, pp. 933-945, 2001.
5. Pichahchy A.E., Cremers D.A.: *Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta B, **52**, 6, pp. 25-39, 1997.
6. Singh J.P., Yueh F.Y., Rai V.N., Harmon R., Beaton S., French P., DeLucia F.C. Jr, Peterson B., McNesby K.L., Miziolek A.V.: *Civilian and military environmental contamination studies using LIBS*, Chapter 10 in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Fundamentals and Applications*, edited by Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi and Israel Schechter, Cambridge University Press, NY, pp. 368-399, 2006.

Rękopis dostarczono, dnia 26.03.2010 r.

Opiniował: prof. dr hab. inż. Andrzej Zając

SPECTROSCOPIC TESTS
OF PAINTINGS LAYERS
OF AULA LEOPOLDIONA VAULT

Roman OSTROWSKI, Wojciech SKRZECZANOWSKI,
Jan MARCZAK, Antoni SARZYŃSKI

ABSTRACT *LIBS spectra permitted identification of mineral pigments used for specific colors of painting layers of Aula Leopoldina vault. The identification could not be unambiguous in each case. In some red samples the presence of aluminum and iron was stated, and hence red ochre or Mars red could be used as a pigment. In other samples the cinnabar can be additionally responsible for red color. Similar problems were observed in case of blue pigments, where existence of copper may show that azurite was used, but the presence of aluminum, sodium, silicon and iron can point to application of ultramarine, Egyptian or Prussian blue. The greatest difficulties occurred during identification of white pigments. Because of presence of barium, zinc, lead and titanium, the potential pigments might be lithopone, barite, zinc white, lead white or titanium white. The time of last renovation points out however that the zinc white was used.*

Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI jest specjalistą z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Reprezentant Polski w programie COST Action G8 (Non-destructive analysis and testing of museum objects). 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.



Dr inż. Roman OSTROWSKI jest specjalistą w dziedzinie fizyki i techniki laserów na ciele stałym, oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materią oraz metrologii optoelektronicznej. Obecnie prowadzi badania w zakresie zastosowań laserów impulsowych w renowacji dzieł sztuki oraz generacji nanocząstek i nanokoloidów metodą ablacji laserowej. Bierze lub brał udział w realizacji programów międzynarodowych COST, projektów inicjatywy EUREKA oraz dwustronnych prac badawczo-rozwojowych we współpracy z "Hannover Laser Centre" (Niemcy). Jest członkiem SPIE. Autor lub współautor kilkudziesięciu publikacji, referatów i komunikatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych.



Dr hab. inż. Jan MARCZAK, prof. WAT, studia ukończył w Wojskowej Akademii Technicznej w 1973 r. w zakresie elektroniki kwantowej i ciała stałego. Od 2005 r. na etacie prof. WAT kontynuuje i rozwija budowę laserów impulsowych dużej mocy do diagnostyki, i badań ablacji warstw wierzchnich różnych materiałów. Wprowadził technologię ablacji laserowej do bezpiecznego usuwania nawarstwień z dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze. Był lub jest członkiem zespołów, które otrzymały nagrody Dyrektora Instytutu Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy, Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego, Rektora WAT oraz Dyrektora Instytutu Optoelektroniki. Jest rzeczoznawcą Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego.

Dr inż. Antoni SARZYŃSKI jest autorem lub współautorem kilkudziesięciu publikacji naukowych z dziedziny fizyki plazmy, laserowej syntezy termojądrowej, fizyki rezonatorów laserowych, układów laserowych dużej mocy, komputerowych systemów pomiarowych, fizyki wybuchu, interferometrii laserowej, spektrometrii, oddziaływania promieniowania laserowego z materią, a także współautorem monografii p.t. „Komputerowe modelowanie dynamicznych oddziaływań ciał metodą punktów swobodnych”, PWN, Warszawa, 2001. Bierze udział w programie COST G7, G8 i EUREKA. Obecnie zajmuje się komputerowym modelowaniem oddziaływania promieniowania laserowego z materią oraz spektroskopią LIBS i Ramanowską.

