



## Zastosowanie promieniowania jonizującego w badaniach i ochronie zabytków kultury materialnej

Jerzy Kunicki-Goldfinger, Ewa Pańczyk

Zabytki kultury materialnej stanowią ważną część naszego dziedzictwa kulturowego. Zainteresowanie nimi sięga zamierzchłych czasów. Przejawiało się ono w różnoraki sposób. Procesowi temu towarzyszył (lub też leżał u jego podstaw) rozwój badań historycznych, powstanie archeologii i historii sztuki jako samodzielnych dyscyplin naukowych, ugruntowanie się koncepcji muzealnictwa, udostępniania i upowszechniania zbiorów oraz powstanie wczesnych przejawów tego, co dziś nazywamy *konserwacją*.

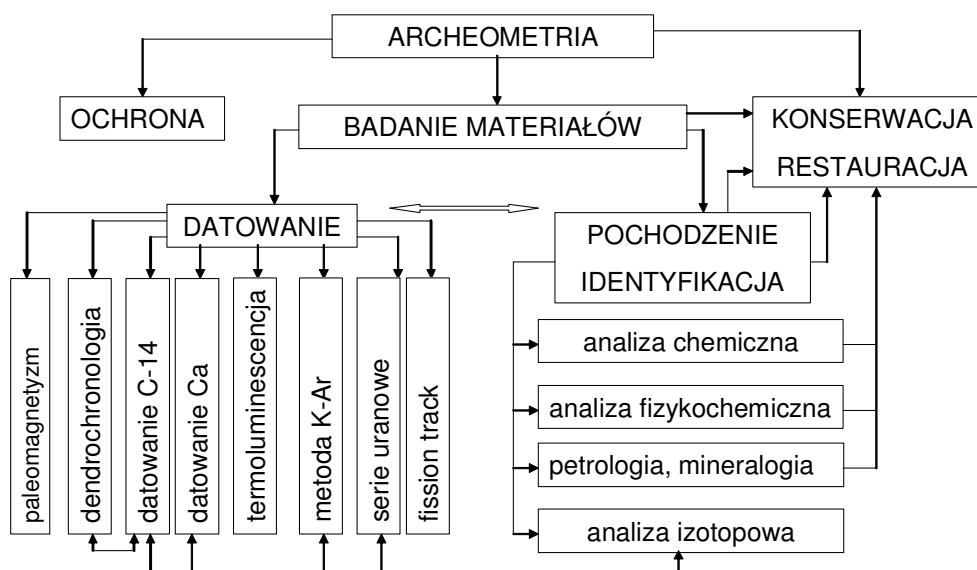
Koniec osiemnastego wieku był świadkiem pierwszych badań materiałowych zabytków. Pomimo niedoskonałości stosowanych wówczas metod badawczych, okres ten uważa się za wczesną fazę rozwoju dziedziny, którą dziś nazywamy *badaniem dzieł sztuki lub archeometrią* (Tabela 1). Analizy wykonane wówczas i opublikowane przez Martina H. Klaprotha (1773-1817) są najwcześniejszymi znanymi nam analizami chemicznymi obiektów zabytkowych. W XIX wieku badania tego typu były kontynuowane. Niemniej, dopiero w 1888 roku powstało pierwsze specjalistyczne laboratorium, poświęcone badaniom dzieł sztuki i przedmiotów archeologicznych, Rathgen-Forschungslabor (Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz Berlin), którego twórcą i pierwszym kierownikiem był Friedrich Rathgen. Kolejnym ważnym laboratorium, także bezpośrednio związanym z muzeum, było chemiczne laboratorium British Museum w Londynie, założone przez Alexandra Scotta w 1919 roku. Pośród różnych podobnych placówek, powstających coraz częściej w wielu krajach na całym świecie, trzeba wymienić założoną w 1922 roku przez Bohdana Marconiego pracownię konserwatorską Muzeum Narodowego w Warszawie, w której już od 1937 roku wykorzystywany był do badań dzieł sztuki aparat rentgenowski. Obecnie istnieje na świecie bardzo dużo specjalistycznych ośrodków zajmujących się badaniami dzieł sztuki lub archeometrią. Są one z reguły związane instytucjonalnie z muzeami (np. wspomniane laboratorium Rathgena, Laboratoria Metropolitan Museum of Art, New York czy Luwru w Paryżu), uniwersytetami (np. Museum Applied Science Center for Archaeology, The University of Pennsylvania, Philadelphia; Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, Oxford University), fundacjami (np. Getty Conservation Institute, Los Angeles) czy ośrodkami państwowymi (np. Center for Materials Research and Education, Smithsonian Institution, Washington, D.C.). Oczywiście nie ma możliwości wymienić tu wszystkich, nawet tylko tych najważniejszych ośrodków naukowych.

Oprócz laboratoriów, ważną funkcję w rozwoju archeometrii i badań dzieł sztuki pełnią liczne organizacje i stowarzyszenia. Często koordynują one działania pomiędzy poszczególnymi krajami, ośrodkami, a nawet pojedynczymi badaczami. Między innymi dzięki takim działaniom, możliwe jest wykorzystywanie w badaniach dzieł sztuki metod badawczych, na co dzień nie stosowanych we wspomnianych laboratoriach specjalistycznych, np. muzealnych. Przykładem takiego zespołu jest Grupa Robocza działająca w ramach International Council for Museums, Committee for Conservation, pod nazwą Scientific Research (dawniej: Scientific Methods of Examination of Works of Art).

Termin „archeometria” został wprowadzony w latach 50-tych XX w. przez Profesora Hawkes’a z Oxford University i wówczas wprowadzono tę specjalizację do regularnego nauczania w wielu uniwersytetach.

Archeometria i badania dzieł sztuki z jednej strony oraz ochrona dzieł sztuki i przedmiotów historycznych z drugiej strony stanowią dwa główne obszary tych dość specyficznych badań przede wszystkim badań materiałowych. Z pierwszym obszarem wiążą się głównie cele poznawcze i edukacyjne (między innymi stwierdzenie oryginalności przedmiotu lub identyfikacja falsyfikatu, ustalenie pochodzenia i datowanie, poznanie technologii wyrobu, itd., a więc cele, które pozwalają nam na bliższą charakterystykę obiektu oraz określenie jego funkcji i znaczenia także w szerszym kontekście kulturowym). Drugi obszar ma charakter bardziej zastosowawszy. Koncentrują się w nim badania, których celem jest opracowanie metod ochrony zabytków, w bardzo szerokim tego słowa pojęciu.

Tab. 1.



W obydwu przypadkach cele te staramy się osiągnąć poprzez poznanie budowy technologicznej obiektu (morfologii obiektu), identyfikację zastosowanych do jego produkcji materiałów (a także surowców), rekonstrukcję procesu technologii wytworzenia obiektu, ocenę jego stanu zachowania, określenie przyczyn i mechanizmów jego zniszczeń, rekonstrukcję jego pierwotnej formy, itd.

Specyfiką tego typu badań jest wykorzystywanie różnorodnych metod, głównie fizykochemicznych, między innymi do badań obiektów o неповtarzalnym charakterze, często nieposiadających analogii, oraz do obiektów o dużej wartości artystycznej i rynkowej. Konsekwencją tego jest niemożliwość stosowania w tym celu różnych metod badawczych, stosowanych nawet rutynowo w innych dziedzinach nauki i konieczność ich adaptowania lub adaptowania samych urządzeń pomiarowych do tych specyficznych celów. Często nie ma, bowiem możliwości pobrania materiału do badań czy nawet małej próbki analitycznej, które można by przenieść do laboratorium. W takich przypadkach wykorzystuje się przy pomocy urządzeń przenośnych różne metody nieniszczące i niewymagające pobierania próbek. Pojęcia 'nieniszczące' oraz 'niszczące' muszą być rozumiane, w tym kontekście, jako odnoszące się do całego dzieła, a nie tylko pobranej z niego próbki analitycznej. Pobranie próbki analitycznej może już, bowiem stwarzać niebezpieczeństwo dla obiektu zabytkowego, może przyczynić się do jego oszpecenia, obniżenia wartości artystycznej, rynkowej, itd.

W tego typu badaniach, różnorodność spotykanych materiałów i ich możliwa niejednorodność, skomplikowana budowa technologiczna obiektów, ich zróżnicowanie, często bardzo zły stan zachowania, powodują, że badania takie prowadzone muszą być w oparciu o założenia i procedury ustalane każdorazowo w stosunku do danego obiektu zabytkowego. Obiekty te często są bardzo niejednorodne. Składają się na to między innymi ich złożony skład materiałowy, skomplikowana budowa technologiczna i naturalne procesy starzenia. Ich warstwy zewnętrzne, a więc te, do których mamy najczęściej nieskrępowany dostęp i które widzimy oglądając dzieło, nie reprezentują w pełni materiału, z którego obiekt został pierwotnie wykonany. Także sam skład chemiczny tej powierzchni jest często bardzo zmieniony w stosunku do składu chemicznego materiału, z którego obiekt został wykonany. Stwarza to poważne problemy interpretacyjne, a pobranie próbek z głębszych, nieskorodowanych warstw może spowodować jeszcze większe zniszczenie obiektu. Jednakże w wielu badaniach, konieczne jest pobranie próbki. Jej wielkość, rozumiana tu bardziej jako potencjalny widoczny uszczerbek dzieła, niż jako minimalna konieczna jej masa, odgrywa, dlatego niebagatelna rolę. Minimalizacja próbki, choć często pozostająca w sprzeczności z jej reprezentatywnością, jest obecnie dużym wyzwaniem dla badaczy zajmujących się problematyką badań dzieł sztuki. Także możliwość archiwizacji próbki, a więc stosowanie metod nieniszczących w stosunku do próbki odgrywa także coraz większą rolę. Pozwala to na tworzenie bibliotek próbek, które wraz z opracowywaniem nowych metod badawczych mogą być ponownie wykorzystywane i porównywane bez konieczności ciągłego pobierania materiału do badań z oryginalnego dzieła sztuki.

Dobór metody badawczej za każdym razem musi być przemyślany z uwzględnieniem przede wszystkim celu badania i charakteru badanego obiektu. Wśród wielu stosowanych metod badawczych, te wykorzystujące promieniowanie jonizujące stanowią obecnie znaczącą ich część.

## 1. Promieniowanie jonizujące w badaniach dzieł sztuki

Trochę upraszczając, można wyróżnić trzy obszary, w jakich promieniowanie jonizujące wykorzystuje się w badaniach dzieł sztuki.

1. Diagnostyka, zobrazowanie, dokumentacja
2. Badania nad budową technologiczną i technologią wyrobu
3. Badania nad pochodzeniem, datowanie oraz identyfikacja falsyfikatów

W metodach tych wykorzystuje się naturalne zjawiska promieniotwórcze (np. datowanie, analiza pierwiastkowa ilościowa i jakościowa, analiza izotopowa, różnego typu zobrazowania), zewnętrzne promieniowanie jonizujące do wzbudzania materiału i promieniowanie jonizujące emitowane przez badany materiał, specjalnie wzbudzony w tym celu. Poza niektórymi metodami wykorzystywanymi do datowania obiektów, większość pozostałych można podzielić na obrazujące i analityczne.

Metody obrazujące dotyczą głównie takich zagadnień jak charakterystyka budowy technologicznej obiektu, morfologii jego powierzchni, badania poszczególnych warstw w analizie stratygraficznej, ujawnianie obrazów zanikłych lub przykrytych innymi warstwami, konserwacji, rejestracji stanu zachowania, itd. W większości przypadków te metody obrazujące dostarczają nam informacji materiałowej (rozkład określonych materiałów, związków chemicznych czy nawet pierwiastków, itd.). Informacje te mogą też dotyczyć stanu zachowania obiektu czy jego określonych właściwości fizycznych i ich zmienności (np. badania zawilgocenia obiektu i rozkładu tego zawilgocenia).

Do najczęściej spotykanych technik wykorzystywanych w omówionych celach należą techniki radiograficzne. Nie wymagają one pobierania próbek i dostarczają też informacji o wewnętrznej budowie obiektu. Wykorzystuje się w nich, rejestrując odpowiednio promieniowania wzbudzające i/lub wtórne, promieniowanie x, beta, gamma, a także neutrony. Są to między innymi rentgenografia, beta radiografia papieru, kseroradiografia, tomografia komputerowa, autoradiografia indukowana neutronami termicznymi, autoelektronografia indukowana promieniami x, gamma radiografia, neutronografia.

Jednym z ciekawszych zastosowań tych metod w ostatnich latach w Polsce było przebadanie weneckiego malarstwa sztalugowego z kolekcji Muzeum Narodowego w Warszawie, pochodzącego z okresu od XIV do XVIII wieku, w ramach przygotowań do wystawy 'Serenissima'. Do badań zastosowano, między innymi, promienie rentgenowskie, wykorzystując różnice pochłaniania przez materiały malarskie promieniowania X, jako metodę uzupełniającą z innymi metodami, między innymi fluorescencją wzbudzaną promieniowaniem ultrafioletowym i rejestracją promieniowania podczerwonego, odbitego z wykorzystaniem kamer tv o zakresie czułości spektralnej do około 2000 nm. Niemniej najciekawszym elementem tego projektu było zastosowanie autoradiografii indukowanej neutronami termicznymi. W wyniku napromieniowania w reaktorze neutronami termicznymi całego obrazu, powstały izotopy promieniotwórcze pewnych pierwiastków wchodzących w skład pigmentów użytych w tym obrazie. Powstałe izotopy promieniotwórcze charakteryzują się różnicowanym tzw. okresem półrozpadu. Na błonach rentgenowskich rejestrowano głównie cząsteczki beta, stosując kilka ekspozycji (kontakt błony z licem malowidła) w różnych odstępach czasu ( od 15 min do 2 miesiące po napromienieniu w reaktorze jądrowym). Zarejestrowano w ten sposób rozmieszczenie w warstwie malarskiej obrazu pigmentów, w skład których te radioizotopy wchodziły. Uzyskane autoradiogramy, informujące nas o rozmieszczeniu takich pierwiastków - jak antymon, arsen, rtęć, srebro czy miedź - stanowiły cenne uzupełnienie rentgenogramów, za pomocą których rejestrowano na przykład rozmieszczenie ołowiu w warstwach obrazu. Równoczesny pomiar spektrometryczny promieniowania gamma umożliwił identyfikację użytych pigmentów. Na Fot. 1, 2, 3 i 4 przedstawiono zastosowanie tej metody do badania obrazu Michele Marieschi- *Pałac Dożów w Wenecji*. Przedstawiony przykład ilustruje kompatybilność tej metody z rentgenografią. Uzyskany rentgenogram (Fot.2) jest słabo czytelny ze względu na silną absorpcję promieniowania X przez ołów, który jest głównym składnikiem zastosowanej przez malarza bieli ołowiowej. Natomiast na kolejnych autoradiogramach uwidocznione są różnorodne szczegóły ( postaci ło-

dzie, sposób malowania fal na wodzie itd.) pokazujące zastosowaną technikę malarską, ponadto można zaobserwować, że podobrazim jest płótno przygotowane pod inną kompozycję – duża powierzchnia zaciemnienia błony rentgenowskiej ( pas po prawej stronie). Łącząc analizę stratygraficzną warstw malarskich (Fot.5) z pomiarem spektrometrycznym promieniowania gamma można zidentyfikować użyte przez artystę pigmenty.

Metody analityczne stanowią drugą ważną grupę, a analiza pierwiastkowa i izotopowa należą do najpowszechniej stosowanych metod w archeometrii i w badaniach dzieł sztuki. Przykładów metod analitycznych wykorzystujących promieniowanie jonizujące jest bardzo dużo i nie ma możliwości ich tu wymienić. Można jedynie odesłać czytelnika do dość obszernej już literatury przeglądowej na ten temat (np. Enrico Gilberto, Giuseppe Spoto (eds), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Inc. 2000).

W Polsce dość powszechnie stosuje się między innymi różne metody oparte na zjawisku fluorescencji rentgenowskiej oraz może mniej powszechnie, ale z bardzo dobrymi rezultatami neutronową analizę aktywacyjną. W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, gdzie metody te są szeroko rozwijane, wykorzystuje się je między innymi do badania zabytkowych szkielek, szklaw, ceramiki, obiektów metalowych (np. monet) jak i pigmentów. Do analizy bieli ołowiowej i jej charakterystycznych zanieczyszczeń stanowiących ważną informację klasyfikacyjną z powodzeniem stosuje się neutronową analizę aktywacyjną. Natomiast rentgenowska analiza fluorescencyjna stosowana jest w ostatnich latach w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie przede wszystkim do analizy nowożytnych obiektów szklanych. W ostatnich latach także z powodzeniem stosowano spektrometrię gamma do badania zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w obiektach zabytkowych, głównie w szkle. Badania te wykorzystywane są między innymi do datowania, ustalania proveniencji i identyfikacji falsyfikatów różnych obiektów zabytkowych.

## **2. Promieniowanie jonizujące w ochronie zabytków**

Promieniowanie jonizujące wykorzystywane jest w tym zakresie w dwóch obszarach: dezynfekcji (zwalczanie grzybów, pleśni i bakterii) i dezynsekcji (zwalczanie owadów) obiektów oraz konsolidacji, przede wszystkim niektórych materiałów porowatych. Prawie wyłącznie wykorzystuje się w tych celach promieniowanie gamma. Do często podkreślanych zalet stosowania tych metod jest ich głęboka penetracja, eliminacja środków chemicznych i brak promieniotwórczości wtórnej. Komory radiacyjne do dezynfekcji i dezynsekcji wyposażone są najczęściej w źródło izotopowe  $^{60}\text{Co}$ . Najczęściej poddaje się tym zabiegom obiekty drewniane. Radiacyjna konsolidacja (np. polimeryzacja monomerów metakrylanowych), której celem jest wzmocnienie struktury obiektu zabytkowego, stosowana jest także przede wszystkim w odniesieniu do zabytkowego drewna (rzeźby, meble, detale architektoniczne, itp.; także 'mokre' drewno archeologiczne), rzadziej w przypadku kamieni, ceramiki czy innych materiałów.

Promieniowanie jonizujące jest coraz powszechniej wykorzystywane w laboratoriach archeometrycznych i pracowniach konserwatorskich. Niemniej, wybór metod, w których się je wykorzystuje powinien być zawsze poprzedzony wnikliwą analizą potrzeb, zagrożeń i potencjalnych korzyści, jakich mogą one dostarczyć. Jak wszystkie inne, nie są one metodami uniwersalnymi i nie można podchodzić do ich stosowania bezkrytycznie.

## **3. Wybrane prace przeglądowe:**

### **Ogólny przegląd zastosowań (badania i konserwacja)**

Pańczyk, E.: Zastosowanie technik jądrowych w konserwacji i identyfikacji dzieł sztuki, (w:) *Promieniowanie jako źródło informacji o właściwościach materii*, pod red. Piotra Urbańskiego. Polskie Towarzystwo Nukleonowe, Warszawa 2001, ss. 107-119;

### **Przebieg zastosowań badawczych**

Ligęza, M., Rutkowski, J.: Zastosowanie promieniowania rentgenowskiego i jądrowego w badaniu dzieł sztuki, *Ogólnopolskie Sympozjum 'Technika radiacyjna i izotopowa w konserwacji zabytków'*, Łódź, 23-24 kwietnia 1996. Materiały konferencyjne. Politechnika Łódzka, Międzyresorto-

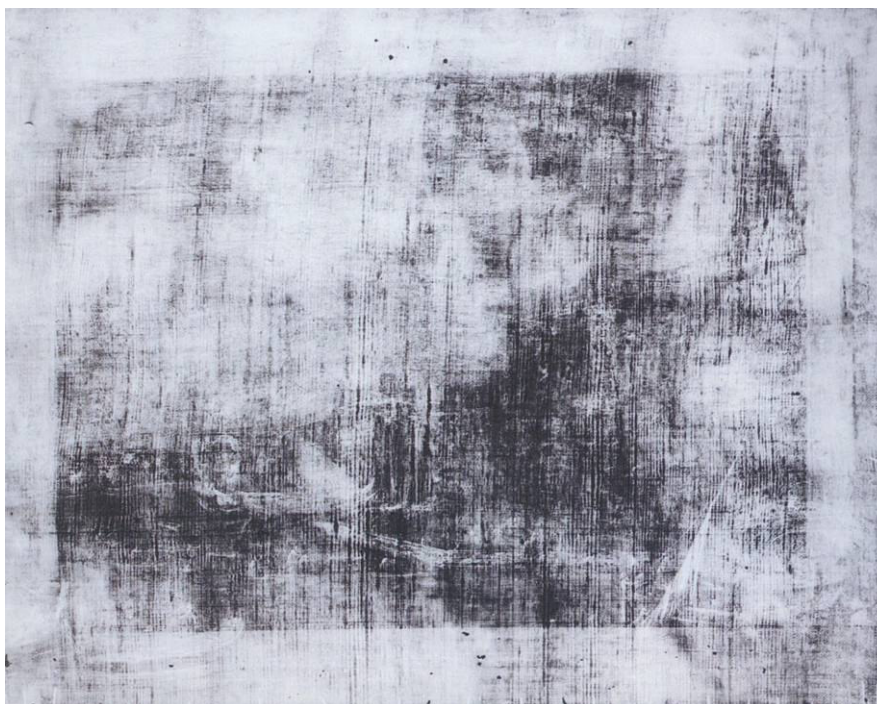
wy Instytut Techniki Radiacyjnej, Fundacja Badań Radiacyjnych, Generalny Konserwator Zabytków, Biuletyn Konserwatorów Dzieł Sztuki, ss. 42-51;

### **Przegląd zastosowań w konserwacji**

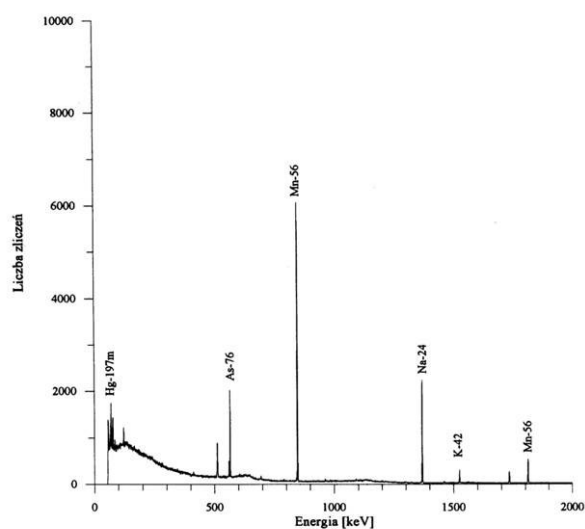
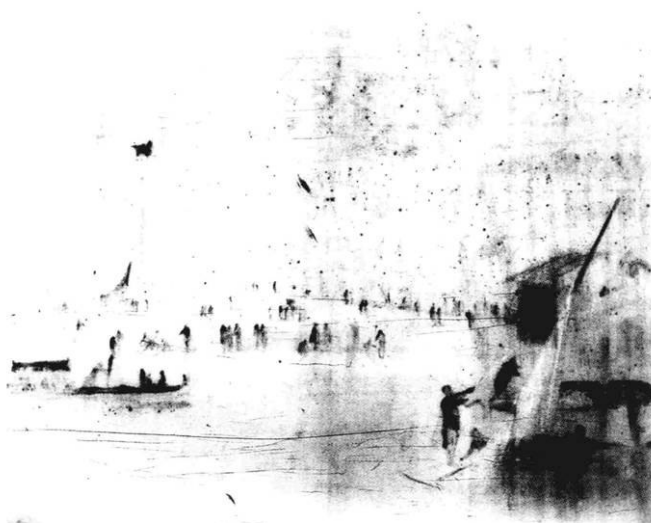
Ciabach, J.: Zastosowanie promieniowania gamma w konserwacji zabytków, Ogólnopolskie Sympozjum 'Technika radiacyjna i izotopowa w konserwacji zabytków', Łódź, 23-24 kwietnia 1996. Materiały konferencyjne. Politechnika Łódzka, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Fundacja Badań Radiacyjnych, Generalny Konserwator Zabytków, Biuletyn Konserwatorów Dzieł Sztuki, ss. 79-88.



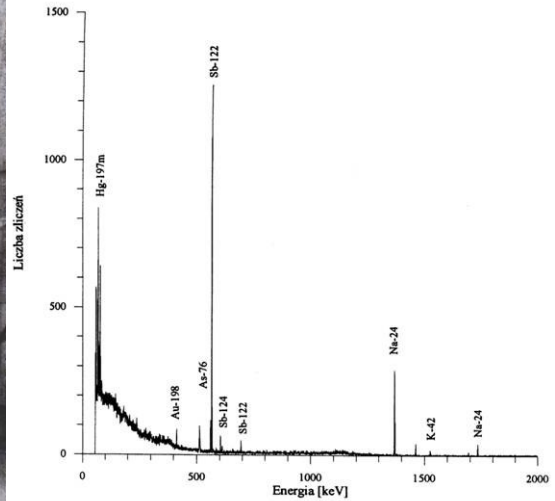
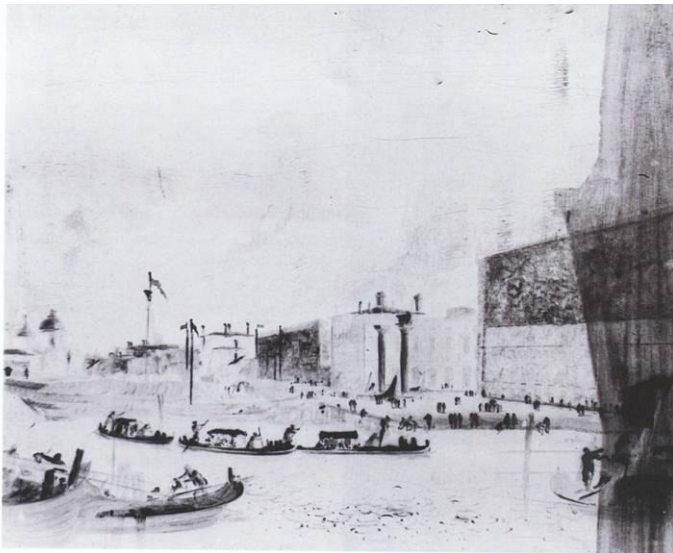
Fot. 1. Michele Marieschi (1710-1744), *Pałac Dożów w Wenecji*, olej na płótnie, (41cmx25cm)



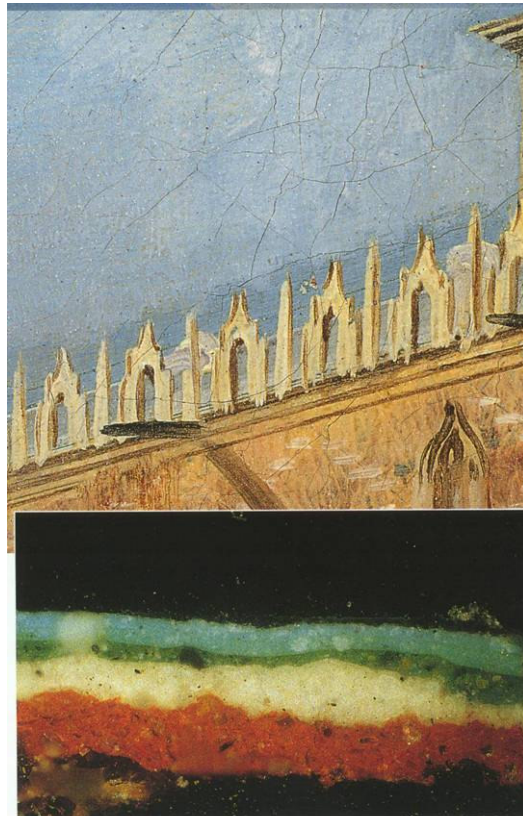
**Fot.2. Michele Marieschi (1710-1744), Pałac Dożów w Wenecji, rentgenogram; jego słaba czytelność jest wynikiem silnej absorpcji promieni rentgenowskich przez warstwę białej zaprawy, w której skład wchodzi biel ołowiowa**



**Fot. 3. Michele Marieschi (1710-1744), Pałac Dożów w Wenecji, Pierwszy autoradiogram, 17min po aktywacji, czas ekspozycji 3 godz. Zaczernienie kliszy rentgenowskiej spowodowane przez  $^{76}\text{As}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{197\text{m}}\text{Hg}$  (vermilion) and  $^{122}\text{Sb}$  ( żółta neapolitańska).**



Fot. 4. Michele Marieschi (1710-1744), *Pałac Dożów w Wenecji*, czwarty autoradioogram, 48 godz. po aktywacji, czas ekspozycji 14 dni. Widoczny jest fragment pierwotnie planowanego obrazu oraz postacie, łodzie i fragmenty architektury namalowane żółtą neapolitańską (122Sb, 124Sb) i vermilionem (203Hg)



Fot. 5. Fragment attyki pałacu i nieba. Schemat warstw malarskich.

1. Gruba warstwa czerwona - pierwsza warstwa gruntu - glina czerwona
2. Gruba warstwa biała - druga warstwa gruntu, biel ołowiowa i kreda
3. Warstwa zielona- podmalówka, ( grunt pierwotnie planowanego obrazu):  
ziemia zielona, biel ołowiowa, pojedyncze ziarna żółtej neapolitańskiej
4. Warstwa niebieska - podmalówka nieba, indygo, biel ołowiowa
5. Warstwa niebieska - modelunek nieba: pigmenty organiczne(?), biel ołowiowa