

Luiza Kępa

Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

## AUTOREFERAT PRACY DOKTORSKIEJ

### **„Obrazowanie rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach pigmentów historycznych metodą LA-ICP-MS”**

promotor: dr hab. Barbara Wagner, prof. UW

Pigmenty nieorganiczne towarzyszą człowiekowi od najdawniejszych czasów. Jednymi z pierwszych substancji barwnych wykorzystywanych do tworzenia przekazów naskalnych należały m.in. węgiel i tlenek żelaza w postaci ochry. W dalszych losach historii człowieka pojawiały się coraz to nowo wykorzystywane farby. Początkowo pozyskiwano je z naturalnych źródeł – np. rozdrobnione skały czy kości, jednak z biegiem czasu pojawiały się metody syntetyzowania substancji barwnych. Począwszy od końca XVIII wieku zauważyć można wzrost liczby dostępnych syntetycznych pigmentów nieorganicznych, co wiązało się z rozwojem chemii, przemysłu i możliwością wdrażania na szeroką skalę produkcji pigmentów. W XIX wieku w malarstwie wprowadzono wiele pigmentów nieorganicznych, których identyfikacja w obiektach zabytkowych może wspomóc procedury ustalania autentyczności dzieła sztuki. Poznając pigmenty wykorzystywane przez danego artystę, możliwe jest stworzenie wzorca charakterystycznej palety malarskiej. Takie dane mogą być wykorzystane podczas ewentualnych badań autentyczności lub kwestionowania dzieł danego artysty.

W niniejszej pracy podjęłam się przygotowania scenariusza analitycznego do przeprowadzania przesiewowych badań metodą LA-ICP-MS (spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej i ablacji laserowej) niejednorodnych mikro-próbek pigmentów historycznych w celu oznaczenia i identyfikacji ich składu oraz przedstawienia możliwości wykorzystania analizy pierwiastkowej do wskazywania palety malarskiej artysty. Celem pracy było przeprowadzenie oceny możliwości szybkiego szacowania niejednorodności chemicznej próbek bez konieczności prowadzenia badań uzupełniających.

Metoda LA-ICP-MS pozwala na przeprowadzanie wielopierwiastkowych analiz z powierzchni ciała stałego w szerokim zakresie badanych zawartości - od składników głównych po składniki śladowe. Ważnym aspektem prowadzonych badań było zastosowanie ablacji laserowej ze względu na możliwość uzyskania map rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach. Mapowanie rozmieszczenia pierwiastków w materiale dostarczonym do badań zaplanowane zostało właśnie po to aby uzyskać szczegółowe informacje o próbkach będących mieszaniną różnych pigmentów. Uzyskane

mapy wraz z oszacowanymi zawartościami dla wybranych pierwiastków (Pb, Sn, Cr, Ba, Zn, Ti, Ca, Sb, Co, Fe, K, Mn, Cu, As, Na, Si, Al, S, Hg, Sr, Cd, C, P) zostały zebrane w formie macierzy korelacji pierwiastkowych. Stanowią one wizualny zbiór informacji przestrzennej i szacunkowej zawartości poszczególnych pierwiastków, dzięki czemu możliwe było wyróżnienie głównych pigmentów oraz wskazanie obecności pigmentów jako składników towarzyszących czy śladowych w badanych próbkach.

Opracowany scenariusz analityczny został wykorzystany w badaniach 109 mikro-próbek pobranych z obrazów polskiej malarki przełomu XIX i XX wieku, Olgi Boznańskiej, które znajdują się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie. Dzięki zoptymalizowanym warunkom pomiarowym oraz opracowanej macierzy korelacji pierwiastkowej udało się zidentyfikować ponad 20 pigmentów wykorzystywanych przez malarkę. Ponadto współwystępowanie jedynie określonych pierwiastków (Ba, Ca) oraz brak wyraźnych zależności wśród pozostałych pierwiastków wykazało obecność próbek o składzie organicznym, których identyfikacja wymagała dalszych badań metodami cząsteczkowymi. Jako metoda odniesienia wybrana została w prezentowanych badaniach spektroskopia Ramana. Jej komplementarne zastosowanie w analizie tych samych próbek, umożliwiło potwierdzenie trafności wnioskowania na podstawie wyników analiz LA-ICP-MS.

Możliwość obserwacji składników śladowych okazała się w przypadku zaproponowanego przeze mnie scenariusza badawczego istotnego elementu uzupełniającego informacje o paletcie malarskiej artystki. Oprócz wymienienia stosowanych przez malarkę pigmentów, możliwe było zaobserwowanie występowania, często w formie zanieczyszczenia dwóch związków: zieleni szwajnfurckiej ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) i ceruleum ( $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ ) w większości badanych próbek. Pozwala to wysnuwać wniosek, że oba pigmenty są charakterystyczne dla twórczości artystki i należy się spodziewać zawsze przynajmniej jednego z tych związków nawet na poziomie zawartości śladowych.

Co więcej, zidentyfikowana przeze mnie lista pigmentów była spójna z listą pigmentów stanowiącą podsumowanie projektu zespołu badawczego z LANBOZu (Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych), który przebadał obrazy tej samej malarki wykorzystując dwie metody bezinwazyjne: XRF i FTIR.