



Dr hab. inż. Katarzyna Lech
Katedra Chemii Analitycznej

Warszawa, dn. 19 czerwca 2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Luizy Krystyny Kępy
pt. „Obrazowanie rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach
pigmentów historycznych metodą LA-ICP-MS”

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Luizy Krystyny Kępy przygotowana została w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem dr. hab. Barbary Wagner, prof. UW. Autorka podjęła w niej tematykę badań fizykochemicznych pigmentów (głównie nieorganicznych) wchodzących w skład warstw malarskich w celu określenia podstawowego składu pierwiastkowego za pomocą techniki LA-ICP-MS.

Stosowanie technik instrumentalnych do badania obiektów zabytkowych wiąże się ze zmianą spojrzenia na przedmioty zabytkowe. Dotąd były one postrzegane jako obiekty analizy historyczno-filologicznej, jednak rozwój nauk technicznych i metod badawczych pozwolił na głębsze wnikięcie w strukturę przedmiotu i na zbliżenie się do jego fizycznej istoty. Współczesne spojrzenie na obiekty dziedzictwa kulturowego pozwala zauważyć nie tylko poziom artystyczny, wartościujący jakość dzieła i będący świadectwem stylu danej epoki, ale także jego zaawansowanie technologiczne, które często jest potwierdzeniem jakości warsztatowej, m.in. stosowanych surowców i materiałów poddawanych obróbce w procesie twórczym. Co więcej, zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych w badaniach archeometrycznych może być pomocne w ustaleniu zakresu prac konserwatorskich, określeniu wieku obiektu, pochodzenia czy autentyczności. Należy jednak zaznaczyć, iż żadna technika analityczna nie pozwoli w pełni wykorzystać oferowanych przez nią możliwości bez odpowiedniego opracowania postępowania analitycznego dedykowanego do danego typu próbek rzeczywistych, które obejmowałoby nie tylko dostosowanie i optymalizację odpowiednich parametrów pracy układu pomiarowego, ale również sposób interpretacji uzyskanych wyników.

**Politechnika
Warszawska**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

Stąd też uważam, że podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza, choć niszowa, jest interesująca z analitycznego oraz poznawczego punktu widzenia. Zagadnienia znajdujące się w obszarze zainteresowań Autorki mają charakter interdyscyplinarny i dobrze wpisują się w nurt rozwijających się badań archeometrycznych.

Celem pracy było opracowanie scenariusza analitycznego przesiewowych badań mikroskopijnych próbek historycznych pigmentów malarskich pod kątem przeprowadzenia oceny ich niejednorodności chemicznej oraz identyfikacji ich składu pierwiastkowego z użyciem techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej i ablacją laserową (LA-ICP-MS). Doktorantka swoją pracę badawczą oparła na 109 mikro-próbkach drobin pobranych z warstw malarskich 12 obrazów autorstwa Olgi Boznańskiej znajdujących się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie.

Rozprawa doktorska Pani mgr Luizy Krystyny Kępy liczy 162 strony i jest podzielona zasadniczo na dwie części: część teoretyczną i eksperymentalną, uzupełnione przez dwa suplementy (dodatkowe 46 stron). Tekst rozprawy został poprzedzony streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem skrótów używanych w pracy, a także bardzo użytecznym wykazem substancji barwnych, którymi Doktorantka posługiwała się podczas omawiania kolejnych zagadnień. Praca została oparta na imponującej liczbie 240 pozycji literaturowych, na które składają się przede wszystkim publikacje zamieszczone w fachowych czasopismach naukowych, ale również książki monograficzne oraz prace magisterskie i doktorskie.

Część teoretyczną rozprawy rozpoczyna krótki wstęp, w którym Autorka uzasadniła istotę i znaczenie podjętych badań. Na kolejnych stronach wnikliwie scharakteryzowała substancje barwne i pigmenty stosowane w malarstwie, by następnie skupić się na ewolucji generalnych aspektów związanych z badaniem obiektów zabytkowych oraz na rozwoju metodologii badawczych i technik instrumentalnych stosowanych w identyfikacji pigmentów poczynawszy od XVIII w. Kolejne trzy rozdziały poświęcone zostały koncepcji pobierania próbek, metodom prowadzenia badań archeometrycznych oraz systemowi badań przesiewowych. W

**Politechnika
Warszawska**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

ostatnim rozdziale Doktorantka zaprezentowała pogłębioną i rzeczową analizę stosowania techniki LA-ICP-MS do badania obiektów zabytkowych, w tym pigmentów. Część teoretyczną zamyka jasno zdefiniowany cel pracy. Zakres i układ tej części rozprawy nie budzą większych wątpliwości. Na uznanie zasługuje przy tym bogaty materiał źródłowy, z jakim Autorka zdołała się zapoznać (o czym już wspominałam). Uwagę zwraca również szeroka znajomość zagadnień związanych z procesem ablacji laserowej. Niewielkie zastrzeżenie mogę mieć jedynie w kwestii jasności opisu kalibracji stosowanych w badaniach LA-ICP-MS. Jednak, całość tematycznie bardzo dobrze pokrywa zakres prac zaprezentowanych w części doświadczalnej. Dowodzi żywego zainteresowania Autorki wybraną tematyką i dużej wiedzy, jaką zdobyła w czasie realizacji prac.

W części eksperymentalnej rozprawy Doktorantka – po przedstawieniu stosowanej bazy aparaturowej i materiałowej – opisała materiał badawczy, który stanowiło 109 mikro-próbek warstw malarskich (przypisano do jednej z dziewięciu grup kolorystycznych) pobranych z obrazów autorstwa Olgi Boznańskiej. Następnie omówiła sposób prowadzenia optymalizacji warunków pomiarowych techniki LA-ICP-MS oraz wyniki uzyskane podczas tego postępowania. W dalszej części szczegółowo opisała kolejne etapy proces tworzenia macierzy korelacji pierwiastkowych. Autorka wykorzystała opracowane mapy rozmieszczenia pierwiastków (nie tylko pierwiastków głównych, ale również śladowych) do analizy składu pierwiastkowego i identyfikacji pigmentów obecnych w pobranych mikro-próbkach, które po ocenie makroskopowej określono jako jednorodne lub niejednorodne kolorystycznie. W kolejnej części pracy Autorka porównała otrzymane wyniki z tymi uzyskanymi przy użyciu innych, komplementarnych technik analitycznych, tj. spektroskopii Ramana zastosowanej do badania większości mikro-próbek oraz technik XRF i FTIR użytych do analizy obrazów oraz farb i palet malarskich należących do Olgi Boznańskiej (przy czym ta część prac była wykonana w Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych (LANBOZ) w Krakowie). Przygotowaną przez Autorkę rozprawę kończy podsumowanie przeprowadzonych prac, które w sposób syntetyczny zbiera osiągnięcia opisane w pracy.

**Politechnika
Warszawska**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

Przedstawiony scenariusz analityczny i sam sposób wizualizacji danych, dostarczający w szybki sposób danych na temat zawartości oraz rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbce pozwolił na identyfikację 21 pigmentów. Co więcej, informacje o obecności składników śladowych (których wykrycie jest możliwe jedynie za pomocą najbardziej czułych technik analitycznych) okazały się być pomocne w dookreślenia specyfiki palety malarskiej artystki. Szacunkowe obliczenia zawartości pierwiastków, wynikające z zastosowania metod bezwzorcowych, okazały się być wystarczające do zrealizowania przez Doktorantkę zamierzonego celu badawczego. Należy ponadto podkreślić, że wnioski, jakie Autorka wyciągała na podstawie otrzymywanych wyników i opracowanych macierzy korelacji pierwiastkowych były przez nią traktowane z dużą ostrożnością, co świadczy o pełnej świadomości również ograniczeń wynikających ze stosowanej techniki analitycznej. Z drugiej strony nie sprowadzają się one jedynie do aspektów czysto analitycznych, ale często idą dalej, nakreślając bardzo prawdopodobne tło historyczne. Takie podejście do dyskusji uzyskiwanych rezultatów, zwłaszcza w kontekście badań archeometrycznych, może być wzorem do naśladowania przez analityków.

Według mnie praca zawiera stosunkowo niewiele uchybień. Moje główne zastrzeżenia w tym względzie są następujące:

- W całej pracy Autorka stosuje zamiennie pojęcia „metoda” i „technika”, często nadużywając tego pierwszego w odniesieniu do różnych technik analitycznych. Pojęcia te jednak nie są tożsame, a zatem ich użycie powinno być intencjonalne i podyktowane odpowiednim kontekstem i znaczeniem.
- W podobny sposób Autorka traktuje pojęcia „związek” i „barwnik” – na str. 21 w jednym ciągu wymienia alizarynę, purpurę, żółcień indyjską, purpurę tyryjską, indygo i błękit majański, jako związki wykorzystywane w malarstwie, jednak z wymienionych tylko dwa pierwsze to związki barwne (występujące w marzanie/kraplaku), a pozostałe to w większości naturalne barwniki organiczne, które mogą być stosowane do produkcji pigmentów lub jako pigmenty.

- Na stronach 40–41 Autorka omawia temat czułości i specyficzności technik mikroanalitycznych i ich rosnącej popularności w badaniach obiektów zabytkowych. Zastanawiam się jednak, czy należy w tym miejscu mówić o „specyficzności”, czy raczej o „selektywności” tych technik. Mam nadzieję poznać punkt widzenia Autorki na ten temat.
- W moim odczuciu Doktorantka pominęła w części literaturowej pracy temat interferencji poliatomowych występujących w technice ICP-MS oraz sposobów pokonywania tych ograniczeń. Nie wspomina również o tym, czy takie problemy występowały podczas realizowanych przez nią prac badawczych.
- W tabeli 2 (str. 62) Autorka przedstawia parametry czterech analizatorów mas, jednakże wartości wskazanych zakresów m/z wydają się być błędne. Podany zakres pracy analizatora kwadrułowego (1000–4000 m/z) nie pozwoliłby na filtrowanie żadnego z jonów pierwiastków będących przedmiotem badań omawianych w recenzowanej pracy. Dlatego zastanawiam się czy są to rzeczywiście zakresy, ty też niefortunnie wyrażone górne granice pracy analizatorów mas. Niezależnie od tego wydaje mi się, że zastosowanie określeń „szeroki” i „wąski” zakres odpowiednio do wartościami 5000 i 4000 m/z nie są właściwe zważywszy na różnicę między nimi zaledwie 1000 m/z .
- Zagadnienie przeliczania zarejestrowanych danych oraz ich wizualizacji jest bardzo istotne i Autorka poświęca mu cały rozdział 10, omawiając krok po kroku, w sposób staranny i przejrzysty, kolejne etapy procesu. Dodatkowo opis ten wzbogacony jest o równania oraz liczne ilustracje bardzo dobrze obrazujące przekazywane treści. W efekcie Autorka proponuje dwie strategie, tj. (1) uproszczoną metodę wizualnego przedstawiania szacunkowych zawartości wybranych pierwiastków (czyli wartości uśrednionych dla danego obszaru) oraz (2) metodę rekonstrukcji rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach pigmentów przez opracowanie macierzy ich map cieplnych. Zastanawiam się jednak na ile skala kolorystyczna i intensywność barwy komórki „C” w macierzy korelacji pierwiastkowych (która wg Autorki wskazuje udział danego

pierwiastka w składzie próbki) jest powiązana lub odzwierciedla szacunkową zawartość pierwiastków w próbkach (przedstawionych w sposób zbiorczy na rysunku 22A, str. 108). Na przykład „kolorystyka” zawartości poszczególnych pierwiastków w próbce bieli 398_1 zaprezentowanej na rysunku 30 (str. 122) jest zgodna z tym przedstawionymi w polach „C” macierzy map cieplnych zaprezentowanych w suplemencie 2 (str. 9), jednak w przypadku próbki błękitu 506_4, rysunek 35 (str. 128) ukazuje wysoką zawartość Al, Sn i ewentualnie Pb, co nie znajduje odzwierciedlenia w komórkach „C” macierzy korelacji (str. 19 suplementu), gdzie najwyższy udział ma Ca, a dodatkowo wyróżnia się też Fe, Sn i Pb. Podobne rozbieżności zauważyłam w innych przypadkach (np. próbka czerni 401, zieleni 520_5, 520_6, 524_4 i 524_6, czerwieni 524_5). W pracy brak jednak wyjaśnienia, w jaki sposób określany jest udział pierwiastka przedstawiany w polach „C” macierzy korelacji, z związku z czym trudno jest ocenić zauważone rozbieżności.

- Chciałam zapytać o interpretację wyników badań próbek charakteryzujących się wysoką zawartością glinu, tj. próbki czerwieni 401b, oraz próbek brązów 512, 520, 506 i 524b. Czy rozważana była w tych przypadkach obecność barwników organicznych?

Na docenienie zasługuje staranna i czysta forma graficzna całej rozprawy. Zamieszczone rysunki i tabele są na ogół czytelne, opatrzone poprawnymi i wyczerpującymi podpisami. Praca jest zredagowana starannie. Całość napisana jest ładnym, poprawnym językiem, bez tak często nadużywanych w tego typu pracach skrótów myślowych i zwrotów pseudofachowych. Z obowiązku recenzenta chciałabym jednak zwrócić uwagę na pewne błędy natury redakcyjnej, ale i nieścisłości dostrzeżone w przedstawionym manuskrypcie. Wśród nich najbardziej zauważalnym jest brak licznych przecinków. Z innych uchybień można wymienić następujące:

- Autorka szczegółowo omawia sposób syntezy sztucznej ultramaryny, jednak w równaniu 5 nie uwzględnia związków siarki, do których

**Politechnika
Warszawska**

ul Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

wcześniej nawiązuje. Zakładam, że prezentowane równanie miało opisywać jedynie proces tworzenia glinokrzemianów, a nie sadolitu (co wprowadza czytelnika w błąd), jednak nawet wtedy skład pierwiastkowy po stronie substratów i produktów nie jest zgodny.

- Niefortunnym wydaje mi się zastosowanie tego samego symbolu I_n do dwóch różnych zmiennych w równaniach 31 i 32 w rozdziale 10.1 poświęconym sposobowi przeliczania zarejestrowanych danych.
- Stosowanie dwóch systemów kodowania kolejnych mikro-próbek pobranych z tego samego obiektu (tj. numerycznego i alfabetycznego) lub jego brak bardzo utrudnia czytelnikowi zestawienie i porównanie wyników badań zaprezentowanych w pracy.
- Autorka nie ustrzegła się, zwłaszcza w części teoretycznej pracy, przed częstymi powtórzeniami (np. „według” – str. 22, „tego procesu”/„takiego procesu” – str. 24, „pierwszy” – str. 30, „m.in.” – str. 35, „pierwsza”/„pierwsze” – str. 37, „pojawiające się”/„pojawiły się” – str. 38, kilkakrotnie „metody”/„metod” – str. 39 i 47).
- W pracy dostrzeżono brak nagłówka do rozdziału 4. Brak jest również rysunku 28, wiersza dla próbki 533 na rysunku 31, przesunięte są nagłówki kolumn na rysunku 35, a na str. 136 Autorka błędnie odwołuje się do rysunku 42 zamiast 43.
- W pracy występują podwójny lub zbędne odstęp, np. po nazwie związku, a przed zapisem w nawiasie jego wartościowości. W innych przypadkach brakuje odstępów, m.in. przed jednostkami, np. „50cm²” zamiast „50 cm²” i „700nm” zamiast „700 nm” na str. 53 lub w tabeli 1.
- Na str. 21 Autorka pisze o „pochodnych jednej cząsteczki”, mając oczywiście na myśli „pochodne jednego związku”.
- Na str. 59 omawia procesach, które „zachodzą pod ciśnieniem atmosferycznym” wskazując dokładną wartość 1013,25 hPa. Jak wiadomo jest to wartość uśredniona ciśnienia na poziomie morza i należy zakładać, że wyżej wymienione procesy będą zachodzić bez zakłóceń również pod nieco wyższych bądź niższych ciśnieniem.
- Powtórzenie jednego z akapitów na stronach 61 i 62.

- Poza tym zgodnie z dobrą praktyką językową, zapis słów i wyrażen anglojęzycznych bez polskich końcówek fleksyjnych (np. nazw technik analitycznych) powinien być w jakiś sposób wyróżniony, najlepiej kursywą.

Zdaję sobie sprawę, że część wymienionych powyżej uwag krytycznych – zarówno tych merytorycznych, jak i językowych – ma charakter dyskusyjny (w związku z czym liczę na taką dyskusję w trakcie obrony pracy) i w żaden sposób nie umniejsza wartości merytorycznej pracy oraz wysokiej ocenie, jaką z pełną odpowiedzialnością stawiam rozprawie Pani mgr Luizy Krystyny Kępy.

Moim zdaniem prezentowana praca dotyczy bardzo ważnej społecznie tematyki obejmującej w szerokim ujęciu różne aspekty materialnego dziedzictwa kulturowe, a jednocześnie dowodzi, że nowoczesne techniki analityczne (w tym spektrometrii mas) w rękach specjalisty potrafią być potężnym narzędziem dostarczającym wiele istotnych danych w badaniach podstawowych, również w służbie sztuki.

Warto odnotować też, że Doktorantka jest współautorem 13 prac opublikowanych w krajowych i zagranicznych czasopismach oraz monografiach, a wyniki uzyskanych przez nią badań były prezentowane w formie 11 wystąpień ustnych oraz 14 wystąpień plakatowych na konferencjach naukowych. Ponadto, uczestniczyła też w 7 interdyscyplinarnych projektach naukowo-badawczych.

Po zapoznaniu się ze rozprawą stwierdzam, że praca doktorska spełnia wymogi określone art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Luizy Krystyny Kępy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

**Politechnika
Warszawska**

ul Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

