Analiza składu pierwiastkowego współczesnych farb malarskich metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) dla celów dowodowych¹

1. Falsyfikaty dzieł sztuki jako przedmiot badań kryminalistycznych

Fałszerstwa są poważnym zagrożeniem dla rynku dzieł sztuki, ponieważ autentyczność jest najistotniejsza dla wartości dzieł sztuki oraz pewności ich obrotu. Z jednej strony fałszerstwa są wyrazem oszustwa i traktuje się je jako istotny czynnik ryzyka inwestowania w sztukę². Z drugiej strony zagrożenie to wiąże się z fascynującymi kolejami losu fałszerzy i historiami powstania falsyfikatów. Do najbardziej znanych fałszerzy dzieł sztuki można zaliczyć: Hana Van Meegerena³, Lothara Malskata, Erica Hebborna, Elmyra de Hory'ego, Johna Myatta, Toma Keatinga⁴, jak również działającego jeszcze całkiem niedawno Wolfganga Beltracchego⁵. Działalność wymienionych fałszerzy skutkowała wielomilio-

¹ Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych w ramach finansowania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, na podstawie decyzji numer DEC-2013/08/S/ST4/00560.

² Deloitte Poland, *Rynek sztuki i sztuka rynku 2013*, http://rynekisztuka.pl/wp-content/uploads/2013/04/pl_artbanking_pl.pdf, s. 12 [dostęp: 20 stycznia 2015].

³ F. Wynne, *To ja byłem Vermeerem. Narodziny i upadek największego fałszerza XX wieku*, tłum. E. Pankiewicz, Poznań: Rebis, 2008; P. Słowiński, *Fałszerz. Han van Meegeren – człowiek, który oszukał Göringa*, Chorzów: Videograf II, 2011.

⁴ M. Magnusson, *Słynne fałszerstwa, oszustwa i skandale*, tłum. S. Kaczmarek, Warszawa: Bellona, 2008; B. Innes, *Fałszerstwa i oszustwa*, tłum. M. Szubert, Warszawa: Świat Książki, 2006; J. Świeczyński, *Grabieżcy kultury i fałszerze sztuki*, Warszawa: Wydawnictwa Radia i Telewizji, 1986; tenże, *Wskrzesiciele faraonów i pogromcy sztuki*, Warszawa: Wydawnictwa Radia i Telewizji, 1992.

⁵ S. Koldehoff, T. Timm, Falsche Bilder Echtes Geld: Der Fälschungscoup des Jahrhunderts – und wer alles daran verdiente, Berlin: Galiani, 2012; A. Birkenstock, Beltracchi – Die

nowymi stratami w majątkach nabywców wprowadzonych w błąd. Mimo że w Polsce fałszerstwa nie stanowią głównego tematu poruszanego w środkach masowego przekazu, to co pewien czas są ujawniane interesujące przypadki falsyfikatów na rynku lokalnym⁶.

Wykrywanie i udowadnianie fałszerstw dzieł sztuki opiera się głównie na wskazaniach ekspertów posiadających wiadomości specjalne w zakresie twórczości artysty, którego fałszerz usiłował imitować⁷. Ekspertyza w zakresie oceny autentyczności powinna obejmować zarówno analizy historyczno-stylistyczne uwzględniające estetykę i przekaz artystyczny, jak i badania kryminalistyczne. Wśród kryminalistycznych metod identyfikacji szczególne znaczenie mają metody fizykochemiczne, ponieważ pozwalają na obiektywne scharakteryzowanie materiałów zastosowanych przez artystów w dziełach sztuki⁸. Istotnych informacji w zakresie oceny autentyczności dzieł sztuki mogą również dostarczyć kryminalistyczne badania pisma ręcznego prowadzone w stosunku do sygnatur.

Niemniej jednak wyniki badań nad postępowaniami karnymi prowadzonymi w Polsce w latach 2007–2013 dotyczącymi fałszerstw dzieł sztuki wskazują, że eksperci (biegli) w niewielkim zakresie stosują kryminalistyczne metody identyfikacji⁹. Ograniczają oni badania dzieł sztuki do analiz historyczno-stylistycznych (styloznawczych) lub oceny autentyczności sygnatury. Co istotne, eksperci niezmiernie rzadko korzystają z innych kryminalistycznych metod identyfikacji, w tym również nie prowadzą badań metodami fizykochemicznymi. Biorąc pod uwagę łatwą dostępność i wysoką efektywność kryminalistycznych metod identyfikacji, co zostanie wykazane w niniejszej publikacji, konieczna jest zmiana w podejściu badawczym lub też ewentualna zmiana paradygmatu w prowadzeniu badań mających na celu ustalenie autentyczności dzieł sztuki. Eksperci powinni bowiem w znacznie większym zakresie stosować metody kryminalistyczne, a w szczególności fizykochemiczne.

Kunst der Fälschung, Fruitmarket Kultur und Medien und Tradewind Pictures 2014, film dokumentalny.

⁶ J. Miziołek, M. Morka (red.), *Falsyfikaty dzieł sztuki w zbiorach polskich*, Warszawa: Argraf, 2001; D. Maciejasz, *Malarka z Proszowic zatrzęsła rynkiem dzieł sztuki*, "Gazeta Wyborcza", 9 kwietnia 2011.

⁷ R. Spencer (red.), *Ekspert kontra dzieło sztuki. Rozpoznawanie falsyfikatów oraz fałszywych atrybucji w sztukach plastycznych*, tłum. M. Iwińska, Warszawa: Ośrodek Ochrony Zbiorów Publicznych, 2009.

⁸ D. Wilk, The Application of Modern Physicochemical Methods in Forensic Examination of Artwork Forgeries – Opportunities And Limitations [w:] S.P. Kushnirenko, H. Malevski, G. Judokaitè-Granskienè (red.), Criminalistics and Forensic Examination: Science, Studies, Practice, Petersburg: Wydawnictwo Uniwersytetu w Petersburgu, 2012, s. 202–209; P. Craddock, Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries, Burlington: Elsevier, 2009, s. 40–60.

⁹ D. Wilk, *Falszerstwa dzieł sztuki. Zagadnienia prawne i kryminalistyczne*, Warszawa: C.H. Beck, 2015.

2. Identyfikacja współczesnych farb malarskich metodami fizykochemicznymi

Obrazy malarstwa sztalugowego należą do najbardziej popularnych dzieł sztuki i osiągają najwyższe ceny na rynku, są więc głównym celem działania fałszerzy. Zagrożenie fałszerstwami dotyczy nie tyle obrazów dawnych mistrzów (tj. z minionych okresów historii sztuki), ile obrazów współczesnych (tj. tworzonych od drugiej połowy XX w.) oraz nowoczesnych (tj. powstałych w drugiej połowie XIX w. i pierwszej połowie XX w.), ponieważ stanowią one główny przedmiot sprzedaży¹⁰.

W ramach nauk ścisłych i przyrodniczych opracowano wiele instrumentalnych metod badawczych, które mogą dostarczyć informacji na temat składu chemicznego, struktury lub właściwości fizycznych materiałów stosowanych przez artystów w obrazach, czyli podłoży, pigmentów, barwników, spoiw, werniksów. Z puntu widzenia identyfikacji obrazów farby mają największe znaczenie dyskryminacyjne, ponieważ są bardzo zróżnicowane pod względem składu chemicznego. Jest to związane z możliwością korzystania przez artystów z dużej liczby pigmentów różniących się barwą, odcieniem, źródłem pochodzenia lub sposobem produkcji¹¹. Farby różnią się ponadto rodzajem spoiwa łączącego pigment z podobraziem oraz innymi dodatkowymi substancjami (np. sykatywami).

Badania identyfikacyjne farb mogą być prowadzone różnymi metodami fizykochemicznymi. Obecnie w celu określenia struktury związków chemicznych, a tym samym wyznaczenia składu chemicznego pigmentów lub barwników pochodzenia organicznego wchodzących w skład farb, stosowane są metody spektroskopii ramanowskiej (RS)¹² lub spektroskopii w podczerwieni (FT-IR)¹³ oraz techniki chromatograficzne¹⁴. Spoiwa są z kolei identyfikowane w farbach przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) lub pirolitycznej chromatografii gazowej (pyGC-MS)¹⁵.

¹⁰ Deloitte & ArtTactic, *Art & Finance Report 2013*, www.arttactic.com, s. 76–77 [dostęp: 20 stycznia 2015].

¹¹ J. Werner, *Podstawy technologii malarstwa i grafiki*, Warszawa–Kraków: PWN, 1989; J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław: Ossolineum, 1990.

¹² R. Clark, *Raman Microscopy as a Structural and Analytical Tool in the Fields of Art and Archaeology*, "Journal of Molecular Structure" 2007, vol. 834–836, s. 74–80.

¹³ J.L. Mortimore, L.R. Marshall, M.J. Almond, P. Hollins, W. Matthews, *Analysis of Red and Yellow Ochre Samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by Vibrational Spectroscopy and Other Techniques*, "Spectrochimica Acta Part A" 2004, vol. 60, s. 1179–1188.

¹⁴ L. Valianou, S. Wei, M. S. Mubarak, H. Farmakalidis, E. Rosenberg, S. Stassinopoulos, I. Karapanagiotis, *Identification of Organic Materials in Icons of the Cretan School of Iconography*, "Journal of Archaeological Science" 2011, vol. 38, s. 246–254.

¹⁵ P. Schossler, J.C. D'Ars de Figueiredo Júnior, I. Fortes, L.A. Cruz Souza, *Scientific Analysis and Historical Aspects as Tools in the Legal Investigation of Paintings: A Case Study in Brazil*, "Science and Justice" 2014, vol. 54, s. 465–469.

Skład pierwiastkowy farb pochodzenia nieorganicznego jest związany głównie z geologią surowca użytego jako pigment, sposobem jego wydobycia i dalszą obróbką. Oznaczenie składu pierwiastkowego farby może być zatem kluczowe w określaniu jej pochodzenia i stanowić swoisty "odcisk palca" artysty, ponieważ zazwyczaj artyści korzystają ze sprawdzonego przez siebie zestawu farb (tzw. palety). Wiele instrumentalnych metod fizykochemicznych przystosowano do analiz składu pierwiastkowego farb malarskich. Do najczęściej wykorzystywanych metod można zaliczyć: spektroskopię fluorescencji promieniowania rentgenowskiego (XRF), mikroskopię skaningową sprzężoną z mikroanalizatorem rentgenowskim (SEM-EDX), neutronową analizę aktywacyjną (NAA) i spektrometrię mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie sprzężoną z ablacją laserową (LA-ICP-MS).

Badania opisywane w niniejszej pracy skupiły się na ocenie możliwości dyskryminacji i klasyfikacji dla celów dowodowych współczesnych ogólnie dostępnych farb malarskich na podstawie składu pierwiastkowego. Obecnie bowiem artyści bardzo rzadko samodzielnie wytwarzają farby wzorem dawnych mistrzów, ponieważ jest to czasochłonne i wymaga szerokiej wiedzy o oddziaływaniu poszczególnych składników farby. Farby produkowane komercyjnie i sprzedawane w sklepach dla plastyków są więc szeroko wykorzystywane przez artystów. Informacja o różnicach w składzie pierwiastkowym farb dostępnych na rynku jest istotna dla oceny wartości dowodowej analizy porównawczej farb, ponieważ rzetelna interpretacja wyników ekspertyzy powinna uwzględniać nie tylko różnice pomiędzy materiałem dowodowym i porównawczym, ale również rzadkość występowania cechy (składu pierwiastkowego) w odpowiedniej populacji farb¹⁶. W analizach uwzględniono również wpływ podłoża, grubości warstwy oraz składu spoiwa na skład pierwiastkowy farby i interpretację wyników badań. Analizy składu pierwiastkowego przeprowadzono przenośnym spektrometrem XRF.

3. Badania składu pierwiastkowego farb metodą XRF

Spektroskopia fluorescencji promieniowania rentgenowskiego (XRF) może być z powodzeniem zastosowana do wyznaczania składu pierwiastkowego farb malarskich¹⁷. W trakcie analizy atomy badanego mikroobszaru ulegają wzbudzeniu

¹⁶ G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C. Aitken, *Statistical Analysis in Forensic Evidence*. *Evidential Value of Multivariate Physicochemical Data*, Chichester: Wiley, 2014, s. 19–27.

¹⁷ R. Klockenämper, A. van Bohlen, L. Moens, Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry, "X-Ray Spectrometry" 2000, nr 29, s. 119–129; D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo (red.), Współczesne metody badań obrazów sztalugowych. Podręcznik konserwatora-restauratora, tłum. B. Ziętek, Toruń: Wydawnictwo Naukowe UMK, 2012, s. 282–286.

przez padające kwanty promieniowania rentgenowskiego (X) z lampy rentgenowskiej lub synchrotronu. Wzbudzone atomy w trakcie procesów relaksacji emitują charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, na podstawie którego możliwa jest identyfikacja składu pierwiastkowego. Z punktu widzenia badań obrazów sztalugowych podstawowymi zaletami metody są:

- możliwość wykonania pomiarów bez pobierania próbek do badań (w tym sensie metoda XRF jest nieniszcząca; natomiast należy mieć na uwadze, że promienie X – jak każde promieniowanie elektromagnetyczne – mogą prowadzić do zmian w strukturze materiałów i objawić się żółknięciem lub ciemnieniem farb; efekty są jednakże widoczne jedynie w przypadku stosowania dużych dawek promieniowania, czego nie robi się w trakcie standardowych pomiarów),
- możliwość przeprowadzenia pomiarów *in situ*, czyli w otoczeniu, w którym przechowywane jest dzieło (np. w muzeum, pracowni konserwatorskiej, obiekcie sakralnym), ponieważ opracowane zostały przenośne spektrometry XRF. Niemniej jednak metoda XRF ma wiele ograniczeń. Umożliwia bowiem je-

dynie analizę pierwiastków charakteryzujących się liczbą atomową od 12 (tj. magnezu) do 92 (tj. uranu), co oznacza, że pierwiastki powszechnie występujące w materiałach organicznych, jak węgiel czy tlen, pozostają poza zakresem badawczym metody XRF. Również nie jest możliwe rozróżnianie izotopów tą metodą. Dolny limit wykrywalności (dalej: LLD – z ang. *Lower Limit of Detec-tion*), a więc stężenie, poniżej którego nie jest możliwe wykrycie analizowanego pierwiastka, wynosi około 0,01% dla metody XRF¹⁸. Istnieje zatem możliwość wykrywania jedynie składników głównych i towarzyszących.

Istotne ograniczenia występują w analizie ilościowej, ponieważ wymagane jest przeprowadzenie procedury wzorcowania z użyciem materiałów odniesienia¹⁹. Materiały te w zasadzie nie są dostępne dla farb malarskich. Niemniej jednak można w tym zakresie przeprowadzić analizy z użyciem tak zwanych parametrów podstawowych (z ang. *Fundamental Parameters*)²⁰.

Analiza porównawcza próbek o podobnym składzie matrycy może się również opierać na stosunkach intensywności sygnałów dla odpowiednich pierwiastków. Taka analiza quasi-ilościowa musi uwzględniać:

• reabsorpcję (absorpcję emitowanego promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka przez inny pierwiastek, na przykład z matrycy próbki,

¹⁸ D. Williams, J. Goldstein, D. Newbury (red.), *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments*, New York: Springer Science Business Media, 1995, s. 103.

¹⁹ R. Speakman, N. Little, D. Creel., M. Miller, J. Inanez, *Sourcing Ceramics with Portable XRF Spectrometers? A Comparison with INAA Using Mimbres Pottery from the American Southwest*, "Journal of Archaeological Science" 2011, vol. 38, s. 3483–3496.

²⁰ Y. Kataoka, *Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry (Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library)*, "The Rigaku Journal" 1989, vol. 6, nr 1, s. 33–40.

która relatywnie obniża fluorescencję analitów); efekt ten szczególnie intensywnie zachodzi w obecności pierwiastków ciężkich, na przykład ołowiu,

- stan i ukształtowanie powierzchni próbki,
- geometrię pomiaru (wzajemnego ułożenia źródła promieniowania, detektora i próbki)²¹.

Duża przenikliwość promieni X powoduje, że rejestrowana fluorescencja rentgenowska pochodzi z większej objętości próbki, a nie tylko z warstw powierzchniowych. Rozdzielczość przestrzenna metody XRF wynosi do 70 µm, wskutek czego nie jest możliwa analiza domieszek, inkluzji i wtrąceń. Błąd oznaczenia związany z niejednorodnością próbki okazuje się jednak mniejszy niż w innych metodach²². W trakcie analiz metodą XRF koniecznie należy uwzględnić grubość farby, ponieważ rejestrowany sygnał może pochodzić zarówno z wewnętrznych warstw farb, jak i zaprawy malarskiej lub podłoża.

Badania składu pierwiastkowego przeprowadzono przy użyciu przenośnego spektrometru XRF Tracer III SD firmy Bruker Corp. z USA. Spektrometr był zaopatrzony w lampę rentgenowską z anodą wykonaną z rodu (Rh), która może pracować w zakresie napięcia do 45 kV i prądu wiązki od 2 do 25 μ A. W spektrometrze zastosowano chłodzony detektor Si-PIN (10 mm² XFlash SDD) o rozdzielczości 145 eV dla 100 000 zliczeń na sekundę. Rejestracja sygnałów następowała z obszaru próbki o wymiarach około 3 mm × 4 mm.

Warunki aparatury dostosowano tak, aby w analizach uwzględnić szeroki zestaw pierwiastków mogących występować w badanych farbach. Badania przeprowadzono przy natężeniu 9,6 μ A i napięciu 45 kV, ponieważ dla tych parametrów liczba zliczeń nie przekraczała 200 000 na sekundę. W pomiarach zastosowano system pracy próżniowej o pracy ciągłej, co umożliwia podniesienie czułości analiz lekkich pierwiastków. W trakcie pomiarów próżnię utrzymywano na poziomie około 10 Tr. Czas pojedynczego pomiaru wynosił 120 sekund. Dla każdej próbki przeprowadzano trzy pomiary, a wyniki uśredniono.

4. Próbki współczesnych farb malarskich poddane analizom XRF

Badania dotyczyły zestawu współczesnych farb malarskich wytwarzanych przez dwóch głównych producentów materiałów artystycznych (Winsor & Newton z Wielkiej Brytanii; Royal Talens z Holandii). Obejmowały sześć

²¹ M. Mantler, M. Schreiner, X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, "X-Ray Spectrometry" 2000, nr 29, s. 3–17; M. Wachowiak, M. Sawczak, Nieinwazyjna metoda identyfikacji pigmentów in situ – badania przenośnym spektroskopem XRF obrazów olejnych Józefa Pankiewicza, "Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo" 2010, vol. XXXIX, s. 15–37.

²² A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Warszawa: Wydawnictwo WNT, 2013, s. 334.

najpopularniejszych pigmentów żelazowych pochodzenia naturalnego (mineralnego) o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym (umbrę naturalną i paloną, sienę naturalną i paloną, czerwień żelazową, ugier) oraz dwa obecnie produkowane pigmenty o barwie białej (biel tytanową, biel cynkową). Ponieważ obecnie nie są sprzedawane na rynku europejskim farby bieli ołowiowej (zawierające tlenek ołowiu), nie zostały uwzględnione w analizach tego typu farby białe. Do badań wybrano farby olejne, akrylowe, alkidowe i akwarelowe, które zgodnie ze wskazaniami producentów różniły się rodzajem zastosowanego spoiwa (odpowiednio olej z krokosza, olej lniany, akryl, alkid, guma arabska).

Próbki czystych farb nanoszono pędzlem szczecinowym na typowe zagruntowane płótno lniane. Dodatkowo próbki farb nakładano na płytkę z pleksi w celu wyeliminowania wpływu podłoża na skład pierwiastkowy farby. Na podłoże nanoszono warstwy farb o dwóch różnych grubościach. Warstwa grubsza (ok. 2–4 mm) miała odzwierciedlić nanoszenie farby techniką *impasto*, natomiast warstwa cienka (ok. 1 mm) – techniką transparentną.

5. Wyniki i dyskusja

5.1. Interpretacja widm XRF zarejestrowanych dla farb malarskich

Przykładowe widmo XRF zarejestrowane dla kilku wybranych próbek farb przedstawiono na rysunku 1a, zaś fragment widma zawierający sygnały wyemitowane przez atomy pierwiastków kluczowych dla identyfikacji farb – na rysunku 1b. Zarejestrowane sygnały o relatywnie niewielkich intensywnościach świadczą o tym, że metoda XRF jest również przydatna w wykrywaniu pierwiastków o niewielkiej zawartości w próbce (tj. składników dodatkowych).

Do dokonania poprawnej analizy składu pierwiastkowego konieczna jest szczegółowa interpretacja zarejestrowanych sygnałów. Obok sygnałów promieniowania charakterystycznego emitowanego przez anality (pierwiastki wchodzące w skład próbki) na wykresach pojawiają się również sygnały związane z aparaturą (tzw. artefakty). Wśród nich można wyróżnić tak zwane piki Rayleigha, czyli sygnały wynikające z elastycznego rozpraszania energii promieniowania, które odzwierciedlają skład lampy rentgenowskiej (w przypadku zastosowanej aparatury – linie rodu: Rh-K_a o energii wynoszącej 20,216 keV, Rh-K_β = 22,724 keV, Rh-L_a = 2,697 keV i Rh-L_β = 2,834 keV). Na skutek oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z elektronami w atomach lampy rentgenowskiej dochodzi do rozpraszania ze stratą energii i pojawiają się tak zwane piki Comptona przy niższych energiach niż piki Rayleigha. Piki Comptona mają szerszy zakres i w zastosowanej aparaturze



Rysunek 1. Widma XRF zarejestrowane dla czterech farb akrylowych wyprodukowanych przez firmę Winsor & Newton z zaznaczonymi najważniejszymi sygnałami: a) farby z pigmentami żelazowymi, b) farby białe

są rejestrowane w obszarach o energii około 18,96 keV (pik związany z linią Rh-K_a) i 21,15 keV (pik związany z linią Rh-K_β). Ze względu na dużą intensywność wyżej wspomnianych pików analiza chloru (Cl) i palladu (Pd) jest znacznie ograniczona. Również badania kadmu (Cd) mogą być obarczone dużym błędem, w szczególności gdy pierwiastek ten występuje w niewielkiej ilości w próbce. Na wszystkie rejestrowane sygnały wpływa także tak zwane promieniowanie hamowania emitowane w wyniku straty energii kinetycznej elektronów w pobliżu jąder atomowych pierwiastka, z którego wykonana jest lampa rentgenowska.

W trakcie pomiarów pojawiają się również błędy związane z działaniem detektora wykonanego z krzemu (Si). Jeżeli w tym samym czasie do detektora dotrze dwa lub kilka fotonów, to mogą one zostać odczytane przez detektor jako jeden foton o energii równej sumie energii fotonów składowych. Takie błędne odczyty detektora objawiają się w postaci tak zwanych pików sumarycznych i są zazwyczaj związane z pierwiastkami o dużej zawartości w próbce. Ponieważ głównym składnikiem analizowanych farb żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym są tlenki żelaza, niemal w każdym widmie XRF zaobserwowano piki sumaryczne związane z żelazem (Fe):

$$\begin{split} & E_{sum1} \ (Fe) = 2 \times Fe{-}K_{\alpha} = 2 \times 6{,}40 \ keV = 12{,}8 \ keV \\ & E_{sum2} \ (Fe) = Fe{-}K_{\alpha} + Fe{-}K_{\beta} = 6{,}40 \ keV + 7{,}05 \ keV = 13{,}45 \ keV \\ & E_{sum3} \ (Fe) = 2 \times Fe{-}K_{\beta} = 2 \times 7{,}05 \ keV = 14{,}10 \ keV \end{split}$$

W przypadku kilku próbek ustalono, że głównym składnikiem jest również wapń (Ca), w związku z czym rejestrowany był pik sumaryczny: E_{sum} (Fe + Ca) = Ca- K_{a} + Fe- K_{a} = 3,69 keV + 6,40 keV = 10,1 keV. Analogiczny wpływ żelaza na powstawanie pików sumarycznych zaobserwowano w próbkach umbry naturalnej i palonej, w których głównymi składnikami są żelazo i mangan (Mn) (pik sumaryczny: E_{sum} (Fe + Mn) = Mn- K_{a} + Fe- K_{a} = 5,90 keV + 6,40 keV = 12,3 keV). W próbkach farb białych zarejestrowano z kolei następujące piki sumaryczne związane z tytanem (Ti):

$$\begin{split} & E_{sum1} \ (\text{Ti}) = 2 \times \text{Ti-K}_{\alpha} = 2 \times 4{,}51 \ \text{keV} = 9{,}02 \ \text{keV} \\ & E_{sum2} \ (\text{Ti}) = \text{Ti-K}_{\alpha} + \text{Ti-K}_{\beta} = 4{,}51 \ \text{keV} + 4{,}93 \ \text{keV} = 9{,}44 \ \text{keV} \end{split}$$

oraz z cynkiem (Zn):

$$\begin{split} & {\rm E}_{\rm sum1} \left({\rm Zn} \right) = 2 \times {\rm Zn-K}_{\alpha} = 2 \times 8,63 \; {\rm keV} = 17,26 \; {\rm keV} \\ & {\rm E}_{\rm sum2} \left({\rm Zn} \right) = {\rm Zn-K}_{\alpha} + {\rm Zn-K}_{\beta} = 8,63 \; {\rm keV} + 9,57 \; {\rm keV} = 18,13 \; {\rm keV} \\ & {\rm E}_{\rm sum3} \left({\rm Zn} \right) = 2 \times {\rm Zn-K}_{\beta} = 2 \times 9,57 \; {\rm keV} = 19,14 \; {\rm keV} \end{split}$$

Z działaniem detektora związane są ponadto tak zwane piki ucieczki wywołane absorpcją części promieniowania charakterystycznego pierwiastków próbki przez atomy krzemu (Si) z detektora. W wyniku absorpcji sygnał charakterystyczny dla danego pierwiastka pojawia się przy wartości pomniejszonej o wartość energii Si-K_a = 1,74 keV. Efekt ten jest szczególnie widoczny dla pierwiastków o dużej zawartości w próbce. Niestety pik ucieczki dla żelaza (E_{ucieczki} (Fe–Si) = Fe-K_a – Si-K_a = 6,40 keV – 1,74 keV = 4,66 keV) istotnie ogranicza identyfikację ważnego pierwiastka występującego w farbach – tytanu (Ti).

Podczas interpretacji widm XRF należy ponadto wziąć pod uwagę fakt, że każdy pierwiastek może wyemitować fotony o kilku różnych charakterystycznych dla niego długościach fali. W przypadku próbek o zróżnicowanym składzie i bogatej matrycy może dojść do koincydencji, czyli nałożenia się sygnałów pochodzących od różnych pierwiastków.

Interpretację wyników utrudniają ponadto wyżej wymienione artefakty. Konieczne jest zatem bardzo ostrożne wybieranie sygnałów charakterystycznych dla pierwiastków do obliczeń składu pierwiastkowego i weryfikacja obecności pierwiastka na podstawie co najmniej dwóch charakterystycznych długości fali.

5.2. Wpływ grubości warstw farby

Jak już wspomniano wcześniej, w trakcie analiz metodą XRF konieczne jest uwzględnianie grubości farb malarskich, ponieważ promienie X oddziałują nie tylko na powierzchnię, ale również i na głębsze warstwy. Rejestrowany sygnał dla cienkich warstw farb malarskich może więc obejmować zarówno warstwę farby, która stanowi przedmiot badań, jak i zaprawę malarską oraz podłoże. Na rysunku 2 przedstawiono widma XRF dla dwóch wybranych farb w zależności od grubości warstwy farby naniesionej na podłoże (zagruntowane płótno lniane i płytkę pleksi). W tabeli 1 zestawiono natomiast stosunki intensywności sygnałów podstawowych pierwiastków znajdujących się we wspomnianych próbkach farb.

Głównymi składnikami podłoża (zagruntowanego płótna lnianego) są wapń (Ca) oraz tytan (Ti), co jest związane z warstwą zaprawy malarskiej (rys. 2). Wyniki zatem wskazują na obecność kredy (węglanu wapnia) oraz bieli tytanowej (tlenku tytanu), co zgadza się ze wskazaniami producenta podłoża.





	Umbra naturalna firmy Winsor & Newton (spoiwo akrylowe)		Biel tytanowa Rembrandt firmy Talens (spoiwo olej z krokosza)	
	$Fe-K_{\beta}:Mn-K_{\alpha}$	$Fe-K_{\beta}: Ca-K_{\alpha}$	$Zn-K_{\alpha}:Ti-K_{\alpha}$	$Zn-K_{\alpha}:Zr-K_{\alpha}$
Gruba warstwa na pleksi	0,432	11,85	1,178	34,07
Gruba warstwa na płótnie	0,431	10,28	1,197	34,23
Cienka warstwa na płótnie	0,457	0,51	1,043	50,26

Tabela 1. Wpływ grubości warstw farby na stosunki intensywności sygnałów podstawowych pierwiastków w farbach: umbra naturalna firmy Winsor & Newton (spoiwo akrylowe) i biel tytanowa Rembrandt firmy Talens (spoiwo olej z krokosza)

Zaobserwowano niemal taki sam przebieg widm XRF dla grubych warstw farby naniesionych na płytkę z pleksi oraz na płótno (rys. 2), co świadczy o tym, że podłoże w zasadzie nie wpływa na pomiary składu pierwiastkowego grubych warstw farb metodą XRF. W takiej sytuacji promienie X są absorbowane jedynie przez farbę malarską i nie przenikają do podłoża. Potwierdzają to również stosunki intensywności sygnałów pierwiastków o największej zawartości w analizowanych farbach (tab. 1). Są one bowiem tożsame dla grubych warstw farby naniesionych na płytkę z pleksi oraz na płótno. Jedynie niewielkie różnice zaobserwowano w stosunkach intensywności sygnałów Fe-K_β : Ca-K_α dla umbry naturalnej. Jest to najprawdopodobniej związane z kontaminacją farby malarskiej wapniem z zaprawy malarskiej w trakcie nakładania farby pędzlem, co objawiło się zwiększoną ilością wapnia (Ca) w farbie.

Badania wykazały natomiast, że obecność podłoża istotnie wpływa na wyniki składu pierwiastkowego cienkich warstw farb. Zaobserwowano bowiem duże różnice zarówno w przebiegu widm XRF (rys. 2), jak i w stosunkach intensywności sygnałów dla poszczególnych pierwiastków (tab. 1) obliczonych dla cienkich warstw farby w porównaniu do warstw grubych. Największe różnice występują dla sygnałów związanych z tytanem (Ti) i wapniem (Ca), a więc głównych składników podłoża. Niemniej jednak wpływ podłoża na intensywność sygnałów pochodzących od pierwiastków nieobecnych w podłożu, jak na przykład żelazo (Fe) i mangan (Mn), jest w zasadzie zaniedbywalny (tab. 1). Świadczy to o tym, że w analizach porównawczych cienkich warstw farb należy pomijać sygnały emitowane przez pierwiastki występujące w dużej ilości w podłożu. Stanowi to istotne ograniczenie w analizach próbek farb białych metodą XRF, ponieważ ich głównymi składnikami są zarówno tytan (Ti), jak i wapń (Ca).

Nieuwzględnienie efektów podłoża w trakcie interpretacji wyników może doprowadzić do błędnych wniosków. Aby prawidłowo określić różnice w składzie pierwiastkowym próbek dowodowych i porównawczych farb malarskich, konieczne jest:

- prowadzenie pomiarów dla grubych warstw farb, dla których wpływ podłoża jest niewielki,
- albo nieuwzględnianie w analizach głównych pierwiastków podłoża, co jednakże wiąże się ze zmniejszeniem liczby badanych zmiennych, a tym samym i możliwości porównawczych.

5.3. Klasyfikacja i dyskryminacja farb z pigmentów żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym

Pomiary 42 próbek farb wykonanych z pigmentów żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym różniących się spoiwem oraz firmą producenta przeprowadzono dla grubych warstw farb naniesionych na płótno lniane. Ustalono, że we wszystkich próbkach głównym pierwiastkiem jest żelazo (Fe). Oprócz tego większość próbek farb umbry naturalnej i palonej zawiera również mangan (Mn) w dużej ilości. Ponadto w poszczególnych próbkach farb ujawniono: wapń (Ca), stront (Sr), tytan (Ti), arsen (As) oraz bar (Ba). Przeprowadzenie analizy quasi-ilościowej i porównanie próbek farb różniących się spoiwem było możliwe, ponieważ:

- spoiwa organiczne nie absorbują znacznie promieniowania X ze względu na to, że składają się głównie ze składników lekkich (węgla, wodoru, tlenu),
- w farbach nie występują pierwiastki ciężkie, które mogłyby powodować efekt reabsorbcji.

Na rysunku 3 przedstawiono fragment widma XRF w obszarze od 2,0 do 6,5 keV dla kilku wybranych próbek farb z pigmentów żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym. Zaobserwowano koincydencje sygnałów niektórych pierwiastków, które powodują istotne problemy w identyfikacji farb. W szcze-gólności koincydencja objęła pierwiastki wymienione w tabeli 2.

Nakładanie sygnałów ogranicza analizy ilościowe niektórych pierwiastków (tab. 2). Szczególne problemy pojawiają dla farb zawierających mangan (Mn), a więc dla umbry naturalnej lub palonej. W takich farbach w zasadzie nie jest możliwe oznaczenie między innymi chromu (Cr) występującego w niewielkiej ilości w próbce.

Ponieważ główny składnik badanych farb stanowi żelazo (Fe), analizy porównawcze przeprowadzono na podstawie stosunków intensywności sygnałów dla poszczególnych pierwiastków i żelaza (Fe). Niemniej jednak w farbach zawierających zarówno żelazo (Fe), jak i mangan (Mn) zaobserwowano nakładanie sygnału Mn-K_β na główny sygnał żelaza (Fe-K_α) (tab. 2, rys. 3). Konieczne było więc prowadzenie analiz na podstawie sygnału Fe-K_β.



Rysunek 3. Widma XRF zarejestrowane dla trzech farb akrylowych z pigmentów żelazowych wyprodukowanych przez firmę Winsor & Newton

Tabela 2. Koincydencje sygnałów w widmie XRF dla podstawowych pierwiastków
w analizowanych próbkach farb

Pierwiastek	Sygnał charakterystyczny	Sygnał nakładający się
Tytan (Ti)	$\text{Ti-K}_{a} = 4,51 \text{ keV}$	sygnał baru (Ba-L _a) = 4,56 keV pik ucieczki żelaza (Fe-K _a – Si-K _a) = 4,66 keV
	$Ti-K_{\beta} = 4,93 \text{ keV}$	sygnał wanadu (V-K _a) = 4,95 keV
Wanad (V)	$V-K_{\alpha} = 4,95 \text{ keV}$	sygnał tytanu (Ti-K _{β}) = 4,93 keV
	$V-K_{\beta} = 5,42 \text{ keV}$	sygnał chromu (Cr- K_{α}) = 5,41 keV
Chrom (Cr)	$Cr-K_{\alpha} = 5,41 \text{ keV}$	sygnał wanadu (V-K _{β}) = 5,42 keV
	$Cr-K_{\beta} = 5,94 \text{ keV}$	sygnał manganu (Mn-K _{α}) = 5,90 keV
Żelazo (Fe)	$\text{Fe-K}_{\alpha} = 6,40 \text{ keV}$	sygnał manganu (Mn-K _{β}) = 6,49 keV
	$\text{Fe-K}_{\beta} = 7,05 \text{ keV}$	sygnał kobaltu (Co-K _a) = 6,93 keV pik ucieczki cynku (Zn-K _a – Si-K _a) = 6,90 keV

Na rysunku 4 przedstawiono zależności dwóch wybranych stosunków intensywności sygnałów pierwiastków dla wszystkich zbadanych próbek farb wykonanych z pigmentów żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym z uwzględnieniem zastosowanego pigmentu i spoiwa. Badania wykazały, że skład pierwiastkowy poszczególnych farb jest tylko częściowo zgodny z tradycyjnymi recepturami farb malarskich i nazwami pigmentów²³.

Jedynie w 6 spośród 14 próbek farb umbry naturalnej i palonej ujawniono duże ilości żelaza (Fe) oraz manganu (Mn), co jest zgodne z tradycyjnym składem takich farb²⁴. W pozostałych próbkach wykryto mangan (Mn) jedynie w bardzo niewielkiej ilości, co świadczy o tym, że producenci zastosowali w zasadzie jako pigment jedynie tlenki żelaza. W ani jednej próbce farb sieny naturalnej i palonej nie wykryto dużych ilości manganu (Mn), co również nie jest zgodne z tradycyjnymi recepturami, ponieważ farby sieny powinny się składać z mieszaniny tlenków żelaza i tlenków manganu. Brak manganu w próbkach farb czerwieni żelazowej oraz ugru jest natomiast zgodny z tradycyjnymi recepturami. Powyższe wskazuje, że nazwy farb stosowane przez producentów zasadniczo odpowiadają zabarwieniu i nie do końca muszą być zgodne ze składem pigmentów, a tym samym i związków chemicznych występujących w farbach.



Rysunek 4. Różnice w zawartości podstawowych składników w farbach z pigmentami żelazowymi o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym (■ – umbra naturalna, ◆ – umbra palona, ▲ – siena naturalna, ▼ – siena palona, ● – czerwień żelazowa, ● – ugier; kolor czarny – farby olejne, kolor jasnoszary – farby akrylowe, kolor ciemnoszary – farby alkidowe, kolor biały – farby akwarelowe)

²³ J. Werner, Podstawy technologii malarstwa i grafiki, s. 18–30.

²⁴ Według Winnera rosyjska umbra zawiera: 7–14% tlenku manganu, 25–35% tlenku żelaza, 7–14% tlenku glinu, 20–33% tlenku krzemu, 4–8% węglanu wapnia i 10–17% wody; za: J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*, s. 172.

Wyniki wskazują, że poszczególne próbki farb różnią się istotnie zawartością żelaza (Fe), manganu (Mn), wapnia (Ca) i strontu (Sr). Rozbieżności występują również w odniesieniu do tytanu (Ti), baru (Ba) i arsenu (As). Świadczy to o dużych możliwościach dyskryminacyjnych farb już na podstawie głównego składu pierwiastkowego wyznaczanego metodą XRF. Jedynie kilka próbek charakteryzowało się podobnym składem pierwiastkowym. W celu zwiększenia pewności rozróżnienia takich próbek konieczne będzie zastosowanie metod umożliwiających analizy pierwiastków w ilościach śladowych, na przykład metody LA-ICP-MS²⁵.

Duże zmienności w składzie pierwiastkowym farb powodują jednak, że niemal niemożliwe jest przeprowadzenie klasyfikacji. Wyniki w zakresie głównych składników farb w zasadzie nie pozwalają na znalezienie istotnych korelacji ze względu na deklarowany rodzaj pigmentu, producenta czy typ spoiwa.

Duże rozbieżności w składzie pierwiastkowym zaobserwowano również dla farb umbry i sieny wytworzonych z użyciem tego samego spoiwa i przez poszczególnych producentów, a różniących się jedynie wersją farby (tj. farba naturalna lub palona). Mimo że umbra i siena palona są tradycyjnie wytwarzane przez wypalenie odpowiednio umbry i sieny naturalnej, to różnice w składzie pierwiastkowym wskazują, że producenci wykorzystują do ich produkcji minerały o całkowicie odmiennym pochodzeniu (tj. z różnych źródeł).

Nie ustalono również większych korelacji w składzie pierwiastkowym w zależności od zastosowanego s p o i wa. Świadczy to najprawdopodobniej o tym, że producenci wykorzystują minerały różnego pochodzenia do produkcji poszczególnych farb i ewentualnie uzupełniają ich skład o składniki pomocnicze w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji i barwy. Takie domieszki są zapewne dobierane indywidualnie dla każdej farby, a nie są związane z rodzajem spoiwa. Jedynie pewne ogólne tendencje zaobserwowano w stosunkach wapnia (Ca) do strontu (Sr) dla farb akrylowych i olejnych. W farbach akrylowych stosunek ten osiąga wyższe wartości w porównaniu do farb sporządzonych z użyciem innych spoiw. Dla większości farb olejnych obserwuje się z kolei obniżony stosunek wapnia (Ca) do strontu (Sr). Niemniej jednak pojawiają się wyjątki w takiej zależności, między innymi jedna z próbek farby olejnej z pigmentem ugru zawierała relatywnie dużo strontu.

Wyniki badań wskazują, że jedynie farby akwarelowe charakteryzują się podobnym składem pierwiastkowym i tworzą w miarę zwartą grupę farb. Ich rozróżnienie jest zatem ograniczone przy wykorzystaniu metody XRF. Wszystkie

²⁵ D. Wilk, Reduction and Prevention of Art Forgery by Criminal Law Measures and Forensic Methods [w:] International Multidisciplinary Scientific Conferences on Social Sciences and Arts SGEM 2014. Conference Proceedings, Political Sciences & Law – vol. 01, Sofia: SGEM, s. 737–744.

farby akwarelowe zawierają bar (Ba), który w zasadzie nie występuje w innych zbadanych próbkach, oraz relatywnie duże ilości tytanu (Ti). W żadnej farbie akwarelowej nie ujawniono obecności manganu (Mn). Ustalono natomiast, że żelazo (Fe) występuje w mniejszej ilości w porównaniu do farb, w których zastosowano inny rodzaj spoiwa.

5.4. Klasyfikacja i dyskryminacja farb białych

Badania składu pierwiastkowego farb o barwie białej przeprowadzono dla 12 próbek grubych warstw farb naniesionych na płótno lniane. Wyniki wskazują, że głównymi składnikami farb białych są tytan (Ti), cynk (Zn) oraz wapń (Ca). W niektórych próbkach ujawniono składniki dodatkowe: cyrkon (Zr), stront (Sr) oraz bar (Ba). Na rysunku 5 zestawiono zależności dwóch wybranych stosunków intensywności sygnałów pierwiastków dla wszystkich zbadanych próbek farb białych.

Wśród próbek farb białych można wyróżnić trzy grupy różniące się istotnie zawartością cynku (Zn) oraz tytanu (Ti) (rys. 5). Pierwszą grupę stanowią farby bieli cynkowej, które są niemal wyłącznie złożone z cynku (tlenku cynku). W ramach tej grupy poszczególne farby można rozróżnić na podstawie zawartości wapnia (Ca) lub cyrkonu (Zr).



Rysunek 5. Różnice w zawartości podstawowych składników w farbach białych (■ – farby z olejem z krokosza, ◆ – farby z olejem lnianym, ● – farby alkidowe, ▲ – farby akrylowe; kolor czarny – seria farb Rembrandt firmy Talens, kolor szary – seria farb Van Gogh firmy Talens; kolor biały – seria farb Artists firmy Winsor & Newton)

Drugą i trzecią grupę tworzą farby bieli tytanowej. Próbki farb w grupie "biel tytanowa I" składają się niemal wyłącznie z tytanu (tlenku tytanu). Grupę tę tworzą farby wyprodukowane przez jednego z producentów, co wskazuje na istotne różnice w podejściu do produkcji farb bieli tytanowej przez poszczególne firm. Farby w grupie "biel tytanowa II" zostały wytworzone przez drugiego producenta. W ich składzie znajdują się zarówno tytan (Ti), jak i cynk (Zn), co świadczy o tym, że farby te są w rzeczywistości mieszaninami bieli tytanowej i bieli cynkowej. Farby w ramach grupy "biel tytanowa II" są relatywnie podobne, biorąc pod uwagę poszczególne stosunki intensywności sygnałów pierwiastków (tj. tworzą zwartą grupę, biorąc pod uwagę ww. stosunki).

Wyniki badań wskazują na pewne różnice w składzie pierwiastkowym poszczególnych farb białych różniących się jedynie spoiwem (rys. 5). W szczególności dotyczy to farb bieli cynkowej. Niemniej jednak trzeba zauważyć, że niektóre farby bieli tytanowej z tej samej serii danego producenta mają bardzo podobny skład. Zaobserwowano bowiem, że farby bieli tytanowej sporządzone z oleju lnianego i oleju z krokosza (odpowiednio seria Rembrandt i Van Gogh firmy Talens) charakteryzują się podobnymi stosunkami cynku (Zn) do tytanu (Ti) oraz wapnia (Ca) do cyrkonu (Zr). Farby wykonane z oleju lnianego wykazują jedynie nieco wyższą zawartość wapnia (Ca), co powoduje zwiększenie stosunku wapnia (Ca) do cyrkonu (Zr) w porównaniu do farb z oleju z krokosza. W grupie farb olejnych podobną zależność obserwuje się również dla farb serii Van Gogh w odniesieniu do farb serii Rembrandt firmy Talens.

Białe farby akrylowe charakteryzują się z kolei mniejszymi stosunkami wapnia (Ca) do cyrkonu (Zr), co wynika ze znacznie mniejszych ilości cyrkonu (Zr) w tych farbach w porównaniu do farb olejnych. Może być to związane z koniecznością zastosowania tego pierwiastka w produkcji żywic akrylowych.

Najmniejsze różnice w składzie pierwiastkowym zaobserwowano dla akrylowych farb bieli tytanowej firmy Talens. Próbki farb serii Rembrandt i Van Gogh są niemal takie same, biorąc pod uwagę zarówno składniki główne, jak i dodatkowe. Do wyżej wymienionych serii farb producent dodał w podobnej ilości bar (Ba). Pierwiastka tego nie wykryto w pozostałych próbkach farb białych. Rozróżnienie wspomnianych próbek farb akrylowych jest w zasadzie niemożliwe przy użyciu metody XRF. Dyskryminacja próbek może zostać przeprowadzona jedynie na podstawie pierwiastków występujących w ilościach śladowych. W tym zakresie konieczne będzie zatem skorzystanie z bardziej czułych metod fizykochemicznych (np. metody LA-ICP-MS).

6. Wnioski

Przeprowadzone badania metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) wykazały, że współcześnie produkowane farby wykonane z pigmentów żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym oraz farby białe różnią się na tyle istotnie głównym składem pierwiastkowym, że możliwa jest ich dyskryminacja. Jedynie w kilku przypadkach farby te charakteryzują się podobnym składem pierwiastkowym, co utrudnia ich rozróżnianie. Pewne ograniczenia w dyskryminacji farb występują również dla niektórych próbek farb białych, które różnią się tylko rodzajem zastosowanego oleju jako spoiwa (olej z krokosza lub olej lniany). W takich przypadkach pewność dyskryminacji może być zwiększona poprzez uzupełnienie informacji o pierwiastkach występujących w ilościach śladowych. Takie dane nie są dostępne w drodze pomiarów metodą XRF, ale mogą być uzyskane badaniami metodą LA-ICP-MS. Zwiększenie informacji o ilości pierwiastków śladowych metodą LA-ICP-MS z pewnością ograniczy również poziom błędów I i II rodzaju.

Klasyfikacja farb żelazowych o zabarwieniu żółto-czerwono-brązowym jest znacznie bardziej utrudniona, co wiąże się z dużym zróżnicowaniem technik produkcyjnych i źródeł pigmentów. Wśród farb białych można z kolei wyróżnić trzy grupy farb: bieli cynkowej, bieli tytanowej uzupełnionej bielą cynkową oraz bieli tytanowej bez dodatków. Warto dodać, że dane na temat pierwiastków śladowych mogą pozwolić na klasyfikację pod kątem pochodzenia (producenta) lub użytego spoiwa.

Wyniki badań uzyskane relatywnie prostą metodą badawczą utwierdzają również w przekonaniu, że współczesne metody fizykochemiczne są efektywne w dyskryminacji farb malarskich i mogą dostarczyć ważnych dowodów w sprawach dotyczących fałszerstw dzieł sztuki. Niezmiernie istotna wydaje się więc zmiana w podejściu do metodyki badań, których przedmiotem są ocena autentyczności dzieł sztuki i uznanie badań fizykochemicznych za rutynowe i niezbędne.