

Howell G.M. Edwards\*

## Raman spectroscopic analysis of art and archaeological artefacts of relevance to the preservation of cultural heritage: the illumination of ancient mysteries

## Spektroskopowa analiza ramanowska obiektów archeologicznych istotnych dla ochrony dziedzictwa kulturowego: oświecenie starożytnych tajemnic

### 1. Introduction

The degradation of materials exposed to the environment or in a burial context can affect the observed Raman bands in predictable and recognisable ways, which can assist in the interpretation of the deteriorative processes through characteristic or key spectral biomarkers. The degradation processes by which archaeological materials undergo chemical and physical changes are diverse and include desiccation, absorption of chemical species from the soil, waterlogging of artefacts, radiation damage through excessive insolation exposure, bacterial attack and oxidative fission at unsaturated chemical sites. Raman spectra can provide a potentially unique source of data on the historical environmental conditions to which artwork or specimens have been subjected and can give archaeologists, restoration specialists and scientific conservators a new perspective on excavated artefacts and materials as well as the preservation of the monuments and art works that are being subjected to deterioration through human and environmental intervention. This is particularly important for archaeological biomaterials because of their relative fragility and sensitivity to chemical, biological and environmental deterioration [1].

The application of chemical analysis to archaeological specimens can be traced back to the late 18th and early 19th Century; in 1815, Sir Humphry Davy read a paper entitled “*Some Experiments*

### 1. Wstęp

Degradacja materiałów narażonych na wpływy środowiskowe lub zakopanych może mieć przewidywalny i rozpoznawalny wpływ na pasma w widmie ramanowskim, co jest pomocne w interpretacji procesów uszkodzeń za pomocą charakterystycznych lub kluczowych biomarkerów. Procesy degradacji, w których materiały archeologiczne podlegają zmianom chemicznym i fizycznym, są różnicowane. Do tych procesów należą: odwadnianie, absorpcja substancji chemicznych z podłoża, nasiąkanie obiektów, uszkodzenia wskutek nadmiernego narażenia na promieniowanie słoneczne, atak bakterii i procesy utleniające. Spektroskopia ramanowska może stanowić niezastąpione źródło danych o historycznych warunkach środowiskowych, jakim podlegały dzieła sztuki i obiekty archeologiczne. Daje ona archeologom, specjalistom od restauracji i naukowcom-konserwatorom nowe spojrzenie na wydobyte obiekty i materiały oraz na ochronę zabytków i dzieł sztuki, które niszczą z przyczyn środowiskowych lub z powodu działań człowieka. To szczególnie ważne w przypadku biomateriałów archeologicznych z powodu ich względnej delikatności i wrażliwości na zniszczenia chemiczne, biologiczne i środowiskowe [1].

Analizę chemiczną stosowano do obiektów archeologicznych już pod koniec XVIII i na początku XIX w.; w 1815 r. Sir Humphry Davy odczytał Towarzystwu Królewskiemu artykuł zatytułowany „*Experimentsy i uwagi na temat kolorów stosowanych w ma-*

and Observations on the Colours used in Painting by the Ancients” to the Royal Society and thereby probably laid claim to the first publication [2] in this field. Davy’s analytical work comprised an extensive study of the pigments on wall-paintings excavated at Pompeii and palaces in Rome using classical chemical methods. In his paper, Davy refers to previously unpublished analytical studies made by savants and communicated verbally to him, and tantalisingly refers to his minimal sampling of these precious archaeological specimens which were in the care of his friend, Canova. Hence, the recognition that destructive sampling for the provision of analytical chemical information, although undesirable, was fundamentally necessary. For example, the classic chemical analytical work of Eccles and Rackham [3] on porcelains in museums required the destruction of whole items for the gravimetric determination of ceramic body compositions.

The renaissance in chemical analysis applied to archaeological and historical specimens in the last decade has hence focused on non-destructive microsampling spectroscopic techniques [4,5]. Combinations of several analytical techniques, which now frequently include Raman spectroscopy or microspectroscopy, are now being advocated for the scientific provenancing of artefacts; the spectroscopic data are interpreted with reference to compositions of minerals, dyes and pigments which were known to have been used in recipes at the time of creation of the artwork. This *forensic* application for spectroscopic data analysis is now accepted as a rigorous exercise for Raman spectroscopy and art provenancing [1]. The close relationship between Raman spectroscopic applications in art history, archaeology and forensic science is illustrated in fig. 1.

The major features of Raman spectroscopy in its application to the analysis of art historical and archaeological works can be summarised as follows:

- *Microsampling*; requiring only pg or ng of material at the focal volume of a laser beam.
- *Nondestructive analysis*; no sample pretreatment of a chemical or mechanical nature is necessary i.e. no surface grinding, polishing or deposition of coatings.
- *In situ applications*; using remote sensing probes, particularly for inaccessible or very large objects.
- *Organic and inorganic compositions*; of qualitative and possibly quantitative nature – simultaneously acquired from the same specimens and over a much extended wavenumber range than is normally achievable using infrared instruments.
- *Early warning*; the identification of areas of potential interest for further analytical study relat-

larstwie starożytnym”, przedstawiając tym samym pierwszą zapewne publikację [2] w tej dziedzinie. Praca analityczna Davy’ego składała się z rozległego studium pigmentów z malowideł ściennych wykopanych w Pompejach i pałacach rzymskich, opartego na klasycznych metodach chemicznych. W swoim artykule Davy odnosił się do wcześniejszych niepublikowanych badań, o których ich autorzy mu opowiedzieli oraz skromnie wspominał o swoich minimalnych próbkach tych cennych materiałów archeologicznych, które były pod opieką jego przyjaciela o nazwisku Canova. Destrukcyjne próbkowanie okazało się niezbędne jako metoda uzyskania informacji chemicznych do analizy, choć jest niepożądane. Na przykład do powstania klasycznej pracy z dziedziny analizy chemicznej napisanej przez Ecclesa i Rackhama [3] i poświęconej porcelanie w muzeach konieczne było zniszczenie całych przedmiotów w celu ustalenia za pomocą grawimetrii składu ceramiki.

Dlatego właśnie renesans stosowania analizy chemicznej w badaniach archeologicznych i historycznych, widoczny w ostatniej dekadzie, koncentrował się na spektroskopowych technikach niedestrukcyjnego mikropróbkowania [4,5]. Połączenia różnych technik analitycznych, wśród których często pojawia się obecnie spektroskopia lub mikro-spektroskopia ramanowska, są obecnie szeroko polecane do naukowej oceny pochodzenia przedmiotów; dane spektroskopowe są interpretowane w odniesieniu do składu minerałów, barwników i pigmentów, o których wiadomo, że były używane w recepturach z czasów powstania danego dzieła sztuki. To *detektywistyczne* zastosowanie analizy danych spektroskopowych jest obecnie uznawane za sformalizowane postępowania w spektroskopii ramanowskiej i ocenie pochodzenia przedmiotów [1]. Bliskie powiązania zastosowań spektroskopii ramanowskiej w historii sztuki, archeologii i kryminalistyce są przedstawione na rys. 1.

Główne cechy spektroskopii ramanowskiej ważne dla jej stosowania w analizie w historii sztuki i archeologii można podsumować tak:

- *Mikropróbkowanie*; potrzeba tylko pg lub ng materiału o objętości ogniskowego promienia laserowego;
- *Niedestrukcyjna analiza*; nie jest potrzebne żadne chemiczne ani mechaniczne preparowanie materiału, np. mielenie, polerowanie lub ściąganie powłok.
- *Aplikacja na miejscu*; za pomocą zdalnych sond sensorycznych, szczególnie w przypadku obiektów niedostępnych lub bardzo dużych.
- *Skład organiczny i nieorganiczny*; analiza jakościowa, możliwa jest również ilościowa – wykonywane jednocześnie na tych samych prób-

ing to serious decay scenarios which as yet are not visible.

- *Deterioration and degradation studies*; this is of critical importance for the preservation of art and cultural heritage of monuments and of the art works painted on them.

Some examples of a range of archaeological and art historical materials which illustrate the application of Raman spectroscopy to the identification, sourcing and biodeterioration of speci-

kach i w o wiele szerszym zakresie niż jest osiągalne dla zwykłych narzędzi na podczerveniu.

- *Wczesne ostrzeżenie*; identyfikacja obszarów, które mogą być istotne w dalszych badaniach analitycznych nad poważnymi scenariuszami zniszczeń, które na razie nie są widoczne.
- *Badania nad uszkodzeniami i niszczeniem*; jest to kluczowe zagadnienie dla ochrony zabytków sztuki i dziedzictwa kulturalnego oraz namalowanych na nich obrazów.

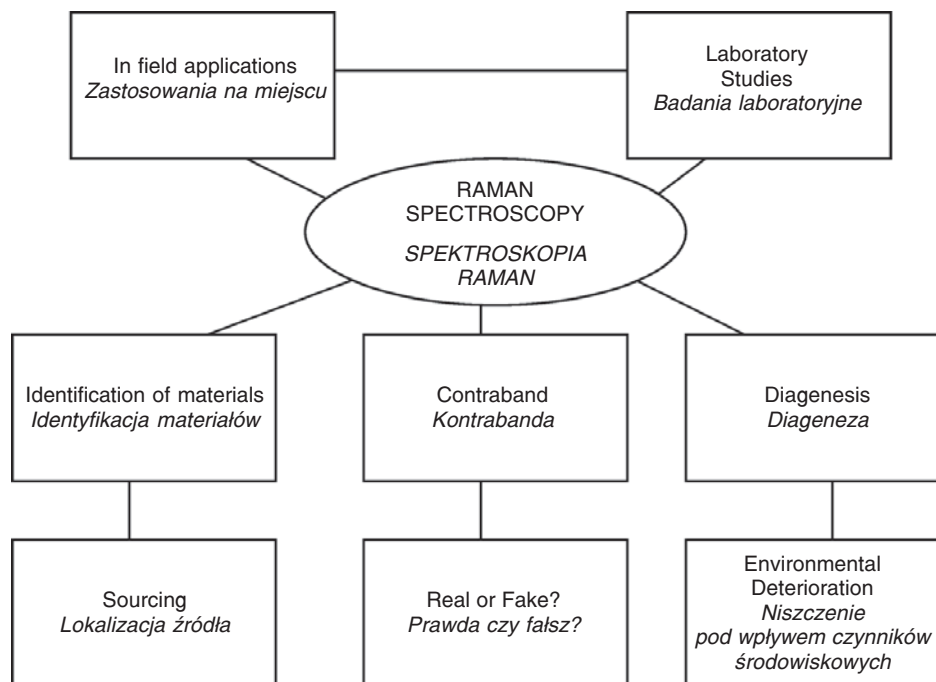


Fig. 1. The close relationship between Raman spectroscopic applications in art history, archaeology, heritage conservation and forensic science  
 Rys. 1. Bliskie relacje między zastosowaniami spektroskopii ramanowskiej w historii sztuki, archeologii, konserwacji dziedzictwa i kryminalistyce

mens in museum collections, in archaeological excavations, in heritage conservation and in the environment will include a selection of the following case studies:

- Rock art spanning some 25,000 years of human prehistoric habitation from the Altamira Cave complex, through to the meso-American Pecos culture dating from 9000 years BC.
- Roman villa wall-paintings from the north of Spain (Castille y Leon, 1<sup>st</sup> Century AD) to the early invasion of Britain and the Boudiccan Revolt at Verulamium of 60 AD.
- Egyptian Dynastic painted sarcophagi from the 18<sup>th</sup> Dynasty (1400 BC) to the Graeco-Roman period (300 BC).
- Mediaeval wall-paintings from English and Spanish churches (1175-1350 AD) in Winchester Cathedral, Sahagun, Basconcillos del Tozo; illustrating the hierarchical use of pigments and their adulteration.

Wśród szeregu obiektów z zakresu archeologii i historii sztuki, których badania ilustrują zastosowanie spektroskopii Ramana do identyfikacji, oceny źródeł i niszczenia biologicznego próbek z kolekcji muzealnych oraz w wykopaliskach archeologicznych i konserwacji dziedzictwa można wymienić następujące przypadki:

- Malarstwo naskalne znane już około 25,000 lat temu, kiedy prehistoryczni ludzie zamieszkivali kompleks jaskiń Altamira aż po środkowoamerykańską kulturę Pecos z okresu 9000 lat p.n.e.
- Rzymskie malowidła ściennie w willach na północy Hiszpanii (Castille y Leon, I w. n.e.) aż do wczesnej inwazji na Brytanię i buntu Boudiccaną w Verulamium w 60 r. n.e.
- Malowane sarkofagi egipskich władców z XVIII dynastii (1400 r. p.n.e.) aż po okres grecko-rzymski (300 r. p.n.e.).
- Średniowieczne malowidła ściennie w kościołach Anglii i Hiszpanii (1175-1350 r. n. e.) w kate-

- Biodegraded frescoes at the Palazzo Farnese, Italy, dating from 1550 AD.
- The restoration of an important Renaissance ceiling fresco which was badly damaged by modern weaponry in the Spanish Civil War in 1936.
- Archaeological excavations of skeletal remains from burial sites during urban developments.
- Sourcing of biomaterials for the attribution of fragmented artefacts and selection of modern substitutes for sympathetic restoration; the *HMS Victory* Trafalgar sail project.
- drze Winchester, Sahagun, Basconcillos del Tozo; które ilustrują hierarchię stosowania pigmentów i ich podróbki.
- Biodegradacja fresków w Palazzo Farnese we Włoszech, pochodzących z 1550 r. n.e.
- Restauracja ważnych renesansowych fresków sufitowych, które zostały zniszczone przez nowoczesną broń w czasie hiszpańskiej wojny domowej w 1936 r.
- Archeologiczne wykopaliska pozostałości szkieletołów z miejsc pochówku w osadach.
- Ocena źródeł biomateriałów w celu przyporządkowania artefaktów, które uległy rozpadowi oraz wyboru nowoczesnych substytutów umożliwiających kompatybilną restaurację: projekt renowacji żagla *HMS Victory* z czasów bitwy Trafalgarskiej.

## 2. Experimental

Specimens were obtained from museum collections and archaeological sites as indicated. They were analysed non-destructively and returned after the Raman spectra were recorded using two instruments:

*1064 nm excitation* with a Nd<sup>3+</sup>/YAG laser, a Bruker IFS 66/FRA 106 instrument and Ramanscope attachment. Wavenumber range 3500-100 cm<sup>-1</sup>; spectral resolution 4 cm<sup>-1</sup>. Spectral footprint, 8-10 μm with 100x lens objective.

*785 nm excitation* with a diode laser, Renishaw "In Via" microscope system. Wavenumber range 3400-100 cm<sup>-1</sup>; spectral resolution 2 cm<sup>-1</sup>. Spectral footprint, 2 μm with 100x lens objective.

Multiple scans were collected for each system to improve signal-to-noise ratios; generally, this required some 2000-4000 scans at 1064 nm (total time ~ 30-75 minutes.) and 20 scans at 785 nm (total time ~ 10 minutes).

For the biomaterials and deteriorated specimens studied in this work, the accessibility of Raman spectra recorded at shorter wavelength was normally prevented by fluorescence emission which swamped the weaker Raman spectra which made the longer wavelength recording of the spectra critically important.

## 3. Results and Discussion

In these applications, in addition to the identification of the pigments and materials used in the art works it was possible to provide novel information about the sourcing of raw materials of use in art historical research. The characteristic bi-

## 2. Eksperymenty

Próbki do badań uzyskano ze wskazanych kolekcji muzealnych i miejsc wykopalisk. Następnie zostały one poddane nie-destrukcyjnej analizie i zwrócone po zarejestrowaniu widm ramanowskich za pomocą dwóch spektrofotometrów:

*Z linią wzbudzającą 1064 nm* lasera Nd<sup>3+</sup>/YAG, instrument Bruker IFS 66/FRA 106 z przystawką Ramanscope. Zakres liczb falowych wynosił 3500-100 cm<sup>-1</sup>; rozdzielczość spektralna 4 cm<sup>-1</sup>, rozdzielczość przestrzenna 8-10 μm z obiektywem 100x.

*Z linią wzbudzającą 785 nm* lasera diodowego, Z system mikroskopowym Renishaw "In Via". Zakres liczb falowych wynosił 3400-100 cm<sup>-1</sup>; rozdzielczość spektralna 2 cm<sup>-1</sup>, rozdzielczość przestrzenna 2 μm z obiektywem 100x.

Widma za pomocą każdego systemu rejestrowane były z dużą liczbą skanów, żeby poprawić współczynnik sygnału do hałasu; wymagało to łącznie około 2000-4000 skanów przy 1064 nm (całkowity czas ~ 30-75 minut) oraz 20 skanów przy 785 nm (całkowity czas ~ 10 minut).

W przypadku badanych biomateriałów i próbek zdegradowanych, fluorescencja występująca w widmach ramanowskich rejestrowanych z zastosowaniem niższej długości fali uniemożliwiała detekcję słabszych pasm w widmie ramanowskim, przez co zastosowanie większej długości fal do rejestracji widm stało się kluczowe.

## 3. Wyniki i dyskusja

W badaniach obiektów historycznych możliwe było nie tylko identyfikowanie pigmentów i materiałów używanych w dziele sztuki, ale także uzyskanie nowatorskich informacji o źródłach zastosowanych surowców. Charakterystyczne biologiczne „podpisy”

osignatures of lichens and cyanobacterial colonisation found in the Raman spectra of biodeteriorated wall paintings and their substrates is an excellent early warning device for conservators of painted murals on which a particular directed conservation strategy can be formulated. The discovery of unusual pigments on stone statuary is another example of this application, such as *mosaic gold* on a polychrome statue of Santa Ana and *lazurite* in a Romano-Spanish wall-painting. In a restoration project with the Portsmouth Historic Dockyard to celebrate the bicentenary of the Battle of Trafalgar in 1805, the restoration of the only surviving sail from the battle, the foretop-sail of *HMS Victory*, was accomplished successfully using Raman spectroscopic interrogation of artificially aged linen samples from simulated marine stressed environments.

*Mummified tissue*: Raman spectroscopy has provided some important novel information on the characterisation of degraded biodeteriorated tissue from archaeological environments. The height of mummification in Ancient Egypt occurred in the Middle Kingdom; the mummy of Nekht-Ankh (12<sup>th</sup> Dynasty; ca 2000 BC) has been analysed – this mummy, from the “Tomb of the Two Brothers” excavated by Flinders Petrie in 1906, is now in the Manchester Museum. The mummy is of significance for analytical science as it was the first to be subjected to a scientific unwrapping, by Margaret Murray in the University of Manchester in 1906. The skin of the mummy is shown from Raman spectroscopy to be in a variable state of preservation [1,6] – spectral stackplots show that in some specimens the skin is well preserved as evidenced by the clearly defined amide I and associated modes of skin proteins, whereas in others the degradation of the proteins is shown by the broad, diffuse spectra. It is interesting that in the region where residual bands of the mummification chemicals still remain, *viz* those of sodium sulfate from the natron used, the skin protein bands indicate a very badly preserved skin structure. Specimens of textiles from the mummy wrappings have also been analysed and information about their deterioration obtained from the Raman spectra.

Hair provides another example of the use of Raman spectroscopy for assessment of biodeterioration; hair consists of keratinous proteins and can survive for considerable times in adverse burial conditions. The hair from a waterlogged skeletal burial (fig. 2) from the late 18th Century shows evidence of broad protein bands and significant deterioration, despite its apparent survival when all other soft tissue had been degraded [7]. The pres-

porostów i kolonii cyjanobakterii wykryte w widmach ramanowskich zniszczonych malowideł ściennych i ich podkładów stanowią doskonały system wczesnego ostrzegania dla konserwatorów malowideł ściennych, dzięki którym możliwe jest zaplanowanie specyficznej strategii konserwacji. Odkrycie nietypowych pigmentów w rzeźbach kamiennych to kolejny przypadek tego zastosowania, np. *złoto mozaikowe* w polichromowanej statui św. Anny i *lazuryt* w rzymsko-hiszpańskim malowidle ściennym. W projekcie restauracji historycznych doków w Portsmouth Historic Dockyard jako uczczenia dwusetnej rocznicy bitwy Trafalgarskiej z 1805 r.: restauracji ostatniego zachowanego żagla z bitwy, żagla fokmarsu *HMS Victory*, sukces był możliwy dzięki zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej do zbadania sztucznie postarzonych próbek płótna w symulowanych warunkach obciążeń na morzu.

*Zmumifikowana tkanka*: spektroskopia ramanowska była źródłem cennych i nowych informacji na temat cech zdegradowanych i biologicznie uszkodzonych tkanek z terenów badań archeologicznych. Szczyt okresu mumifikowania w starożytnym Egipcie przypadł na czasy Środkowego Królestwa. Zbadana mumia Nekht-Ankha (XII Dynastia; około 2000 r. p. n. e.) – pochodząca z „Grobowca Dwóch Braci”, odkopanego przez Flindersa Petrie w 1906 r. – znajduje się obecnie w muzeum w Manchesterze. Mumia jest ciekawa jako przedmiot analizy, ponieważ była pierwszą, którą poddano naukowemu procesowi rozwijania: dokonała tego Margaret Murray na Uniwersytecie w Manchesterze w 1906 r. Spektroskopia ramanowska pokazała, że stan zachowania skóry mumii jest zróżnicowany [1,6] – widma dowodzą, że w niektórych próbkach skóra jest dobrze zachowana, co widać przez obecność wyraźnych pasm odpowiadających obecności amidów I i białek występujących w skórze, natomiast w innych miejscach degradacja białek jest widoczna, o czym świadczą szerokie pasma w widmach. Ciekawe jest, że obszarze gdzie obecne są resztki chemikali mumifikujących, np. siarczaniu sodu z użytego natrytu, pasma przypisane do białek obecnych w skórze wskazują na bardzo źle zachowaną strukturę skóry. Zbadano także za pomocą spektroskopii ramanowskiej próbki materiałów, którymi owinięta była mumia i uzyskano informacje na temat ich degradacji.

Włosy to kolejny przykład zastosowania spektroskopii ramanowskiej do oceny biodegradacji: włosy zawierają białka keratyny i mogą przetrwać długo mimo niekorzystnych warunków pochówku. Widmo ramanowskie włosów z kośćca pochowanego w podmokłym miejscu (rys. 2), pochodzących z końca XVIII w. wykazuje obecność szerokich pasm białek i zaawansowaną degradację, pomimo iż pozornie przetrwały

ence of a spectral signature for basic lead carbonate in the hair specimen from the skeletal remains shown in fig. 3 indicate its association with a lead coffin found elsewhere on site. In comparison, the hair specimen belonging to engineer Robert Stephenson, who died in 1859, shows an excellent state of preservation as it had been kept in an archive (fig. 4). The difference in the spectra is significant and the presence of sharper protein features in the 19th Century specimen is striking; perhaps, the most significant spectral feature possessed by Stephenson's hair, however, is that of the  $\nu$  (S-S) stretching mode near  $500\text{ cm}^{-1}$  which has disappeared from the archaeological specimen. Other features in the Raman spectrum of Stephenson's hair are ascribed to proprietary additives and cosmetics in use at that time.

one najdłużej, po degradacji innych tkanek miękkich [7]. Obecność zasadowego węglanu ołowiu w próbce włosów ze szczątków potwierdzona jest obecnością charakterystycznych pasm w zamieszczonym poniżej na rys.3 widmie ramanowskim, dowodzi związku z ołowianą trumną znaną z innego miejsca wykopalisk. Dla porównania, próbka włosów inżyniera Roberta Stephensona, który zmarł w 1859 r., jest doskonale zachowana, ponieważ przechowywana była w archiwum (rys. 4). Różnica w widmach jest znaczna, uderzająca jest także obecność wyraźnych pasm białek w próbce z XIX w.; najbardziej charakterystyczną cechą spektralną widoczną we włosach Stephensona jest jednak fakt, że występowanie drgania rozciągającego  $\nu$  (S-S) się przy ok.  $500\text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy w próbce archeologicznej właściwie zaniknęło. Inne cechy widma ramanowskiego włosów Stephensona przypisano dodatkom i kosmetykom używanym w jego czasach.

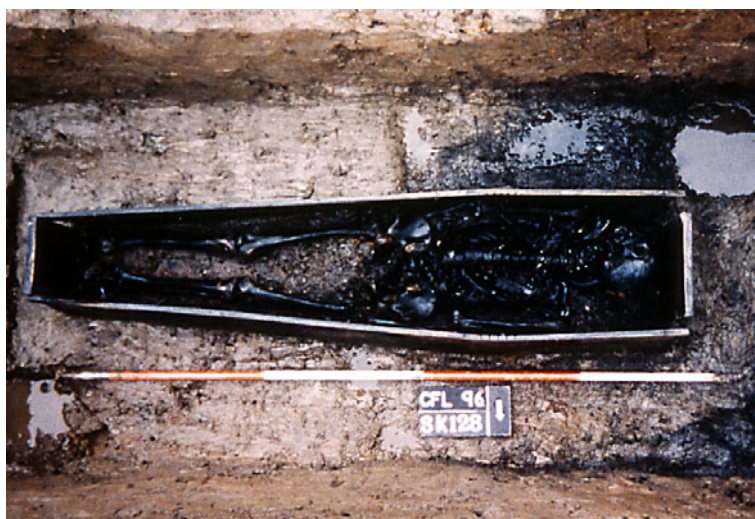


Fig. 2. 18<sup>th</sup> Century burial, found in extension to Newcastle Infirmary  
Rys. 2. XVIII-wieczny pochówek, odkryty w pobliżu infirmerii w Newcastle

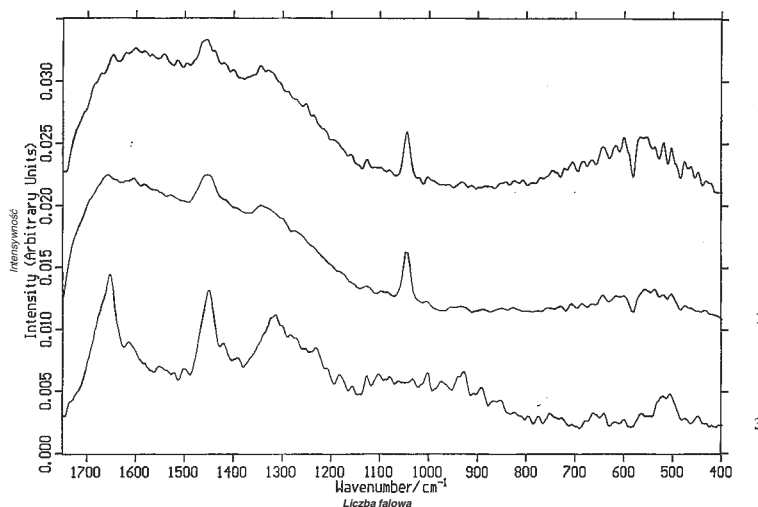


Fig. 3. Raman spectra of archaeological hair specimens 1 & 2 = showing a band at ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$  characteristic of basic lead carbonate and 3 = modern contemporary hair specimen

Rys. 3. Widma ramanowskie archeologicznych próbek włosów: 1 i 2 = widoczne charakterystyczne pasmo zasadowego węglanu ołowiu ok.  $1050\text{ cm}^{-1}$  oraz 3 = współczesna próbka włosów

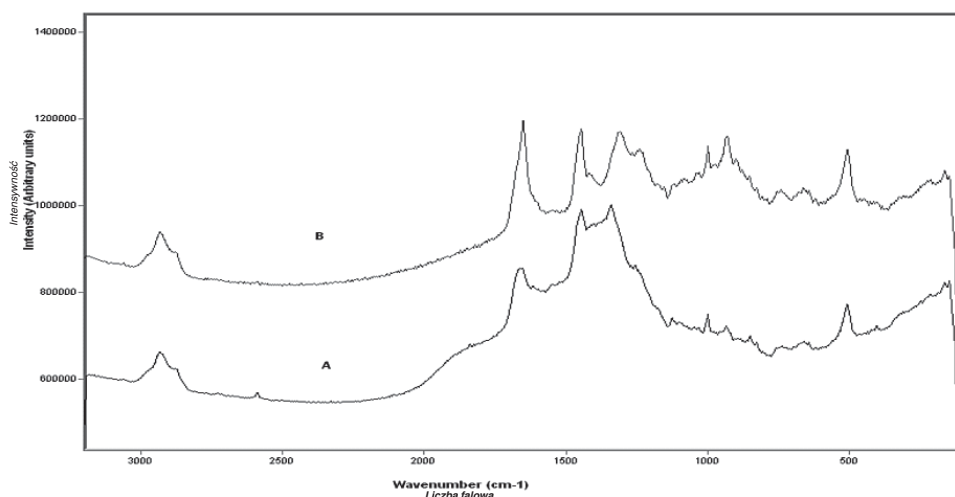


Fig. 4. Robert Stephenson's Hair A: Modern grey hair, B: Robert Stephenson's grey hair  
 Rys. 4. Włosy Roberta Stephensona A: Współczesne siwe włosy, B: Siwe włosy Roberta Stephensona



Fig. 5. Eye-bead from an Egyptian 18<sup>th</sup> Dynasty cat's head  
 Rys. 5. Koralek-oko z mumii głowy kota z czasów egipskiej XVIII Dynastii

A unique specimen of an eye-bead from an Egyptian 18<sup>th</sup> Dynasty cat mummy (fig. 5) was believed to be either amber or brown glass; it was neither, as the Raman spectrum shows – the eye-bead spectrum is characteristic of keratin and is closely matched with that of a claw or horn, which suggested the possibility of a hitherto unrecognised funerary practice was perhaps being operated [8].

The *Mary Rose* (fig. 6) flagship of King Henry VIII's navy, was sunk in the English Church in 1545 with the loss of 345 lives in an engagement with a French naval force. Excavation of the wreck has revealed much information about Tudor life. The surgeon-barber's medicine chest contained several sealed ceramic jars and wooden containers for inorganic and organic molecules used for medicinal potions and for the treatment of wounds. Raman analysis of several of these correspond with known texts of *materia medica* of the 16<sup>th</sup> Century and can be attributed to aromatic resins such as frankincense and myrrh. Inorganic materials found include gypsum, carbon, sulfur and haematite.

Wyjątkową próbkę – paciorka umieszczonego w oczodole mumii kota z czasów egipskiej XVIII Dynastii (rys. 5) uznawano za wykonaną z bursztynu lub brązowego szkła; nie było tak, czego dowodzi spektroskopia ramanowska – widmo próbki jest charakterystyczne dla keratyny i ściśle pasuje do szponu lub rogu, co wskazuje być może na zastosowanie nieznaną dotąd praktyki pogrzebowej [8].

Okręt flagowy marynarki króla Henryka VIII *Mary Rose* (rys. 6) zatonął w miejscowości English Church w 1545 r., tracąc 345 zabitych w walce z siłami morskimi Francji. Wydobycie wraku przyniosło wiele informacji o życiu w epoce Tudorów. Skrzynia medyczna chirurga i fryzjera zawierała kilka zapieczętowanych słoików ceramicznych i drewnianych pojemników na substancje organiczne i nieorganiczne stosowane do dawkowania i leczenia ran. Analiza ramanowska kilku z nich pozwala na przypisanie ich aromatycznym żywicom, takim jak żywica oliibanowa i mirra co odpowiada medykamentom opisanym w tekstach o *materia medica* z XVI w. Wśród znalezionych materiałów nieorganicznych były: gips, węgiel, siarka i hematyt.

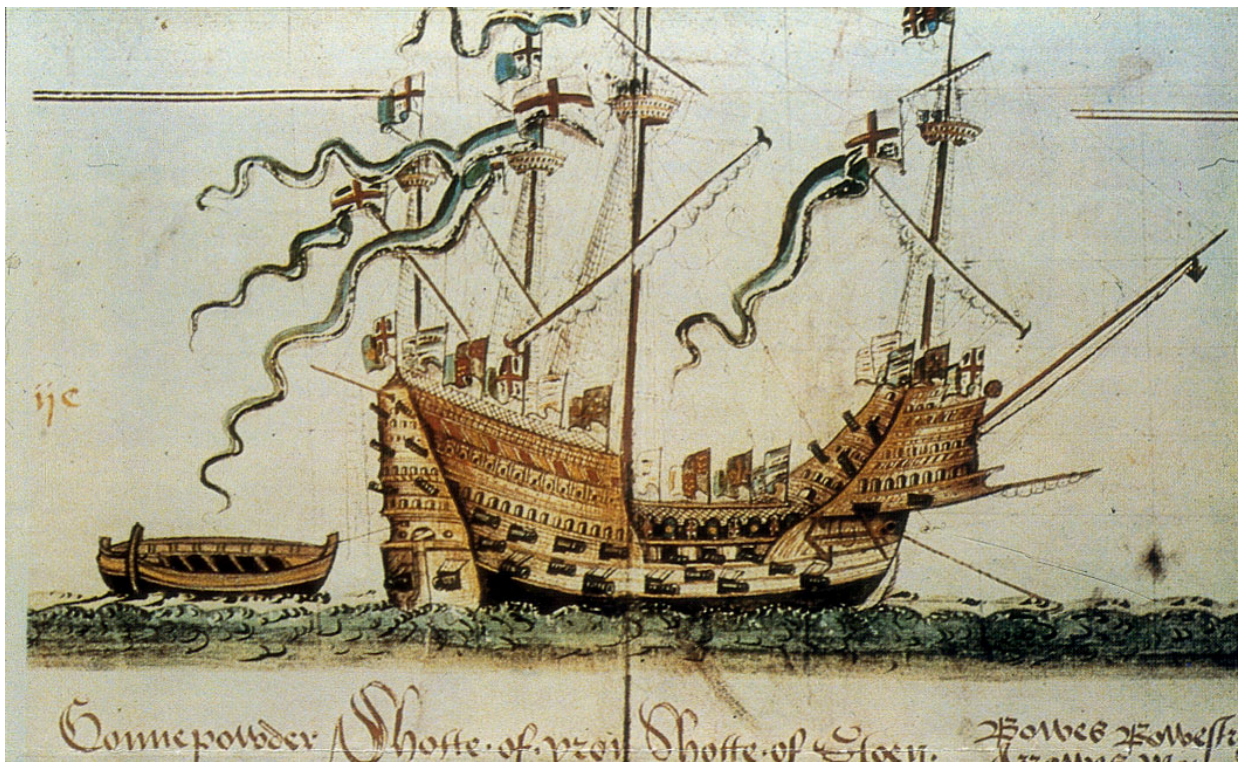


Fig. 6. The Mary Rose, flagship of King Henry VIII, sunk in a battle with the French, 1545.  
Rys. 6. „Mary Rose”, okręt flagowy Henryka VIII zatopiony w bitwie z Francuzami w 1545 r.

### Wall-paintings/frescoes

The damage caused by lichen hyphal penetration of mediaeval and Renaissance artwork can be illustrated by the wall paintings in ancient churches in Spain – where damage to the 14th Century artwork has been attributed to lichen colonisation, despite high concentrations of lead, antimony and mercury in the mineral pigments of the wall-paintings. Lichens have successfully invaded the artwork and caused problems for archaeologists responsible for their preservation. Although the integrity of the substrate has been compromised it is clear that Raman spectroscopic analysis have identified areas most “at risk” from the biosignatures of lichen chemicals present – hence the analyses represent an *early warning* method for conservators. An interesting point relates to the hierarchical use of expensive pigments in mediaeval artwork; at Basconillos del Tozo, *cinnabar* was used for Christ and *lapis lazuli* for the Virgin Mary whereas St. Peter was painted in *minium*.

In the Palazzo Farnese, a 16th Century palace at Caprarola some 60 miles North of Rome, the frescoes painted in 1560 by Zuccari are very significantly damaged by the invasion of aggressive lichen colonies of *Dirina massiliensis* forma *sorediata*, an organism which can produce up to 50% of its biomass as hydrated calcium oxalate. With some 80% of the paintings covered by lichen, Ra-

### Malowidła ściennie/freski

Szkody, jakie dziełom sztuki z epoki średniowiecza i renesansu wyrządzają strzępki porostów, można omówić na przykładzie malowideł ściennych ze starożytnych kościołów w Hiszpanii, gdzie zniszczenie dzieł w XIV w. przypisano kolonii porostów, pomimo dużego stężenia ołowiu, antymonu i rtęci w pigmentach mineralnych w malowidłach. Porosty zajęły dzieła sztuki, stanowiąc problem dla archeologów zajmujących się konserwacją. Pomimo zagrożenia integralności podkładu, jasne jest, że spektroskopia ramanowska umożliwiła identyfikację obszarów najbardziej zagrożonych na podstawie śladów obecnych tam substancji z porostów – dlatego analizy te mogą stanowić metodę wczesnego ostrzegania dla konserwatorów. Istotna kwestia to hierarchiczne stosowanie kosztownych pigmentów w średniowieczu; w Basconillos del Tozo, zastosowano cynober w obrazie Chrystusa i *lazuryt* w wizerunku Matki Bożej, natomiast św. Piotra namalowano *minią*.

W Palazzo Farnese, XVI-wiecznym pałacu w Caprarola, około 60 mil na północ od Rzymu znajdowały się freski namalowane w 1560 r. przez Zuccariego, które były wyraźnie uszkodzone wskutek rozrostu agresywnych kolonii porostów z grupy *Dirina massiliensis* forma *sorediata*. Organizm ten może wytworzyć nawet 50% swojej biomasy w formie uwodnionego szczawianu wapnia. Około 80% ma-



man analyses have indicated that approximately 1 kg of calcite substrate per sq. metre has been converted into fragile calcium oxalate, so destroying the platform on which the artwork is based. Raman analytical studies on cored samples have also shown that lichen hyphae are present up to 10 mm inside the basal calcite – hence, the mere removal of surface growths for restorative procedures will not cure the problem.

#### 4. Conclusions

The use of analytical Raman spectroscopic techniques for the non-destructive characterisation of a range of archaeological artefacts has provided some novel information for art historians and suggested the use of ancient technologies for the production and treatment of materials and skeletal remains. The advantages of the molecular spectroscopic identification of minerals, resins and additives proves to be a powerful addition to analysts working at the interfaces of art history, museum science, chemistry and biology. In particular, curators and archaeological conservators are alerted to the need for directed conservation of specimens and artworks at risk from environmental damage in the preservation of cultural heritage from the identification of key spectral biomarkers ascribed to hyphal penetration of wall paintings at risk from stressed environmental changes.

#### 5. Acknowledgements

Manchester Museum, National Museum of Scotland, National Maritime Museum, Greenwich, The London Museum, Maritime Museums of Merseyside, Liverpool, Humberside Museum, Metropolitan Museum of Art, New York, Museum of Archaeology and Ethnography, Sao Paulo, Textile Conservation Centre, Winchester, National Museum of Denmark, Copenhagen, The Queensland Museum, Brisbane.

lowideł było pokrytych porostami, zaś analiza ramanowska wykazała, że ok. 1 kg podłoża z kalcytu na m<sup>2</sup> zmieniło się w wrażliwy szczawian wapnia, przez co zniszczeniu uległa platforma, na której opierało się dzieło sztuki. Badania wydrążonych próbek spektroskopią ramanowska wykazały, że strzępki porostów sięgały do 10 mm w głąb podłoża z kalcytu – co dowodzi, że usunięcie porostów z powierzchni w ramach restauracji malowideł nie rozwiąże w pełni problemu.

#### 4. Wnioski

Zastosowanie technik spektroskopii ramanowskiej dla niedestrukcyjnej charakterystyki bardzo wielu różnych obiektów archeologicznych przyniosło wiele nowych informacji dla historyków sztuki, pozwalając na ocenę starożytnych technologii produkcji i ochrony materiałów i szczątków. Okazuje się, że zalety molekularnej identyfikacji spektroskopowej minerałów, żywic i dodatków są doskonałym dodatkowym narzędziem dla analityków pracujących na granicy historii sztuki, muzealnictwa, chemii i biologii. Zwłaszcza kuratorzy i konserwatorzy obiektów archeologicznych są zainteresowani problemem specyficznej ich konserwacji i dzieł sztuki zagrożonych przez czynniki środowiskowe w celu ochrony dziedzictwa kulturowego, a w tej kwestii pomocna może być identyfikacja kluczowych biomarków spektralnych przypisanych obecności strzępków w zagrożonych malowidłach.

#### 5. Podziękowania

Muzeum w Manchesterze, Narodowe Muzeum Szkocji, Narodowe Muzeum Morskie, Greenwich, Muzeum Londyńskie, Muzeum Morskie Merseyside w Liverpoolu, Muzeum Humberside, Metropolitan Museum of Art w Nowym Jorku, Muzeum Archeologii i Etnografii w Sao Paulo, Centrum Konserwacji Tkanin w Winchester, Narodowe Muzeum Duńskie w Kopenhadze, Muzeum Queensland w Brisbane.

#### References • Literatura

- [1] Edwards H.G.M., Chalmers J.M. eds. *Raman Spectroscopy in Art History and Archaeology*, Royal Society of Chemistry, London 2005.
- [2] Davy H., *Some experiments and observations on the colours used in paintings by the Ancients*. Phil. Trans. Roy. Soc. London 1815, 105: 97-114.
- [3] Eccles H., Rackham, B., *Analysed Specimens of English Porcelain*, V & A Museum, London 1922.
- [4] Edwards, H.G.M., *Artworks Studied using IR and Raman spectroscopy*, In: *Encyclopaedia of Spectroscopy and Spectrometry*, eds. Lindon J.C., Tranter G. E., Holmes J. L., Academic Press, London 1999, pp. 2-17.

- [5] Ciliberto E., Spoto G. eds. *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, Chemical Analysis Series*, 155, J. Wiley and Sons, Chichester, 2005.
- [6] Petersen S, Faurskov Nielson O., Christensen D. H., Edwards H. G. M., Farwell D. W., David A. R., Lambert P., Gniadecka M, Hart Hansen J. P., Wulf H. C., *NIR FT Raman spectroscopy of skin samples from the Tomb of the Two Brothers, Khnum Nakht and Nekht Ankh, XII<sup>th</sup> Dynasty Egyptian Mummies*. *J. Raman. Spectroscopy* 34: 375-379, 2003.
- [7] Edwards H. G. M., Wilson A. S., Farwell D. W., Janaway R.C., *FT Raman spectroscopy: evaluation as a non-destructive technique for studying the degradation of human hair from archaeological and forensic environments*. *J. Raman. Spectroscopy* 30: 378-383, 1999.
- [8] Edwards H. G. M., Farwell D. W., Heron C. P., Croft H., David A. R., *Cat's eyes in a new light: FT Raman spectroscopic and GCMS study of Egyptian mummies*. *J. Raman. Spectroscopy* 30: 139-146, 1999.

---

\* Division of Chemical and Forensic Sciences, School of Life Sciences, University of Bradford, UK.  
Wydział Nauk Chemicznych i Sądowych, Szkoła Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Bradford, Wielka Brytania.

---

## Abstract

This paper reviews the contributions of Raman spectroscopy to the non-destructive characterisation of biological materials, including the sourcing of resins and the identification of biodegradation of art and archaeological artefacts. The advantages of Raman spectroscopy for non-destructive analysis are well-appreciated. However, the ability to record molecular information about organic and inorganic species present in a heterogeneous specimen at the same time, the insensitivity of the Raman scattering process to water and hydroxyl groups which removes the necessity for sample desiccation, and the ease of illumination for samples of very small and very large sizes and unusual shapes are also apparent. Several examples are used to illustrate the application of Raman spectroscopic techniques to the characterisation of biomaterials and for the preservation of cultural heritage through case studies in the following areas: wall-paintings and rock art, human and animal tissues and skeletal remains, fabrics, resins and ivories.

## Streszczenie

W artykule omówiono przydatność spektroskopii ramanowskiej dla niedestrukcyjnej charakterystyki materiałów biologicznych, np. badanie źródeł żywic i identyfikacja biodegradacji dzieł sztuki i obiektów archeologicznych. Zalety spektroskopii ramanowskiej w niedestrukcyjnej analizie są powszechnie uznawane. Jednakże badania dowodzą także możliwości uzyskiwania informacji molekularnych o formach organicznych i nieorganicznych obecnych równocześnie w heterogenicznych próbkach, na braku wpływu wody i grupy hydroksylowej na rozproszenia ramanowskiego co likwiduje konieczność osuszania próbek oraz łatwość analizowania próbek o bardzo małych lub bardzo dużych rozmiarach albo nietypowych kształtach. W artykule przedstawiono kilka przykładów zastosowania spektroskopii ramanowskiej do charakterystyki biomateriałów i ochrony dziedzictwa kulturalnego. Studia przypadków dotyczyły następujących obszarów: malowidła ścienne i naskalne, tkanki ludzkie i zwierzęce oraz szczątki kości, tkaniny, żywice i kość słoniowa.