

Jan Marczak\*  
Andrzej Koss\*\*

## Fizyka we współczesnych badaniach i konserwacji dzieł sztuki

## Physics in modern investigations and conservation of works of art

### 1. Wstęp

Od początków ludzkości, najpierw przez poznanie, a następnie przez świadome poznawanie i rozwijanie wiedzy, nauki zawsze towarzyszyły sztuce. Działy nauki takie, jak chemia, fizyka czy matematyka, w mniejszym lub większym stopniu, mniej lub bardziej świadomie, związane były i są do dnia dzisiejszego ze sztuką stworzoną i tworzoną. O ile przed kilkoma tysiącami lat była to wiedza znana nielicznym, o czym dowiadujemy się dziś z równie niewielu przekazów, to od średnio-wieczna chemia, fizyka a zwłaszcza optyka towarzyszą sztuce. Wiedza w wielu przypadkach traktowana była jako wiedza tajemna, znana tylko nielicznym artystom.

Zachowanie dziedzictwa kulturowego dla przyszłych pokoleń jest jednym z najważniejszych obowiązków i zadań każdego społeczeństwa. Jest to zadanie wymagające ścisłej, interdyscyplinarnej współpracy między konserwatorami, archeologami, historykami sztuki, kuratorami muzeów z jednej strony a chemikami, fizykami i architektami uczestniczącymi w tym wyjątkowo interesującym obszarze zagadnień. Szczególnie ważne dla zrozumienia dziedzictwa kultury są badania naukowe, a bardzo istotny jest wkład nauk fizycznych i chemicznych w odkrywaniu bogatej informacji zawartej w dziełach. Współcześnie dla celów diagnostycznych dzieł sztuki opracowano wiele specjalistycznych nieniszczących metod badawczych

### 1. Introduction

Since the beginnings of the mankind, first by cognition, and then by conscious learning and developing knowledge, science has been accompanying fine arts. Such branches of science as chemistry, physics or mathematics, more or less consciously, to smaller or bigger extent, have been connected with the art as created in the past and being created contemporarily. In contrary to the fact that in the past, thousands years ago, knowledge was the privilege of the few, which we can today find out from equally scarce lore, chemistry, physics and especially optics have been accompanying the art since Middle Ages. Knowledge in many cases was treated as something secret, well-known only to few artists.

Preservation of the cultural heritage for the future generations is one of the most important duties and tasks for every society. This task requires close interdisciplinary co-operation between conservators, archaeologists, the historians of the art, the museum curators from the one side and chemists, physicists and architects participating in this exceptionally interesting area of questions from the other side. Particularly important for understanding the cultural heritage are scientific investigations, and the input of physical and chemical sciences is absolutely essential in uncovering vast information enclosed in the works of art. Many specialistic non-destructive investigative methods have been worked out nowadays on the basis of laser techniques for the purpose of

w oparciu o technikę laserową. Głównym celem nieniszczących analiz fizyko-chemicznych jest identyfikacja warstw wierzchnich dzieł sztuki oraz określenie stanu ich zachowania i struktury. Z kolei głównym celem procesu oczyszczania jest jak najmniejsza ingerencja w materię zabytkową – podłoże. Zastosowanie techniki laserowej i optoelektroniki daje możliwość nieniszczących analiz i pełnej kontroli procesu przy usuwaniu nawarstwień obcych z powierzchni dzieł sztuki [1-6]. Selektywne i precyzyjne działania wiązki światła stanowi podstawową zaletę bezinwazyjnego działania na nawarstwienia mniej lub bardziej przylegającego do powierzchni dzieła [7]. W artykule przedstawiono i omówiono obszary zastosowań laserów w konserwacji, ze szczególnym uwzględnieniem nieniszczących fizyko-chemicznych i strukturalnych metod analizy dzieł sztuki, a także zalety i wady wykorzystania impulsowego promieniowania laserowego w renowacji (w usuwaniu warstw wierzchnich: brudu, zanieczyszczeń atmosferycznych, przemalówek, itp. nawarstwień). Omówiono je na podstawie doświadczeń zdobytych w okresie prawie dziesięciu lat i oczyszczeniu kilkudziesięciu bezcennych obiektów w kraju jak i za granicą [6,8].

## **2. Obszary zastosowań techniki laserowej w konserwacji**

### **2.1. Nieniszczące fizyko-chemiczne i strukturalne metody analizy dzieł sztuki**

Do analiz fizyko-chemicznych i strukturalnych dzieł sztuki i obiektów zabytkowych opracowano wiele specjalistycznych metod badawczych wykorzystujących technikę laserową. Najbardziej popularne stały się metody spektroskopowe z uwagi na ich wysoką czułość, elastyczność i metodologię postępowania – Tabela 1. Metody te oparte są na oddziaływaniu z materią (substancją zabytkową) różnego rodzaju promieniowania laserowego (różne długości fal, gęstości energii) [9-11].

Najważniejszą zaletą tych metod jest fakt, iż są one całkowicie nieniszczące lub mikro niszczące (LIBS). Analizy mogą być realizowane *in situ* oraz *on line* i nie wymagają pobierania próbek z obiektów.

#### **Analiza współczynnika odbicia – rozproszenia i absorpcji światła od nawarstwienia**

Jednym z nielicznych parametrów fizycznych za pomocą którego jesteśmy w stanie opisać właściwość nawarstwienia, jest uśredniony współczynnik

diagnostics of works of art. The main objective of non-destructive physical-chemical analyses is identification of surface layers of works of art and assessment of the condition of their preservation and their structure. In turn, the main aim of the process of cleaning is as little as possible interference in the antique matter – the substrate. Application of laser techniques and optoelectronics gives the possibility of non-destructive analyses and full control of the process when removing accumulated foreign layers from the surface of the works of art [1-6]. Selective and precise operation of the light beam makes the principal advantage of non-invasive acting on the layers of accumulations more or less closely adhered to the surface of the work of art [7]. In the paper the areas of application of lasers in preservation have been presented and discussed, with special regard to the non-destructive physical-chemical and structural methods of analysis of the works of art, and also advantages and disadvantages of utilization of the impulse laser radiation for the renovation (removing top layers, dirt, atmospheric contamination, over-painted pieces, and other similar accumulations). They have been discussed on the basis of experience acquired in the period of almost ten years by having cleaned dozens priceless objects both in the country and abroad [6,8].

## **2. Areas of application of laser technique in conservation**

### **2.1. The non-destructive physical-chemical and structural methods of analysis of works of art**

For the purposes of the physical-chemical and structural analyses of works of art and antique objects there have been worked out many specialistic investigative methods using laser techniques. The spectroscopic methods became most popular due to their high sensitivity, flexibility and the methodology of proceeding – Tab. 1. These methods are based on the interaction various kinds of laser radiation (various lengths of waves, energy density) with the matter (antique substance) [9-11].

The most important advantage of these methods is the fact that they are entirely non-destructive or micro-destructive (LIBS). Analyses can be realized *in situ* and *on-line* and they do not require taking samples from the objects.

#### **Analysis of the coefficient of reflection – dispersion and absorption of light from the accumulation**

One of few physical parameters to help us describe the properties of the accumulation is the averaged coefficient of reflection-dispersion of white

Tab. 1. Laser w nieniszczącej analizie i restauracji dzieł sztuki i obiektów zabytkowych  
*Laser in the non-destructive analysis and renovation of the works of art and antique objects*

ANALIZA I DIAGNOSTYKA ANALYSIS AND DIAGNOSTICS	RESTAURACJA RENOVATION
<p><b>BUDOWA OBIEKTU</b> <i>BUILDING OF THE OBJECT</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Skład chemiczny – analiza warstw wierzchnich:</b> <i>Chemical analysis of top layers:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Odbicie/Rozpraszanie <i>Reflection / Dissipation</i></li> <li>– Absorpcja/Transmisja <i>Absorption / Transmission</i></li> <li>– Laserowo indukowana fluorescencja (LIF) <i>Laser Induced Fluorescence (LIF)</i></li> <li>– Laserowo indukowana spektroskopia emisyjna (LIBS) <i>Laser Induced breakdown spectroscopy (LIBS)</i></li> <li>– Spektroskopia Ramana <i>Raman's spectroscopy</i></li> </ul> </li> <li>• <b>Struktura fizyczna (np. lokalizacja defektów)</b> <i>Physical structure (e.g. location of faults)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Wielo-spektralne obrazowanie <i>Multi-spectral imaging</i></li> <li>– Interferometria, interferometria plamkowa <i>Interferometry, spot interferometry</i></li> <li>– Holografia, interferometria holograficzna <i>Holography, holographic interferometry</i></li> <li>– Wibrometria <i>Vibrometry</i></li> <li>– Termografia <i>Thermography</i></li> <li>– Tomografia laserowa (OCT) <i>Laser scanning (OCT)</i></li> </ul> </li> </ul> <p><b>MORFOLOGIA OBIEKTU</b> <i>MORPHOLOGY OF THE OBJECT</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Skanowanie 3D – metodą czasu przelotu (Time of Flight) <i>3D Scanning – by the method of time-of-flight</i></li> <li>– Skanowanie triangulacyjne <i>Triangulation scanning</i></li> <li>– Profilometria powierzchni <i>Profilometry of the surface</i></li> <li>– Skaterometr laserowy <i>Laser Scatterometer</i></li> <li>– Tomografia laserowa (OCT) <i>Laser scanning (OCT)</i></li> </ul>	<p><b>OCZYSZCZANIE</b> <i>CLEANING</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ablacja laserowa – usuwanie: <i>Laser ablation – removing:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nawarstwień z kamienia <i>accumulations from stone</i></li> <li>– werniksu z malowideł <i>varnish from paintings</i></li> <li>– zabrudzeń powierzchniowych <i>superficial stains from fabric</i></li> <li>– z tkaniny, papieru i pergaminu <i>paper and parchment</i></li> <li>– tlenków z metali <i>oxides from metals</i></li> <li>– i innych warstw wierzchnich <i>other top layers</i></li> </ul> </li> <li>• Efekty towarzyszące procesowi ablacji: <i>Effects concurrent with the ablation process:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>– formowanie plazmy <i>plasma molding</i></li> <li>– detonacja optyczna <i>optical detonation</i></li> <li>– naprężenia wewnętrzne <i>internal strains</i></li> <li>– chropowatość powierzchni <i>surface roughness</i></li> </ul> </li> <li>• Oddziaływanie termiczne: <i>Thermal influence:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nagrzewanie <i>warming</i></li> <li>– topienie <i>melting</i></li> <li>– spawanie <i>welding</i></li> <li>– zgrzewanie <i>spot-welding</i></li> </ul> </li> </ul>

odbicia-rozproszenia światła białego lub laserowego od powierzchni badanego obiektu. Do tego celu zwykle używa się kolorymetru lub spektrofotometru. Stosując spektrofotometr otrzymamy zależność współczynnika odbicia dla danej długości fali. Ta analiza służy głównie do „dopasowania” długości fali promieniowania laserowego do współczynnika pochłaniania nawarstwienia, przed przystąpieniem do jego usuwania za pomocą promieniowania laserowego [8,12].

#### Laserowo indukowana fluorescencja (LIF)

Istnieje wiele schematów eksperymentalnych w celu przeprowadzania analizy widma fluorescencji badanej próbki lub warstw malarskich indukowanej laserem. Widmo fluorescencji wzbudzone laserem dostarcza informacji o pigmentach, warstwach ma-

light or laser beam from the surface of the studied object. Usually this is done with the use of chromometer or spectrophotometer. Applying a spectrophotometer we will obtain the dependence of the coefficient of reflection for a given wave length. This analysis serves mainly for ‘adjustment’ the length of wave of the laser radiation to the accumulation’s coefficient of absorption, before attempting to removing thereof, using the laser radiation [8,12].

#### Laser induced fluorescence (LIF)

There are many experimental patterns applied in order to carry out the laser induced analysis of fluorescence spectrum of the studied sample or painters’ layers. The fluorescence spectrum excited by laser beam provides information about pigments,

larskich i rodzajach werniksów. Informację uzyskaną z widma fluorescencji wykorzystuje się do identyfikacji pigmentów i ich mieszanin, aby rozróżnić liczne rodzaje użytych farb, stare i świeże werniksy. LIF jest nieniszczącą techniką stosowaną *in situ* i jest w stanie diagnozować zarówno organiczne i nieorganiczne rodzaje materiałów wykazujące fluorescencję pod wpływem oświetlenia promieniowaniem wzbudzającym w zakresie UV i VIS.

#### **Laserowo indukowana spektroskopia emisyjna (LIBS)**

Technika ta służy do identyfikacji pigmentów (atomów) zarówno w modelowych próbkach, jak i w warstwach malarskich [9-11]. Charakteryzuje się wysoką czułością i selektywnością i może być przeprowadzana *in situ*. W tej analizie minimalna ilość badanego materiału ulega zniszczeniu w procesie atomizacji (w wyniku zogniskowania impulsowej wiązki lasera dużej mocy na powierzchni próbki), stąd technika ta nazywana jest jako mikro destrukcyjna). Wpływ na powierzchnię dzieła sztuki jest praktycznie niewidzialny gołym okiem. Szczególnie obiecującym aspektem tej techniki jest możliwość prowadzenia analiz w przekroju poprzecznym – stratygrafia (w głąb np., warstw malarskich).

#### **Laserowa spektroskopia Ramana**

Ta technika wykorzystuje zjawisko Ramana dostarczając ważnych informacji dotyczącej identyfikacji pigmentów (molekuł) na manuskryptach, warstwach malarskich, szklistych wyrobach garncarskich, fajansach i innych dziełach sztuki [13]. Taka informacja analityczna prowadzi do znajdowania ważnych cech artystycznych dotyczących typów np. pigmentów użytych przez artystę w pewnym okresie, technologii wytwarzania pigmentów i wyjaśnienia wpływu środowiska naturalnego na pigmenty. Cząsteczka pobudzona promieniowaniem laserowym emituje charakterystyczne dla danej molekule promieniowanie. Na tej podstawie następuje jej identyfikacja nawet w bardziej złożonych substancjach. Laserowa spektroskopia Ramana jest techniką nieniszczącą. Może być przeprowadzana *in situ*, charakteryzuje się bardzo dużą czułością, selektywnością i bardzo dużą rozdzielczością przestrzenną jeśli użyta jest łącznie z mikroskopem.

#### **Holografia i interferometria holograficzna**

Metoda sporządzania i wykorzystywania zapisu o amplitudzie i fazie promieniowania spójnego pochodzącego (odbitego) od badanego obiektu. Holografia to inny sposób rejestracji i odtwarzania obrazu z wykorzystaniem światła koherentnego odbitego od przedmiotu. W holografii optycznej w proce-

painters' layers and kinds of varnishes. The information acquired from the fluorescence spectrum is used for identification of pigments and their mixtures to distinguish numerous types of used paints, old and fresh varnishes. LIF is a non-destructive technique applied *in situ* and it can diagnose both organic and inorganic kinds of materials showing fluorescence under the influence of lighting with the radiation exciting in the UV and VIS range.

#### **Laser Induced emission spectroscopy (LIBS)**

This technique serves for the identification of pigments (atoms) both in model samples and in painters' layers [9-11]. It features high sensitivity and selectivity and can be carried out *in situ*. In this analysis only minimum quantity of the studied material undergoes destruction in the process of atomization (as the result of focusing impulse laser beam of large power on the surface of the sample), therefore this technique is called micro-destructive. The influence on the surface of the work of art is practically invisible with the naked eye. The possibility to carry out analyses in the transverse section – stratigraphy (in-depth e.g., painters' layers) is a particularly promising aspect of this technique.

#### **Raman's laser spectroscopy**

This technique uses the Raman's effect to provide important information relating identification of pigments (molecules) on manuscripts, painters' layers, glassy pottery articles, faience and different works of art [13]. Such analytic information leads to finding important artistic features relating to e.g. the types of pigments used by the artist in certain period, the technology of production of pigments and explanation of the influence of the natural environment on pigments. A molecule excited by the laser beam emits radiation, characteristic for the given molecule. On this basis it can be identified even in more complex substances. Raman's laser spectroscopy is a non-destructive technique. It can be carried out *in situ*, it features very high sensitivity, selectivity and very high spatial resolution if it is used together with a microscope.

#### **Holography and holographic interferometry**

The method of making and using the record of the amplitude and the phase of the coherent radiation coming (reflected) from the studied object. Holography is a different way of registration and reproduction of an image with utilization of coherent light reflected from the object. In the optical holography in the process of recording the information the beam of coherent radiation (e.g. from a laser) reflected

się zapisywania informacji wiązka promieniowania spójnego (np. z lasera) odbita od badanego obiektu interferuje z wiązką odniesienia w płaszczyźnie detektora np., płyty fotograficznej. Uzyskany hologram zawiera zakodowaną w postaci obrazu interferencyjną informację o wyglądzie holografowanego przedmiotu. W interferometrze holograficznym nierówna powierzchnia obiektu rozprasza światło w różnych kierunkach, z których każdy można wykorzystać do trójwymiarowego podglądu. Powstały hologram – obraz w pełnym polu pozwala na całkowitą jakościową i ilościową ocenę testowanego obiektu i jednoczesną detekcję defektów z bezpośrednim wskazaniem miejsca i wymiarów. Proces jest wyjątkowo wygodny przy badaniach bezcennych obiektów muzealnych wizualizując naprężenia zewnętrzne i obnażając obszary ukrytych wad obiektów. Interferometria holograficzna stała się popularną, nieinwazyjną i bezkontaktową techniką detekcji odspojień i pęknięć pod powierzchnią różnych złożonych obiektów, charakteryzując się wysoką czułością dla przemieszczeń leżących w płaszczyźnie i poza nią. Rozwój przenośnego oprzyrządowania umożliwia w ostatnim okresie stosowanie tej techniki poza laboratorium.

#### **Laserowa wibrometria dopplerowska**

Laserowa wibrometria dopplerowska jest nieniszczącą techniką badawczą wykorzystującą pomiar drgań powierzchni obiektu, aby stwierdzić istnienie ukrytych defektów, a w szczególności luk i odspojień. Standardowy laserowy wibrometr Dopplera jest bezkontaktowym przetwornikiem prędkości, który mierzy przesunięcie częstotliwości Dopplera w wiązce laserowej rozproszonej od drgającego – poruszającego się obiektu (warstwy) w układzie interferometru. Odspojona warstwa np. fresku, a pobudzona falą dźwiękową z głośnika powoduje jej drgania analizowane następnie przez urządzenie. Technika ta idealnie nadaje się do bezkontaktowych, zdalnych badań odległych i bezcennych skarbów dziedzictwa kulturalnego.

#### **Termografia**

Termowizyjne metody pomiarów są metodami biernymi, co oznacza, że urządzenia stosowane do pomiarów nie emitują promieniowania, rejestrują jedynie promieniowanie własne obiektu. Odróżnia to termowizję od fotografii w podczerwieni, w której jest wymagane oświetlenie obiektu promieniowaniem zewnętrznym (obcym). Badania termowizyjne wykorzystuje się wszędzie tam, gdzie określenie rozkładu temperatury lub emisyjności obiektu można wykorzystać do oceny lub prognozowania danego zjawiska lub też wykrycia

from the studied object interferes with the reference beam in the plane of crystal detector e.g. a photographic plate. The obtained hologram contains encoded therein, in the form of the interference image, information about the appearance of the holographed object. In the holographic interferometer uneven surface of the object disperses light in various directions out of which each can be used for three-dimensional monitoring. They created hologram – the image in the full field enables to make complete qualitative and quantitative assessment of the tested object and simultaneously to detect its faults (damages) with direct indication of the place and dimensions. The process is exceptionally convenient for the investigations of priceless museum objects as it visualizes external stresses and exposes the areas of hidden defects of the objects. Holographic interferometry has become a popular, non-invasive and non-contact technique of detection of detachments and breaks under the surface of various complex objects, being characterized by high sensitivity to dislocations lying in the plane and beyond it. Development of mobile equipment has recently made it possible to apply this technique beyond the laboratory.

#### **Doppler's laser vibrometry**

Doppler's laser vibrometry is a non-destructive investigative technique using the measurement of the vibrations of the surface of the object in order to find the existence of hidden faults, and especially caverns and detachments. A standard Doppler's laser vibrometer is a non-contact velocity converter which measures the Doppler's shift in the frequency in the laser beam dispersed by vibrating – moving object (layer) in the arrangement of the interferometer. A detached layer e.g. of a fresco, stimulated by the sound wave from a loudspeaker causes vibration thereof, then analyzed by the device. This technique is perfectly suitable for non-contact, remote investigations of distant and priceless treasures of cultural heritage.

#### **Thermography**

Thermovision methods of measurements are passive methods, which mean that devices applied for the measurements do not emit any radiation, they only record the object's own radiation. This distinguishes thermovision from photography in infra-red radiation, in which it is required to light the object with external (foreign) radiation. The thermovision investigations are used wherever one can use determination of the temperature or emissivity distribution of the object in order to assess or make predictions as to a given phenomenon or also to detect features of the

interesujących nas cech obiektu. Technika termowizyjna pozwala na bezstykowy, zdalny pomiar temperatury i jest stosowana do nieniszczących badań obiektów [8,14-15]. W szeroko pojętej dziedzinie konserwacji technika termowizyjna wykorzystywana jest w ocenie izolacji termicznej budowli zabytkowych, w wykrywaniu wad ukrytych pod warstwą tynku czy mozaiką, rozwarstwień, przegrzanej instalacji elektrycznej, a także podczas usuwania nawarstwień obcych z dzieł sztuki metodą ablacji laserowej, kontrolując temperaturę podłoża.

### Analiza wielo-spektralna dzieł i obiektów

Systemy obrazowania wielo-spektralnego umożliwiają użytkownikom selektywny wgląd w poszczególne – indywidualne warstwy malarskie, dostarczając informacji dotyczącej rozmieszczenia rozkładu pigmentów – barwników, budowy czy stanu zachowania samego dzieła. Do tych systemów zalicza się głównie fotografię w obszarach UV, VIS i IR. Długości fal z tych obszarów niejednolicie wnikają w warstwy malarskie dostarczając cennych informacji o dziele. Techniki obrazowania wykorzystujące w/w przedziały długości fal umożliwiają: odsłanianie i badanie podobrazów – szkiców, wizualizację składników i ich stanu zachowania, badania zastosowanych technik artystycznych, rozróżnianie poprzednich renowacji, analizę barw i pigmentów. Fotografowanie w podczerwieni jest to sposób otrzymywania zdjęć fotograficznych przez naświetlenie specjalnych materiałów fotograficznych niewidzialnym dla oka ludzkiego promieniowaniem podczerwonym (z obszaru widma fal elektromagnetycznych od 750 – 3000 nm). Dzisiaj zamiast klisz fotograficznych wykorzystuje się różnego rodzaju matryce IR-CCD, a obiekt podświetla się laserem.

### Kolorymetria

To zasadniczy i nieodzowny pomiar obiektów poddanych procesowi renowacji. Przy szeregowaniu kolorów, wyrażamy ich właściwości za pomocą tonu (barwy), czystości (jasności) i nasycenia (jaskrawości). **Ton, czystość i nasycenie**, to trzy cechy opisujące świat barw. Wyznaczenie podziałek tonu, czystości i nasycenia stwarza możliwość cyfrowego – obiektywnego pomiaru barwy, a poza tym określanie kolorów poprzez liczby jest bardzo wygodne. Dwie z najbardziej znanych metod to: przestrzeń barw Yxy wprowadzona w 1931 r. i oparta na modułach koloru XYZ zdefiniowanych przez CIE oraz przestrzeń barw L\*a\*b\* wprowadzona w 1976 r. **Przestrzeń barw** wspomniane wyżej stosuje się obecnie na całym świecie do identyfikacji kolorów.

object interesting for us. The thermovision technique allows to make contactless remote measurement of temperature and it is applied for non-destructive investigations of objects [8, 14-15]. For broadly understood conservation purposes the thermovision technique is used for assessment of thermal insulation of an antique building, in detecting hidden defects under the layer of plaster or mosaic, layer splitting, overheated electric installation, and also while removing foreign accumulations from the works of art by the method of laser ablation, controlling the temperature of the base.

### Multi-spectral analysis of works of art and objects

Systems of multi-spectral imaging enable the users to have selective insight in individual painter's layers, providing information related to the distribution of pigments – dyes, structure or the condition of the preservation of the work itself. These systems include mainly photography in the areas: UV, VIS and IR. The lengths of waves in these areas unevenly penetrate painters' layers, thus delivering valuable information about the work. The techniques of imaging in which the above mentioned ranges of wave length are applied make possible: uncovering and investigation of underlying layers in a painting – sketches, visualization of components and their condition of preservation, investigation of applied artistic techniques, distinguishing previous renovations, the analysis of colors and pigments.

The photography in infra-red radiation is the way of receiving photographic images by exposing special photographic materials to invisible for the human eye infra-red radiation (from the area of electromagnetic wave spectrum from 750 – 3000 nm). Today instead of photographic plates one uses various kind of IR-CCD matrices and the object is highlighted with laser.

### Colorimetry

This is a principal and indispensable measurement of objects undergoing the process of renovation. When ranking colors, we express their properties using the tone (color), cleanness (clarity) and saturation (brightness). **The tone, cleanness and saturation** make three features describing the world of colors. Determination of the scales of tone, cleanness and saturation creates the possibility of digital – objective measurement of color, and defining the colors by numbers, which is very convenient. Two of the best known methods are: space of colors Yxy introduced in 1931 and based on the modules of color XYZ as defined by CIE and the space of colors L\*a\*b\* introduced in 1976. The above mentioned **spaces of colors** are at present used all over the world

Przykładem niech będzie analiza barwy oczyszczonego piaskowca i wapienia przed, w trakcie i po oczyszczeniu impulsowym promieniowaniem laserowym (pilastr w latarni w Kaplicy Zygmuntowskiej i figurka aniołka na ścianie tronowej w Kaplicy Batorego na Wawelu [9,12]. Dodatkowym atrybutem jest zapis dokumentacyjny, umożliwiający za np. kilkadziesiąt lat powrót do tej samej barwy, jeśli konieczne będzie oczyszczenie tego samego obiektu.

to identify colors. Let's take as an example the analysis of color of cleaned sandstone and limestone before, in the course of and after cleaning with the impulse laser radiation (the pilaster in the lantern in the Zygmunt's Chapel and the little angel figurine on the throne wall in the Batory's Chapel in Wawel [9, 12]. The documentary record is an additional attribute, which enables e.g. in several dozen years' time come back to the same color, if the cleaning of the same object is necessary.



Rys. 1. Testy oczyszczania laserem pilastra w latarni Kaplicy Zygmuntowskiej oraz aniołka na ścianie tronowej w Kaplicy Batorego na Wawelu. Fot. J. Marczak

Fig. 1. Tests of laser cleaning of the pilaster in the lantern of the Zygmunt's Chapel and the Little Angel on the throne wall in the Batory's Chapel in Wawel. Photo by J. Marczak

### Tomografia laserowa

Jest to najnowocześniejsza technika zastosowana w ostatnich dwóch latach w konserwacji. Tomografia laserowa umożliwia obrazowanie obiektów składających się z szeregu warstw o różnych gęstościach optycznych. Podobnie jak tomografia rentgenowska umożliwia ona otrzymywanie obrazu przekroju obiektu, jeśli obserwujemy go „od przodu”. Umożliwia odróżnienie światła pochodzącego (odbitego) od kolejnych różnych warstw i ocenienie kolejności odbicia oraz grubości warstwy od której światło uległo odbiciu. Koherentna tomografia laserowa, w skrócie OCT, jest nieinwazyjną, trójwymiarową techniką umożliwiającą otrzymanie obrazów po-

### Laser scanning

This is the most modern technique applied in the last two years in conservation. Laser scanning makes possible imaging objects consisting of a number of layers of various optical thickness. Similarly to X-ray scanning it makes possible to obtain the image of the section of the object if we observe it 'from the front'. It enables to distinguish the light coming (reflected) from following various layers and to estimate the order of reflection and the thickness of the layer from which the light was reflected. Coherent laser scanning, in the short called OCT, is a non-invasive three-dimensional technique enabling to obtain the images of the individual layers of the

szczególnych warstw obiektu (pożółkły werniks czy tkanki biologiczne) z wysoką rozdzielczością, a także umożliwiającą kontrolę pomiaru grubości usuwanego werniksu za pomocą laserów: (IV-ta harmoniczna lasera Nd:YAG –  $\lambda = 0,266 \mu\text{m}$  oraz lasera Er:YAG –  $\lambda = 2,936 \mu\text{m}$  [16-18].

## **2.2. Renowacja dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze**

W Tabeli 1 przedstawiono również możliwości techniki laserowej stosowanej w renowacji (oczyszczaniu) dzieł sztuki z nawarstwień obcych zalegających na powierzchniach, a także wymieniono te efekty, które towarzyszą procesowi usuwania warstw wierzchnich metodą ablacji laserowej [1-8].

### **Analiza teoretyczna i symulacja zjawiska ablacyjnego usuwania warstw wierzchnich**

Oddziaływanie promieniowania laserowego z materią jest jedną z najtrudniejszych dziedzin współczesnej fizyki, zarówno od strony eksperymentalnej jak i teoretycznej. Wynika to głównie z bogactwa zjawisk fizycznych, jakie towarzyszą temu oddziaływaniu. Jak łatwo można zauważyć jest to analiza nieniszcząca – teoretyczna. Na podstawie analizy numerycznej przeprowadzono kompleksowy wpływ parametrów impulsowej wiązki lasera, a w tym: gęstości energii (mocy) promieniowania laserowego czasu trwania impulsu laserowego oraz liczby impulsów na szybkość i wydajność procesu ablacji nawarstwień obcych. Ponadto dokonano analizy wpływu parametrów ośrodka – nawarstwienia i jego modyfikacji, a w tym: współczynnika absorpcji nawarstwień; porowatości nawarstwień i % udziału w nich gazu i wody na szybkość procesu ablacji nawarstwień obcych [8, 19-20].

### **Usuwanie warstw wierzchnich metodą ablacji laserowej**

Po ponad trzydziestu latach od pierwszej próby [1], laserowe oczyszczanie powierzchni przestało być laboratoryjną ciekawostką i stało się dojrzałym procesem technologicznym, szeroko stosowanym w przemyśle elektronicznym, lotniczym, jądrowym, a także w konserwacji dzieł sztuki. Zastosowanie techniki laserowej [8] daje w praktyce możliwości pełnej kontroli procesu usuwania nawarstwień. Bezdotykowe, selektywne i precyzyjne działania wiązki światła stanowią podstawowe zalety bezpiecznego usuwania nawarstwienia mniej lub ściślej przylegającego do powierzchni dzieła. W procesie „obróbki” różnych materiałów i usuwania z nich warstw wierzchnich wykorzystuje się impulsową laserową ablację. Pojęcie „ablacja la-

object (the varnish that has grown yellow or biological tissues) with high resolution, and also enabling control of the measurement of the thickness of the layer of varnish removed with the use of lasers: (IV. harmonic of the laser Nd: YAG –  $\lambda = 0.266 \mu\text{m}$ , and the laser Er:YAG-  $\lambda = 2.936 \mu\text{m}$  [16-18].

## **2.2. Renovation of the works of art and antique objects in architecture**

In Table 1 there have been also listed the possibilities of laser techniques applied in the renovation (cleaning) of the works of art from foreign accumulations covering the surfaces, and also the list was made of the effects which accompany the process of removing top layers by the method of laser ablation [1-8].

### **Theoretical analysis and simulation of the phenomenon of ablative removing top layers**

Interaction of the laser radiation with the matter is one of the most difficult fields of modern physics, both from the experimental side and from the theoretical one. This is mainly the result of variety of physical phenomena which accompany this interaction. As one can easily notice this is a non-destructive analysis – theoretical. On the basis of numeric analysis there was carried out complex analysis of influence of parameters of the impulse laser beam, and in this: energy density (power) of the laser radiation, the time of duration of a laser impulse and the number of impulses, on the rate and efficiency of the process of ablation of foreign accumulations. Moreover, the analysis of influence of the parameters of the medium was executed – i.e. the accumulation itself and the modification thereof, and in this: the absorption coefficient of the accumulations; the porosity of accumulations and % content of gas and water therein, on the rate of the process of ablation of foreign accumulations [8, 19-20].

### **Removing the top layers by the laser ablation method**

After over thirty years from the first test [1], the laser cleaning of the surface has no longer remained a laboratory curiosity and it has become a well-developed technological process, widely applied in the industries: electronic, aviation, nuclear, and also in the conservation of the works of art. Application of the laser technique [8] gives in practice the possibility of full control over the process of removing accumulations. Non-contact selective and precise operating of the beam of light make up basic advantages of safe removing the accumulation more or less closely adhered to the surface of the work of art. In the process of ‘processing’ various materials and removing from them the top layers, the impulse



serowa” oznacza usuwanie warstw wierzchnich materiałów o kontrolowanej grubości, w wyniku absorpcji impulsowego promieniowania laserowego, szybkiego nagrzania i odparowania warstwy wierzchniej.

#### **Analiza amplitudy fali akustycznej**

Absorpcja promieniowania laserowego w nawarstwieniu grzanie a następnie ablacja materiału z powierzchni prowadzi do gwałtownej ekspansji i kompresji molekuł powietrza nad powierzchnią obiektu. Cząsteczki materii usuwane są na tyle gwałtownie, że mogą generować falę uderzeniową, a w konsekwencji falę akustyczną w powietrzu nad napromieniowywanym obszarem, która słyszalna jest jak dźwięk podobny do „trzaśnięcia z bicia” [21]. W miarę padania kolejnych impulsów w to samo miejsce, nawarstwienie jest stopniowo usuwane i następuje zmniejszanie się współczynnika absorpcji, a tym samym wielkości amplitudy impulsu akustycznego. Umożliwia to w niektórych przypadkach zastosowanie automatyzacji procesu oczyszczania.

#### **Analiza chropowatości powierzchni i progów uszkodzenia**

Kolejna nieniszcząca analiza dotyczy badań progów „uszkodzenia” powierzchni kamiennych [8]. Pomiar chropowatości powierzchni wykonuje się za pomocą skaterometru, najczęściej laserowego charakteryzującym się zakresem pomiarowym już od kilku angstromów.

### **3. Zalety i wady oczyszczania obiektów laserem**

Technika usuwania warstw wierzchnich – zanieczyszczających lub zniekształcających powierzchnię obiektu (np. pożółkłych werniksów lub czarnych skorup) za pomocą promieniowania laserowego oferuje szereg niespotykanych do tej pory zalet [7] w porównaniu do technik tradycyjnych (mechanicznych i chemicznych) i jest:

**Bezkontaktowa** – narzędzie nie ma bezpośredniego kontaktu z obiektem – energia dostarczana jest w postaci promieniowania laserowego – światła;

**Selektywna** – może być dopasowana (dostrojona) do różnych, specyficznych materiałów, o różnych właściwościach fizyko-chemicznych;

**Lokalna** – oczyszczane są jedynie te miejsca (o powierzchni od kilkudziesięciu mikrometrów kwadratowych), na które skierowana jest wiązka laserowa;

**Samo-ograniczająca się** – wykorzystując różnicę współczynników pochłaniania nawarstwienia i podłoża, dla danej gęstości mocy (energii) promie-

laser ablation is used. The term ‘laser ablation’ means removing the top layers of materials, of controlled thickness, in the result of absorption of the impulse laser radiation, quick heating up and evaporation of the top layer.

#### **Analysis of the amplitude of an acoustic wave**

Absorption of the laser radiation in the accumulation, heating up and ablation of the material from the surface leads to violent expansion and compression of the molecules of air over the surface of the object. The particles of the matter are removed violently enough to be able to generate a shock wave, and in the consequence the acoustic wave in the air over the radiated area which is audible as a sound similar to the ‘bang from the whip’ [21]. As the following impulses strike the same point, the accumulation is gradually removed and getting smaller and there takes place diminishing of the value of the absorption coefficient, and at the same of the magnitude of the acoustic impulse amplitude. This in some cases makes possible automation of the process of cleaning.

#### **The analysis of the surface roughness and the threshold of damage**

The next non-destructive analysis relates to the investigations of the ‘damage’ threshold of stone surfaces [8]. The measurements of the roughness of the surface are done with the help of scatterometer, most often a laser one which features measuring range already from several angstroms.

### **3. Advantages and disadvantages of cleaning the objects with laser**

The technique of removing top layers – soiling or disfiguring the surface of the object (e.g. yellow varnishes or black scales), by using laser radiation offers a number of until now unparalleled advantages [7] in comparison with the traditional techniques (mechanical and chemical) and it is:

**Non-contact** – the tool does not have the direct contact with the object – the energy is delivered in the form of laser radiation – light;

**Selectiveness** – it can be well-fitting (tuned up) to various specific materials, having various physical-chemical properties;

**Local** – only these places are cleaned (of the surface from several dozens square micrometers) on which the laser beam is directed;

**Self-restraining** – using the difference of the coefficients of absorption of the accumulation and the base for the given power (energy) density of the

niowania laserowego, proces oczyszczania zostaje automatycznie (natychmiast) przerwany;

**O natychmiastowym sprzężeniu zwrotnym** – automatyczna kontrola grubości usuwanej warstwy;

**Kontrolowane usuwanie nawarstwienia z zachowaniem najdelikatniejszego reliefu** – kontrola grubości usuwanego nawarstwienia oznacza zachowanie najdelikatniejszych i finezyjnych szczegółów (np. ślady pędzla czy dłuta);

**Komplementarna, uniwersalna** – w wielu przypadkach dostępność różnych długości fal generacji przez lasery zwiększa elastyczność metody laserowej, w zastosowaniu dla wielu różnych obiektów.

Bardziej szczegółowy opis zalet i wad laserowej techniki oczyszczania dzieł sztuki i budowli zabytkowych można znaleźć w opracowaniu [7].

#### 4. Wykorzystanie wyników i podsumowanie

Zachowanie dziedzictwa kulturowego dla przyszłych pokoleń jest jednym z najważniejszych zadań społeczeństw. Konserwacja bezcennych obiektów jest procesem dostarczającym konserwatorom wielu trudnych zagadnień komplementarnych, a ich analiza i oczyszczanie jest jednym z krytycznych etapów tego procesu. Zasadniczą przyczyną zainteresowania laserami w konserwacji, szczególnie przy usuwaniu nawarstwień wtórnych jest mnogość zalet tej metody w porównaniu z metodami konwencjonalnymi. Ogromna różnorodność rodzaju nawarstwień, jak również szeroki wachlarz wyboru parametrów wiązki laserowej (długości fali, gęstości energii), dostarcza jedynej w swoim rodzaju najwszechstronnejszej, jak do tej pory technologii usuwania nawarstwień obcych z dzieł sztuki i z obiektów architektonicznych. Obserwując tendencje występujące w podstawowych kierunkach badań i zainteresowań urządzeniami laserowymi do renowacji i diagnostyki dzieł sztuki, dominujące w ostatnich doniesieniach są kierunki związane z dążeniem nie tylko do minimalnej gęstości energii oświetlanej powierzchni, ale i optymalnej ilości impulsów laserowych [22]. Mimo początkowych problemów w latach 90-tych, nastąpił metodyczny postęp w technice laserowej stosowanej w konserwacji w większości krajów europejskich. Obecnie zaobserwować można generalną akceptację metody w większości instytucji konserwatorskich. Jest łatwo przewidzieć, że dalszy wkład tej techniki wynikający z ciągłego rozwoju laserów i detektorów nastąpi poprzez mikro- i nanotechnologie.

laser radiation the process of cleaning becomes automatically disrupted (immediately);

**Providing immediate feedback** – automatic control of the thickness of the removed layer;

**Controlled removing of the accumulation while maintaining the most delicate relief** – the control of thickness of the removed accumulation means preserving the most delicate and fine details (e.g. the traces of brush or chisel);

**Complementary, universal** – in many cases accessibility of various wave lengths generated by lasers increases elasticity of the laser method, in application to many various objects.

One can find more detailed description of advantages and disadvantages of the laser technique of cleaning the works of art and antique buildings in the study [7].

#### 4. Utilization of results and recapitulation

Preservation of the cultural heritage for the future generations is one of the most important tasks for society. The conservation of priceless objects, a process which makes many conservators face difficult complementary questions, and the analysis and cleaning of the objects makes one of the critical stages of this process. The principal cause of the interest in application of lasers in conservation, particularly in removing secondary accumulations, is the multitude of advantages of this method in comparison with conventional methods. Wide variety of all kinds of accumulations, as well as wide spectrum of the choice of parameters of laser beam (length of wave, energy density), provide a unique, so far the most versatile technology of removing foreign accumulations from the works of art and from architectural objects. When observing the tendencies occurring in the basic directions of investigations and the interests in laser devices for renovation and diagnostics of the works of art, it becomes visible that in the recent reports there are predominant those directions which are connected not only with the endeavor to minimize energy density of the lighted surface, but also the optimum number of laser impulses [22]. Despite initial problems in the 90-ties, a methodical progress has taken place in the laser technique applied in conservation in the majority of European countries. At present one can observe general acceptance of the method by the majority of conservatory institutions. It is easy to foresee that further input in this technique resulting from continuous development of lasers and detectors will take place due to micro- and nanotechnologies.

## Literatura • References

- [1] J. F. Asmus, C. G. Murphy, W. H. Munk, *Studies on the Interaction of Laser Radiation with Art. Artifacts*, „Proceedings of SPIE”, vol. 41, s. 19-27, 1973.
- [2] J. F. Asmus, *Lasers clean delicate art works*, „Laser Focus”, vol. 12, s. 56-57, 1976.
- [3] M. Cooper, *Laser in conservation. An Introduction*, Butterworth 1999 – Heinemann;
- [4] J. Marczak, *Odnawianie Dzieł Sztuki za Pomocą Promieniowania Laserowego*, Przegląd Mechaniczny, Nr 15-16, str. 37-40, 1997.
- [5] A. Koss, J. Marczak, *Czyszczenie laserem wybranych powierzchni kamiennych Grobu Nieznanego Żołnierza w Warszawie*, Ochrona Zabytków, vol. 1 (204), LII, str. 39-44, 1999.
- [6] A. Koss, J. Marczak, *Application of lasers in conservation of monuments and works of art*, ISBN 83-922954-0-4, 2005.
- [7] A. Koss, J. Marczak, *Zalety i wady oczyszczania promieniowaniem laserowym dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze – praktyka konserwatorska*, *Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych – Praca zbiorowa*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, ISBN 83-7125-151-3, str. 393-404, 2006
- [8] J. Marczak, *Analiza i Usuwanie Nawarstwień Obcych z Różnych Materiałów Metodą Ablacji Laserowej*, ISBN: 83-88442-94-5, 2004.
- [9] W. Skrzeczanowski, A. Sarzyński, A. Rycyk, A. Koss, J. Marczak, M. Strzelec, R. Ostrowski, *Preliminary LIBS and colorimetry experiments during laser renovation of king Sigismund's Chapel at Wawel Castle*, Romanian Journal of Optoelectronics, vol.13, Issue 2, pp. 18-28, April-June 2005.
- [10] A. Koss, J. Łukaszewicz, J. Marczak, I. Płuska, I. Szmelter, W. Zalewski, P. Białko, *Współczesne Technologie Konserwatorskie z zachowaniem tradycji w ocenie dzieł sztuki*, Wiadomości Konserwatorskie, ISBN83-7125-137-8, str 78-89, 2005.
- [11] A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, J. Marczak, *LIBS Experiments on Artworks at the Institute of Optoelectronics*, Romanian Journal of Optoelectronics, vol. 13, (issue 3), pp.45-55, 2005.
- [12] A. Koss, J. Marczak, *Kaplica Batorego na Wawelu – laserowe oczyszczanie epitafium i stali – pomiary barwy*, *Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych – Praca zbiorowa*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, ISBN 83-7125-151-3, str. 405-412, 2006.
- [13] J. Marczak, A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, *Optyczne metody diagnostyki dzieł sztuki, zabytków i obiektów muzealnych stosowane w IOE WAT*, Seminarium i warsztaty „Techniki analityczne w konserwacji zabytków”, ISBN 83-88237-26-8, Gdańsk, 8-9 czerwca 2006.
- [14] J. Marczak, A. Koss, P. Pręgowski, *Thermal Effects on Artwork Surface Cleaned with Laser Ablation Method*, Proceedings of SPIE, vol. 5146, pp. 226-235, 2003.
- [15] J. Marczak, A. Koss, P. Pręgowski, *Study of Thermal Effects on Artwork Surfaces Cleaned with Laser Ablation Method*, *Thermosense XXV*, Proceedings of SPIE, vol. 5073, pp. 253-262, 2003.
- [16] P. H. Tomlins, and R. K. Wang, *Theory, developments and applications of optical coherence tomography*, Journal of Physic. D: Applied Physics, vol. 38, pp. 2519-2535, 2005.
- [17] M. Góra, P. Targowski, A. Rycyk, J. Marczak, *Varnish ablation control by Optical Coherence Tomography*, Laser Chemistry, 2006, DOI: 10. 1155/2006/10647, [http://www.hindawi.com/journals/lc/7](http://www.hindawi.com/journals/lc/7/pages) pages, 2006.
- [18] M. Góra, A. Rycyk, J. Marczak, P. Targowski, A. Kowalczyk, *From medical to art diagnostics OCT: a novel tool for varnish ablation control*, Proc. SPIE 6429-292V-1, 2007.
- [19] J. Marczak, *Surface Cleaning of Art Work by UV, VIS and IR Pulse Laser Radiation*, Proceedings SPIE, vol. 4402, Laser Techniques and Systems in Art Conservations, pp.202-209, 2001.
- [20] J. Marczak, *Wykorzystanie promieniowania laserowego w renowacji dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze*, Zeszyty Naukowe Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku, „Lasery i nowe techniki w konserwacji obiektów zabytkowych '2002'”, vol. 524/1483/2002, str. 23-46;
- [21] M. Strlic, V.S. Selih, J. Kolar, D. Kocar, B. Pihlar, R. Ostrowski, J. Marczak, M. Strzelec, M. Marinček, T. Vuorinen, L.S. Johansson, *Optimisation and on-line acoustic monitoring of laser cleaning of soiled paper*, Appl. Phys. A: Materials Science & Processing, Vol. A81, pp. 943-951, 2005.
- [22] J. Marczak, K. Jach, A. Sarzyński, *Zwiększenie efektywności usuwania nawarstwień obcych z dzieł sztuki za pomocą serii zawężonych impulsów laserowych*, Przegląd Mechaniczny, Nr 3, str. 9-16, 2004.

## Streszczenie

W artykule przedstawiono i omówiono współczesne, nieniszczące fizyko-chemiczne i strukturalne metody analizy dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze, wykorzystujące technikę laserową i optoelektroniczną. Omówiono również zalety i wady współczesnej technologii renowacji – czyszczenia obiektów za pomocą impulsowego promieniowania laserowego.

## Abstract

The paper presents and discusses contemporary non-destructive physical-chemical and structural methods of the analysis of works of art and antique objects in architecture, with the use of laser and optoelectronic techniques. Advantages and disadvantages of the present technology of renovation – cleaning of objects with the help of impulse laser radiation have also been discussed.