

Marek K. Ślesiński

Metody identyfikacji fałszerstw dzieł sztuki z metalu

Ochrona Zabytków 38/3-4 (150-151), 210-222

1985

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ornamentowych, okalających krawędzie skrzyń i wiek, oraz dokonano uzupełnień odłamanych skrzydełek gryfów i aniołków. Uzupełnienia te wykonano w stopie o składzie: 95% cyny, 4% ołowiu i 1% miedzi. Wszystkie miejsca rekonstrukcji rzeźbiarskich, oznakowane zostały puncą „PKZ”, a ponadto wprowadzono różnicowanie kolorystyczne (rekonstrukcji nie patynowano).

Montaż elementów nakładanych wykonano zgodnie z pierwotną technologią warsztatową, to znaczy na zasadzie punktowego ich dolutowywania do ścian skrzyń sarkofagów. Do lutowania użyto stopu ołowiano-cynowego o składzie: 95% cyny, 5% ołowiu.

Przy sarkofagu Katarzyny Urszuli wieko jest ruchome,

nałożono je na konstrukcyjne kątowniki wypełniające wnętrze. W sarkofagach Anny i Ernesta zachowano ruchome ściany boczne, działające na zasadzie „zasuw”.
W końcowym zabiegu powierzchnie sarkofagów (dwustronnie) odtłuszczono w acetonie, a następnie zabezpieczono 5-procentowym Paraloidem B-72. Po odparowaniu rozpuszczalnika na metal naniesiono dodatkowe zabezpieczenie z wosku mikrokrystalicznego Cosmoloid 80 H.

dr Janusz Krause
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu

TECHNOLOGICAL, WORKING AND CONSERVATION PROBLEMS ASSOCIATED WITH TIN SARCOPHAGI OF DE CROY PRINCES

The article contains a detailed characteristic of tin sarcophagi of Catherine Ursula from 1634, Anne Croy from 1663 and Ernest Boguslav Croy from 1684 found in St Jack's Church at Słupsk. Between 1978 and 1983 these objects were subjected to conservation in *Monuments Conservation Workshops (PKZ) – Warsaw Section*.

The author has discussed the condition of sarcophagi, their technological and working characteristics as well as studies on the formulation of tin alloy used to make them. During

conservation work on sarcophagi workshop punches have been uncovered that suggest Gdańsk's workshop of the Gie-selers as the place of the execution of sarcophagi.

A programme of conservation work realized in preserving sarcophagi has been discussed as well.

The article is part of a monographic work on „Conservation of Tin on the Example of Tin Sarcophagi”, carried out in the Institute of Monuments History and Conservation attached to N. Copernicus' University at Toruń.

MAREK K. ŚLESIŃSKI

METODY IDENTYFIKACJI FAŁSZERSTW DZIEŁ SZTUKI Z METALU *

Artykuł stanowi omówienie i krytyczne ustosunkowanie się do metod stosowanych w identyfikacji fałszerstw obiektów wykonanych z metalu.

Badania wizualne

Badania wizualno-stylistyczne zajmują się tylko powierzchnią danego przedmiotu, są najstarszą metodą mającą na celu określenie badanego przedmiotu. Opiera się ono na znajomości stylów i upodobań w danej epoce, na dużym opatrzeniu, znajomości technik wytwarzania, używania narzędzi w danym okresie historycznym.

Fałszerze często nie zadają sobie trudu dokładnego poznania starej techniki, dlatego uwaga badającego powinna być skoncentrowana na samym wyrobie, na jego stylu, jakości i na detalach lica rzeźby. Aczkolwiek odlew jest dokładnym mechanicznym powtórzeniem oryginału, to nigdy nie osiągnie artystycznej jakości swego pierwowzoru¹. Wówczas przez proste po-

równanie z oryginalnym przedmiotem z tej samej epoki można rozpoznać fałszerstwo. Trudniejszy problem występuje wówczas, gdy brak odpowiednika. Bardzo ważna jest wtedy znajomość technik i technologii wytwarzania zabytkowych przedmiotów. Każda operacja techniczna, jakiej podlega dany przedmiot, jak np. rodzaj wytopu, odlewania, wykucia, hartowania, łączenia, puncowania, grawerowania, pozostawia po sobie specyficzne ślady. Również użycie określonego narzędzia, jego kształt, wykrój, tak samo jak rodzaj procesu technicznego użytego do wyrobu danego przedmiotu jest charakterystyczny dla każdej epoki. I tak można stwierdzić przykładowo, że przedmiot wykonany z walcowanego metalu i uważany za czternastowieczny jest falsyfikatem, ponieważ maszyna walcująca metal znajduje powszechne zastosowanie dopiero w XVI w.² Podobnie ma się sprawa z ornamentami. W 1530 r. Hans Lobsinger z Norymbergi skonstruował maszynę do wytłaczania ornamentów taśmowych. W wyniku tego u różnych mistrzów pojawiają się identyczne reliefy³. Wcześniej relief był tłoczony tylko z

* Od redakcji: Informujemy, że wobec żądania autora nie wprowadzamy zmian w tekście zamieszczonego niżej artykułu, nie bierzemy odpowiedzialności za jego stronę językową. Artykuł jest kontynuacją pracy *Metody fałszowania przedmiotów z metali* opublikowanej w „Ochronie Zabytków”, nr 3–4, 1982.

¹ O. Kurz, *Fakes*, New York 1967, s. 176–182.

² A. Neuberger, *Echt oder fälschung*, Leipzig 1924, s. 133–134.

³ F. Arnau, *Sztuka fałszerzy – fałszerze sztuki*, Wrocław 1976, s. 122.

jednej strony, na odwrotnej występował jako wypukły negatyw. Później nauczono się tłoczyć obie strony równocześnie. Także sposób lutowania oraz miejsce, w którym się go wykonuje, bardzo często zdradzają fałszerza. Lutowano przeważnie w ten sposób, aby ornamenty na uchwyty pokrywały szew lutowania. W miejscach nie zakrytych zaklepywano zewnętrzną powierzchnię, dostosowując ją do figuralnych rzeźb lub bordiury, przez co dzban czy kubek sprawiał wrażenie jednolitej całości. Dno przymocowywano do naczynia zewnątrz lub wewnątrz lutowanym szwem⁴. Jeśli fałszerz wykonał lutowanie z zachowaniem wszystkich prawideł, metoda ta jest mało przydatna i szuka się innego sposobu identyfikacji, natomiast wszelkie linie lutowania wzdłuż grzbietu lub nóg figury zdradzają fałszerstwo⁵. Ponadto dzisiaj stosowane lutowanie palnikiem daje szersze ślady niż przy stosowaniu dawnych lutownic⁶. Uchwyty oryginalnych obiektów są zawsze dopasowane do ręki, są wygodne, podczas gdy fałszowane są często wymyślnie niewygodne⁷.

Ogólnie można stwierdzić, że fałszywe obiekty są gładkie i bardziej niewyraźne niż oryginały⁸. Kontur reliefu wszystkich lanych imitacji bitych monet jest bardziej miękki niż w oryginalnych, mimo późniejszego cyzelowania. Czasem widoczna jest obróbka oraz ślady użytego narzędzia (np. pilnika), zwłaszcza na brzegach monety. Łane monety można względnie łatwo rozpoznać dokonując pomiaru ich grubości i średnicy. W procesie odlewniczym metal kurczy się tak, że grubość i średnica monety różnią się od oryginalnej⁹. Różnice między oryginałem i fałszykiem spowodowane powyższym procesem próbowano ograniczyć do minimum, ale bez większego rezultatu.

Również naśladownictwa galwanoplastyczne dają się odróżnić od oryginałów przez ziarnistą strukturę metalu na odwrociu lub wewnętrznej stronie obiektu. Posługując się słabym prądem elektrycznym fałszerz może uzyskać strukturę metalu ładniejszą, delikatniejszą, ale nigdy taką, aby przy odpowiednim powiększeniu nie dało się stwierdzić fałszerstwa. Ponadto przy starannym oglądaniu rozpoznać można często te miejsca, gdzie umiejscowiony był drut doprowadzający prąd do matrycy¹⁰, albowiem zagłębień w miejscu umocowań drutów (przewodów elektrycznych) zupełnie szczerze nie zasklepić niepodobna¹¹. Można też próbować rozróżnić fałszyki od oryginałów po grubości ścianki odlewu (jeżeli można to zobaczyć). Dawniej posiadano umiejętność sporządzania bardzo cienkich odlewów, których dzisiaj niepodobna powtórzyć, charakteryzujących się również bardzo małą wagą¹².

Podobnie jest też z rozpoznaniem autentyczności patyny. Fałszerz obecnie ma możliwość wytwarzania chemicznie dowolnego rodzaju sztucznej patyny w szerokiej gamie barwnej – od matowych jasnych zieleni, przez ciemnozielone i brązowe, połyskujące tony, aż

po ciemnozieloną czerń oraz żółcień i czerwień¹³. Naturalna patyna wykazuje krystaliczny charakter pod mikroskopem, podczas gdy sztuczna jej nie wykazuje, gdyż wielkość kryształów jest m. in. wynikiem czasu¹⁴. Metodą wizualną można w zasadzie rozpoznać tylko jeden rodzaj patyny: sztuczną rdzę. Można rozpoznać sztuczną rdzę (z wyjątkiem czerwono-brązowej) na podstawie śladów nakładania jej pędzlem przy użyciu szkła powiększającego¹⁵.

Metodą badań wizualno-stylistyczną można jeszcze rozróżnić z dużą tolerancją na błędy: wszelkiego typu składanki różnic w rodzaju złocien i srebrzeń, czasami nieautentyczności puncy czy też znaku mistrza lub stempla cechowego; niekiedy także można spotrzeć starą oryginalną puncę, wstawioną w nowy przedmiot, zrobiony z gorszego kruszcu niż wskazuje na to punca.

Prześwietlenie promieniami X

Promienie X są różnie pochłaniane przez różne materiały. Ogólnie można przyjąć, że zakres twardości promieni X mieści się między 100 a 200 kW. Prześwietlenie promieniami X (zdjęcie rentgenowskie) ukazuje wszelkie wady odlewu, miejsca łączenia matryc, lutowań, częściowe naprawy, pozwoli też określić technikę odlewania. Gdy np. na zdjęciu rentgenowskim widoczne są okrągłe różańce, to wiadomo, że obiekt był odlany techniką na wosk tracony. W tej technice metal był wlewany pomiędzy rdzeń i matrycę, przestrzeń tę otrzymywano przez wprowadzenie w nią różańców. One trzymały także model uwolniony z zewnętrznej matrycy po wypłynięciu wosku¹⁶. Podobnie było z koniem z brązu w Metropolitan Museum. Brązowa statuetka konia, 16 cm wysokości, uważana była za przykład wczesnej sztuki greckiej sprzed 2400 lat. W 1969 r. badanie magnetyczne wykazało obecność żelaza w pewnych punktach wewnątrz odlewu. Przy dokładnym oglądaniu zobaczono szew odlewniczy. Statuetkę prześwietlono promieniami X i stwierdzono obecność żelaznego uzbrojenia. Obecność matrycowej linii oraz użycie żelaznego zbrojenia (drułu) do zabezpieczenia pustej przestrzeni w obiekcie świadczy o zastosowaniu techniki odlewniczej za pomocą formy piaskowej. Początkowo uważano, że ta technika, a co za tym idzie konstrukcja zbrojenia nie były stosowane w tym czasie w Grecji. Na szczęście, zaczęto badać inne oryginalne odlewy i okazało się, że również posiadają one żelazne uzbrojenia. Autentyczność statuetki konia została potwierdzona składem i kompozycją metalu oraz charakterem korozji. Statuetka miała dobrze zestalony rdzeń, wykonany z piasku, gliny i kalcytu oraz mineralnych wtrąceń – materiały te poddano badaniom termoluminescencyjnym, które także potwierdziły autentyczność statuetki konia¹⁷. W tym szczególnym wypadku prześwietlenie promieniami

⁴ Ibidem, s. 121.

⁵ O. Kurz, op. cit., s. 176–182.

⁶ J. Riederer, *Die Erkennung von Fälschungen mit naturwissenschaftlichen Methoden*, (w:) *Fälschung und Forschung*, 1976, s. 193.

⁷ O. Kurz, op. cit., s. 176–182.

⁸ Ibidem, s. 176–182.

⁹ F. Arnau, op. cit., s. 116.

¹⁰ A. Neuburger, op. cit., s. 118.

¹¹ W. Antoniewicz, *O fałszowaniu zabytków i współcze-*

nych dzieł sztuki, „Wiadomości Numizmatyczno-Archaeologiczne”, nr 2, 1917, s. 139.

¹² A. Neuburger, op. cit., s. 125–126.

¹³ F. Arnau, op. cit., s. 83.

¹⁴ J. Riederer, op. cit., s. 197.

¹⁵ A. Neuburger, op. cit., s. 150.

¹⁶ J. Fleming, *Authenticity in Art. The Scientific Detection of Forgery*, London 1975, s. 131.

¹⁷ Z. Goffer, *Archaeological Chemistry. A Sourcebook on the Applications of Chemistry to Archaeology*, New York 1976, s. 359.

X nie tylko umożliwiło określenie techniki wykonania statuetki, ale również przesunęło okres od którego zaczęła występować ta technika odlewnicza oraz udowodniło autentyczność obiektu.

Badania promieniami UV (ultrafiolet)

Promienie ultrafioletowe są to fale elektromagnetyczne o długości od 150 do 4000 Å. Najdłuższe z nich graniczą z krótkofalową częścią (fioletem) widma świetlnego. Długość tych fal ogólnie biorąc jest krótsza od promieni świetlnych, a energia większa. Promienie ultrafioletowe padając na powierzchnię niektórych ciał mogą wytworzyć luminescencję, która polega na wtórnej emisji światła przez napromieniowany materiał. Zjawisko luminescencji dzieli się – jak wiadomo – na fluorescencję i fosforescencję¹⁸. Najczęściej stosowanymi źródłami promieniowania ultrafioletowego są lampy wypełnione parami rtęci. Bańki tych lamp są zarazem filtrem „obcinającym” niekorzystne światło widzialne¹⁹. Promienie ultrafioletowe wykorzystywane są w badaniach obiektów wykonanych z metalu. Badania promieniami UV umożliwiają ukazanie poprzez różną fluorescencję: miejsc złączeń, lutowań, partii dodanych z tego samego materiału lub też z innego stopu, miejsc napraw, różnego rodzaju zafaloszowań. Pozwalają także na wykrycie fałszywej patyny na brązach²⁰. Niektóre metale nie wykazują fluorescencji, ale wtedy posłużyć się można różną barwą metalu w promieniach UV.

Uzyskiwanie różnych odcieni fioletu przez metale pod wpływem promieni UV umożliwia również rozpoznawanie rodzaju metalu (zwłaszcza że można się posłużyć kolorymetrem). Przeprowadzone przeze mnie próby wykazały np. że żelazo jest ciemnofioletowe, srebro – brunatnobrazowe, stop żelaza plus dodatki – jasnofioletowawy itd. Oczywiście w badaniach tych nie chodzi o określenie rodzaju metalu na podstawie koloru uzyskiwanego w promieniach UV, ale o możliwość zobaczenia ewentualnych napraw i zafaloszowań. Metoda ta w wypadku obiektów z metalu ma nieco mniejsze możliwości identyfikacyjne niż w wypadku malarstwa.

Badania za pomocą ciężaru właściwego

Autentyczność monet można określać na podstawie obliczenia ciężaru właściwego. Najpierw trzeba ustalić masę ciała danej monety przez zważenie, a następnie wyliczyć ciężar właściwy. Dotyczy to głównie monet z jednolitego metalu, a w szczególności monet srebrnych. Według zasady Archimedesusa wyparta ilość wody odpowiada masie ciała weń zanurzonego. W wodzie o temp. +4°C przy ciśnieniu powietrza 760 mm słupa rtęci 1 cm³ = 1 g. Waży się zatem badaną monetę w powietrzu i w wodzie uzyskując objętość – masę ciała.

Jeżeli waga monety w powietrzu wynosi 11,225 g, w wodzie – 10,083 g, to masa monety = 1,142 cm³.

Do ważenia używamy precyzyjnej wagi dźwigniowej (belkowej) ważącej z dokładnością do 0,001 g (naj-

miej 0,002 lub 0,005 g). Moneta ważona jest w powietrzu, następnie na jednej szalce wagi stawia się pojemnik z wodą o temp. +4°C. Waga jest na nowo tarowana, gdyż druga szalka wagi stała się lżejsza. Wówczas moneta zostaje zanurzona w wodzie i ponownie ważona. Należy uważać, aby zostały usunięte wszelkie bańki powietrza, które się łatwo tworzą na powierzchni monety. Ciężar właściwy otrzymuje się, gdy wagę monety dzieli się przez jej masę, np. wagę monety 11,225 g dzielimy przez jej masę 1,142 g i otrzymujemy ciężar właściwy monety = 9,829247 g/cm³.

Najczęściej monety składają się ze stopów, np. w wypadku srebrnych monet z dwóch składników: srebro – mosiądz lub srebro – złoto. Wówczas trzeba dokonać następujących przeliczeń:

$$\frac{1000 \cdot \text{ciężar właściwy monety} - \text{ciężar właściwy miedzi}}{\text{ciężar właściwy srebra} - \text{ciężar właściwy miedzi}} = \% \text{ Ag}$$

tj. promil masy srebra w stopie.

$$\text{Np. } \frac{1000 \cdot (9,829247 - 8,88)}{10,5 - 8,88} = 585,955$$

$$\frac{\text{masa monety} \cdot \% \text{ promil masy srebra w stopie}}{1000} =$$

= zawartość srebra w cm³

$$\frac{1,142 \cdot 585,955}{1000} = 0,669161$$

Ciężar właściwy srebra: 10,5 pomnożony przez zawartość srebra w monecie: 0,669161 daje wagę srebra w monecie = 7,026191.

Jeżeli chce się znać promil wagi srebra oblicza się:

$$\frac{\text{wagę srebra} \cdot 1000}{\text{wagę monety}} = \% \text{ wagi srebra}$$

$$\frac{7,026191 \cdot 1000}{11,225} = \% = 625,941/1000$$

W ten sposób określona została część wagowa srebra 626/1000, czyli próba srebra. Wynik końcowy zależy od dokładności początkowego ważenia²¹.

Przedstawiona metoda badania autentyczności poprzez obliczenie ciężaru właściwego ma wąskie zastosowanie, w zasadzie tylko do monet i to nie do wszystkich. Monety o większej liczbie składników głównych niż dwa stwarzają dużą trudność.

Mierzenie potencjału korozji

Jest to nowa metoda wykrywania fałszerstw, całkowicie nieniszcząca, ponieważ powstałe prądy korozyjne są za niskie, aby spowodować zniszczenie obiektu. Aparatura użyta do mierzenia potencjałów korozji jest stosunkowo niedroga i łatwa w użyciu.

Metoda opiera się na wielkości charakterystycznej, jaką jest potencjał korozji metalu. Zasada powyższej metody w skrócie przedstawia się następująco: Wiel-

¹⁸ B. Słansky, *Technika malarstwa*, t. 2, Wrocław 1965, s. 45.

¹⁹ J. Rutkowski, *Metody fotograficzne, (w:) Metody badawcze stosowane w identyfikacji i diagnostyce dzieł sztuki*.

Praca zbiorowa pod red. W. Ślesieńskiego, Kraków 1980, s. 87–88.

²⁰ Z. Goffer, op. cit., s. 351.

²¹ G. Walter, *Die Reinigung und Erhaltung von Münzen und Medaillen*, Braunschweig 1975, s. 101–103.

kością mierzenia jest potencjał korozji metalu w funkcji czasu, w następującym układzie: metalowa moneta, elektroda wzorcowa, elektrolit. Wielkość potencjału korozji metalu odnośnie do odpowiedniej elektrody jest wyraźną charakterystyką metalu. Obecność innych metali, mniej szlachetnych niż metal monety, zmienia potencjał korozji – obniża go. Czas prowadzenia pomiaru musi być odpowiednio długi, mniej więcej dobrany do rodzaju badanej monety, np. wszystkie powłoki galwaniczne demaskują się dopiero po trzech godzinach badania.

Zasadę mierzenia potencjału korozji wykorzystali J. D. MacLeod i I. Ritchie do wykrywania fałszerstw srebrnych monet. Użyli oni jako elektrolit wodę morską, ponieważ badania te są częścią większego programu badań korozji metali z rozbitych wraków statków. Roztwór $0,5 \text{ mol/dm}^{-3}$ chlorku sodu daje porównywalne rezultaty. Elektroda był Ag/Ag Cl, ale stały odpowiedni potencjał może być otrzymany przez użycie innej oryginalnej srebrnej monety lub kawałka srebrnego zanurzonego w niemieszanej wodzie morskiej. Mikrowoltomierz powinien mieć wewnętrzny opór większy niż 10^9 omów. Badana moneta była częściowo zanurzana w wodzie morskiej, elektryczne połączenie monety wykonano ponad powierzchnią wody za pomocą zacisków szczękowych. Pomiaru potencjału korozji dokonano przy użyciu Fluke Digital Multimeter Model 8010 A. Pomiaru wykonano w odstępach ponadgodzinnych.

Sprawdzianem dla wyników otrzymanych przez pomiar potencjału korozji monet były badania za pomocą atomowej absorpcji spektroskopowej²². Dzięki zastosowaniu powyższej metody wykazano autentyczność wielu mocno skorodowanych srebrnych monet z „Batavia” (1629) i „Vergulde Draech” (1656), chociaż wcześniej podejrzewano, że są one współczesnymi fałszerstwami, gdyż miały -m. in. tępy dźwięk, kiedy w nie uderzano. Jest to metoda stosowana jeszcze w muzeach dla określenia autentyczności.

Mierzenie potencjałów korozji jest prostym sposobem wykrywania metalu „oszuhanego” (np. o gorszym składzie, mniejszej zawartości srebra) lub sfalszowanych monet srebrnych metodą galwaniczną²³. Metodę tę będzie można wykorzystać również do badania innych metali, np. miedzi; obecnie jest w trakcie opracowywania.

Neutronowa analiza aktywacyjna

Stosuje się ją do wykrywania pierwiastków w badanym materiale i do oznaczania ich zawartości przez pomiar promieniowania jądrowego emitowanego przez radionuklidy powstałe w wyniku wybranych reakcji jądrowych.

Istota tej metody polega na tym, że badaną próbkę bombarduje się strumieniem cząstek elementarnych: protonami, neutronami, cząstkami alfa lub fotonami promieniowania elektromagnetycznego (rentgenowskiego lub gamma). Na skutek bombardowania w jądrach atomów wchodzących w skład badanej substancji zachodzą reakcje jądrowe. Do celów analizy aktywacyjnej wykorzystuje się tylko te reakcje jądrowe, które prowadzą do powstania jąder promieniotwórczych. W

wyniku określonej reakcji jądrowej, jądra oznaczanego pierwiastka przechodzą w jądra promieniotwórcze emitujące właściwy sobie rodzaj promieniowania jądrowego o określonej energii i czasie połowicznego rozpadu. Liczba powstałych jąder promieniotwórczych jest proporcjonalna do całkowitej liczby jąder oznaczanego pierwiastka, a tym samym do jego zawartości. Badając rodzaj i natężenie emitowanego promieniowania można ustalić zawartość oznaczanych pierwiastków.

Neutronowa analiza aktywacyjna stanowi podstawę analizy aktywacyjnej w ogóle. Tłumaczy się to tym, że neutron jako cząsteczka elementarna elektrycznie obojętna (neutron nie posiada ładunku elektrycznego) przechodząc przez ośrodek nie oddziałuje na powłoki elektronowe atomów i nie jest odpychany przez pola kulombowskie jąder. A zatem neutron bez trudności wnika do jądra, a tym samym łatwo wywołuje reakcje jądrowe

W neutronowej analizie aktywacyjnej do napromieniowywania próbek stosuje się różnorakie źródła neutronów:

- a) reaktor jądrowy $\phi = 10^{12} - 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$
- b) generator neutronów $\phi = 10^7 - 10^{10} \text{ n/cm}^2\text{s}$
- c) izotopowe źródła neutronów $\phi = 10^4 - 10^5 \text{ n/cm}^2\text{s}$
- d) kalifornowe źródła neutronów $\phi = 10^4 - 10^7 \text{ n/cm}^2\text{s}$

Źródła neutronów charakteryzują następujące parametry: gęstość strumienia neutronów (ϕ) możliwa do uzyskania w miejscu aktywowania próbki przy użyciu danego źródła oraz energia emitowanych neutronów. Im większa jest gęstość strumienia neutronów, tym większa jest dolna granica wykrywalności. Wykrywalności niektórych pierwiastków uzyskiwane tą metodą analityczną rzędu 10^{-3} ppb (part per billion), co odpowiada 10^{-10} 0/0. Jest to możliwe przy wykorzystaniu potężnych urządzeń do napromieniowywania próbek (np. wysokostrumieniowy reaktor jądrowy lub akcelerator cząstek naładowanych) oraz skomplikowanej aparatury spektrometrycznej i elektronicznej do pomiaru złożonych widm promieniowania gamma oraz automatyzacji wszystkich operacji procesu analitycznego wraz z cyfrową próbką wyników pomiarów spektrometrycznych. Niejednokrotnie dla potrzeb analizy aktywacyjnej, szczególnie w wypadku jednoczesnego oznaczania kilkudziesięciu śladowych pierwiastków w jednej próbce, korzysta się z dużych maszyn liczących.

Dolne granice wykrywalności większości pierwiastków przy zastosowaniu generatora neutronów wynoszą $10^{-2} - 10^{-3}$ 0/0. Przy zastosowaniu izotopowych źródeł neutronów i źródła kalifornowego granice te są odpowiednio niższe – proporcjonalnie do wartości gęstości strumienia neutronów.

Pomiar wzbudzonego promieniowania jądrowego wykonuje się układem spektrometrycznym składającym się z detektora promieniowania i analizatora amplitudy impulsów.

Informacja o obecności oznaczanego pierwiastka w badanej próbce i o jego zawartości brana jest z całej objętości próbki, a nie punktowo czy powierzchniowo. Uzyskuje się tym samym lepsze uśrednienie wyniku. Masy analizowanych próbek, w zależności od

²² J. D. MacLeod, J. M. Ritchie, *Detection of Debasement in (Forged), Silver Coin by Means of Corrosion Potentiometry*, *Archaeometry*, 1, 1981, s. 68.

²³ J. D. MacLeod, J. M. Ritchie, op. cit., s. 65–70.

przyjętego wariantu metody, mogą wynosić od ułamka miligrama do kilku kilogramów.

Metody analizy aktywacyjnej opierają się na reakcjach zachodzących w jądrach atomowych, wskutek czego forma chemicznego występowania oznaczanego pierwiastka w badanym materiale nie jest istotna i nie wpływa na przebieg i wynik analizy. Uzyskany wynik podaje całkowitą zawartość oznaczanego pierwiastka w badanej próbce, niezależnie od związków chemicznych, w jakich on występuje. Może to być zarówno wadą, jak i zaletą metody.

W praktyce stosuje się metodę porównawczą, która polega na jednoczesnym napromieniowaniu (lub w identycznych warunkach) próbki badanej i próbki zawierającej znaną ilość pierwiastka (wzorzec). Następnie dokonuje się pomiaru częstości zliczeń impulsów pochodzących od radionuklidu oznaczanego pierwiastka w próbce i we wzorcu. Częstość zliczeń jest proporcjonalna do zawartości oznaczanego pierwiastka w próbce.

Szukaną zawartość oznaczanego pierwiastka w próbce oblicza się z zależności:

$$\frac{m_x}{m_w} = \frac{I_x}{I_w}$$

gdzie:

m_x – masa oznaczanego pierwiastka w badanej próbce,

m_w – masa tego samego pierwiastka znana we wzorcu,

I_x – częstość zliczeń impulsów pochodzących od próbki,

I_w – częstość zliczeń impulsów pochodzących od wzorca.

Neutronowa analiza aktywacyjna jest całkowicie niszcząca dla małych przedmiotów mieszczących się w reaktorze. Tę wielką zaletę wykorzystuje się przede wszystkim w badaniu numizmatów. Natomiast w wypadku obiektów o dużych rozmiarach pobiera się próbki. Istnieje także metoda tzw. pasmowa (której autorem jest prof. Gordus) otrzymywania próbek o bardzo małej powierzchni. Jedyńą korzyścią tej metody jest łatwiejszy transport w wypadku międzynarodowej współpracy²⁴, ale jest rzadko stosowana.

Analiza aktywacyjna starych monet pozwala uzyskać bardzo cenne wyniki i wnioski. Analiza śladowych zanieczyszczeń metalu daje informację o datowaniu, o złożu, z którego został wydobyty oraz autentyczności obiektu. Przy badaniu monet kryteria te są inne niż w wypadku pozostałych wyrobów przemysłu artystycznego. Stosunek ilościowy trzech głównych składników, np. złota, srebra, miedzi, może rozstrzygnąć o autentyczności monety, określić mniej więcej okres jej powstania. Oczywiście inne śladowe zanieczyszczenia (np. antymon, arsen) też nie są obojętne.

Badania numizmatów neutronową analizą aktywacyjną są prowadzone w różnych państwach Europy Zachodniej i w USA dosyć wyrętkowo. To znaczy, że każdy badający zajmuje się monetami z tego okresu, który go akurat zainteresował lub do jakiego miał dostęp, np. Francuzi badali monety miedziane ze zbiorów Luwru z przed i po reformie monetarnej Dioklecjana,

a Anglicy – srebrne monety z okresu Sasanidów. Mimo braku konsekwencji oraz ciągłości w badaniach można dojść do pewnych prawidłowości w zakresie rozpoznawania autentyczności obiektów. Takim przykładem może być zawartość złota w monetach srebrnych, która różnie kształtowała się na przestrzeni wieków. W okresie antyku złoto, będące śladowym zanieczyszczeniem srebrnych monet w ogóle nie było oczyszczane; podczas wytopu rudy srebra. Po ilości zawartego w monecie złota czasami może dojść do ustalania złoża, z którego była pobrana ruda srebra.

Kraay i Emeleus w 1962 r. przebadali greckie monety srebrne z VI i V w. p.n.e., określając w nich zawartość miedzi i złota. Zawartość miedzi obrazuje skuteczność oczyszczania rudy srebra w procesie wytopu lub też wskazuje na rozmyślne dodawanie miedzi w celu obniżenia wartości monet. Interpretacja danych o ilości miedzi jest czasem utrudniona. Przykładem obniżenia wartości monet jest systematyczne wahanie się zawartości miedzi w monetach srebrnych z Syrakus z V w. p.n.e. odzwierciedlających zmiany w sytuacji politycznej i ekonomicznej. W latach 474–450 p.n.e. monety posiadają szczególnie wysoki poziom miedzi, fakt ten można łączyć ze słabnącą pozycją tyranów z Syrakus, aż do ich wygnania w 460 r. p.n.e. W okresie demokratycznego rządu widoczna jest tendencja w kierunku stosowania wysokiego stopnia czystości srebra. Innym ciekawym przykładem tego zjawiska są monety z Macedonii z V w. p.n.e. gdzie są dwa rodzaje tej samej wartości monety tzw. tetrobol. Jedna na awersie posiada jeźdźca z koniem i zawiera mniej niż 0,2% miedzi, druga – z koniem bez jeźdźca zawiera 5–20% miedzi. Prawdopodobnie pierwsza moneta przeznaczona była dla zagranicznego użytkownika, a druga do użytku wewnętrznego.

W okresie VI i V w. p.n.e. Grecy korzystali z kilku źródeł wydobywania rud srebra. Ateńskie kopalnie z okolic Laurion z V w. p.n.e. charakteryzują się niską zawartością złota. Z rud z tych okolic korzystali w tym okresie także Koryntianie, ale posiadali też inne rudy.

Korynckie srebrne monety z poza okresu 570–430 p.n.e. wyjątkowo mogą zawierać więcej niż 0,5% złota, jednak większość monet zawiera mniej niż 0,05% złota.

Zawartość miedzi w greckich monetach²⁵

1. 570–520 p.n.e. $0,08\% \leq \text{Cu} \leq 0,33\%$

2. 520–460 p.n.e. $0,21\% \leq \text{Cu} \leq 0,74\%$

3. 460–430 p.n.e. $0,18\% \leq \text{Cu} \leq 1,0\%$

W ateńskich monetach z VI w. p.n.e. zawartość miedzi jest większa niż 1%, a może dojść do 3%, natomiast zawartość złota wynosi od 0,1 do 0,5%. W monetach z V w. p.n.e. zawartość miedzi nie przekracza 1%, a złota 0,1%. W II w. p.n.e. zawartość złota w monetach wynosi od 0,1 do 0,5%, a zawartość miedzi wykazuje większe różnice niż w VI w. p.n.e., od 1 do 5%. Wyniki otrzymane dla monet z II w. p.n.e. wskazują, że eksploatowano różne złoża rud srebra²⁶.

W srebrnych monetach z okresu Sasanidów (224–641 r.n.e.) stwierdzono zawartość złota od 0,5 do 1%, mimo że eksploatowano różne kopalnie. Natomiast zawartość miedzi zwykle nie przekracza 6%. Mniejsze zanieczy-

²⁴ E. T. Hall, A. Summing – up from the Point of View of the Scientist, (w:) E. T. Hall, D. M. Metcalt, *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage*,

„Royal Numismatic Society”, 8, 1972, s. 317.

²⁵ J. Fleming, op. cit., s. 108.

²⁶ Z. Goffer, op. cit., s. 222–223.

szczenia (antymon, arsen) pochodzą raczej z rudy miedzi niż od srebra²⁷.

Fałszerstwa monet zdradzają się nie tylko dużą czystością srebra, ale i zawartością złota. Srebro z ostatniego stulecia zawiera mniej niż 0,1% złota, a współczesne mniej niż 0,01%, a nawet poniżej 0,001% złota.

Podobnie bada się monety wykonane z innego metalu – miedzi lub złota – określając ich zanieczyszczenia np. w 1952 r. Ambrosino i Pindrus przebadali monety miedziane ze zbiorów Luwru. Posługując się neutronową analizą aktywacyjną, określili w monetach miedzianych z okresu od 40 lat przed reformą monetarną Dioklecjana (294 r.n.e.) do 200 lat po tej reformie zawartość srebra, złota oraz antymonu. Stwierdzili oni, że w ciągu 250 lat ilość srebra w tych monetach spadła przeszło pięciokrotnie. Monety starsze były bogatsze w złoto i srebro niż monety bite później, po reformie. Zawartość złota malała wraz z zawartością srebra, z czego można wywnioskować, iż było ono zanieczyszczeniem srebra. Z kolei srebro najprawdopodobniej było składnikiem rudy miedzi lub też było celowo dodawane w celu zapewnienia wartości nominalnej monetom miedzianym. W najstarszych monetach nie wykryto antymonu, pojawia się on natomiast w monetach w czasie reformy Dioklecjana i po niej. Zawartość antymonu nie wykazuje specjalnych zmian, wynika stąd wniosek, że jest on zanieczyszczeniem rudy miedzi używanej w czasach reformy i po niej lub dodawano go celowo. Możliwe jest też, że dawniej dodawano srebro dla polepszenia mechanicznych właściwości miedzi, a z czasem zastąpiono go antymonem. Jeśli jest to prawdą to nastąpiła w owych czasach ogromna inflacja²⁸.

Wiedza o składzie starożytnych monet zaczyna się powoli coraz bardziej wyjaśniać. Natomiast inne okresy – od początku średniowiecza do czasów nam bliższych – są prawie zupełnie nie przebadane; nie mówiąc o Polsce gdzie neutronowa analiza aktywacyjna badania obiektów zabytkowych jest zupełnie w powijakach.

Metoda ta ma przed sobą przyszłość ze względu na liczne zalety i to nie tylko w badaniach obiektów numizmatycznych, jak się to głównie obecnie dzieje, ale i innych wyrobów przemysłu artystycznego.

X fluorescencja

Widmo emisyjne promieniowania X posiada charakterystyczne linie związane z liczbą atomową pierwiastka. Detekcja wytworzonego promieniowania fluorescencyjnego i pomiary występujących długości fal umożliwiają identyfikację pierwiastków znajdujących się w próbce lub w obiekcie²⁹.

X fluorescencja jest metodą nieniszczącą, nie wymaga bowiem pobierania próbek, obiekt bada się w całości. Metoda ta umożliwia dokonanie analizy jakościowej oraz ilościowej. W analizie jakościowej mogą być wykryte pierwiastki o większej liczbie atomowej niż 12, a więc od magnezu począwszy³⁰. Podobnie jak neutronowa analiza aktywacyjna, wymaga użycia wzorców,

w których interesujące pierwiastki występują w znanej ilości.

Metoda X fluorescencji dostarcza danych tylko o licu. Lico obiektu zawiera produkty korozji – utlenienia mniej szlachetnych metali, tym samym nie daje odpowiednich danych o składzie oryginalnego stopu. Można uzyskać bardziej prawdziwe dane o składzie stopu, usuwając warstwę korozji o grubości ok. 50 mikronów i to tylko na powierzchni przeznaczony do badania³¹. Średnica powierzchni przeznaczony do badania nie przekracza 1 mm, na takiej powierzchni można usunąć warstwę korozji bez zniszczenia monety³². Konieczna jest w tym wypadku analiza punktowa (inaczej zwana lokalną). Jest to możliwe dzięki zastosowaniu mikroskopy elektronowej. Można wówczas skupić wiązkę elektronów na znacznie mniejszej powierzchni niż wiązka światła (o średnicy ok. 1–2 mikronów). Z reguły 90% informacji pochodzi z głębokości do 50 mikronów, użyskanie danych z większej głębokości jest rzadkie.

X fluorescencja jest szczególnie cenna przy badaniu pozłacanych monet, w wykrywaniu fałszerstw przez polewanie lica szlachetnymi metalami na rdzeniu z metalu nieszlachetnego³³.

Badania przy użyciu X fluorescencji (punktowej), są prowadzone podobnie jak przy neutronowej analizie aktywacyjnej, bez jakiegokolwiek chronologii ciągłości badań. Tymczasem ciągłość jest niezbędna dla uzyskania obrazu używanych stopów, ich składu, zanieczyszczeń składowych charakterystycznych dla poszczególnych epok, państw i miejsc eksploatacji rud oraz sposobu ich wytopu. Obecnie mamy wiadomości wybiórcze, które się zmieniają w miarę dalszych badań w bardziej konkretną całość. I tak np. w 1966 r. Carter przebadał brązowe monety rzymskie z okresu między 276 a 383 r.n.e.³⁴. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że dla otrzymania odpowiedniej wartości monet brązowych dodawane było srebro, jego spadek wskazuje, że kraj przeżywał w owym czasie poważną dewaluację. Jest też bardzo prawdopodobne, że srebro dodawano do miedzi dla polepszenia mechanicznych właściwości stopu monet. W następnych latach władcy albo nie byli tym już zainteresowani lub też chcieli otrzymać ten sam efekt przez dodawanie do stopu antymonu. Stąd w badanych monetach spadkowi srebra towarzyszy wzrost antymonu³⁵.

Inny badacz przebadał pięć srebrnych denarów przedstawiających z profilu królową Faustynę, żonę Marka Aureliusza. Badania wykazały, iż cztery monety są autentyczne, zawierają 75% srebra, zaś piąta moneta jest fałszyfikatem wykonanym ze stopu niklu, cynku i miedzi³⁶.

Metcalf i Schweizer w 1971 r. przebadali zawartość srebra w angielskich srebrnych pensach z okresu 1050–1087 i 1087–1125 n.e. (okres panowania Wilama II i Henryka I)³⁷. W obu okresach średnia zawartość srebra w monetach wynosi 93%. Badania nie dały specjalnie ciekawych wyników, mimo że oparto się na historycznych przypuszczeniach, jakoby wówczas miało miejsce poważne nadużycie mennicze.

²⁷ J. Fleming, op. cit., s. 101.

²⁸ J. Tólgýessy, *Detektyw wieku atomu*, Warszawa 1977, s. 126–127.

²⁹ J. Rutkowski, *Analiza X-fluorescencyjna, (w:) Metody badawcze...*, s. 78.

³⁰ Ibidem, s. 82.

³¹ E. T. Hall, op. cit., s. 318.

³² M. S. Tite, *Methods of Physical Examination in Archaeology*, London 1972, s. 338.

³³ J. Fleming, op. cit., s. 109.

³⁴ Z. Goffer, op. cit., s. 225.

³⁵ Ibidem, s. 225.

³⁶ J. Tólgýessy, op. cit., s. 188.

³⁷ M. S. Tite, op. cit., s. 344–345.

Metodę X fluorescencji, poza badaniami numizmatów, stosuje się też do badań biżuterii oraz innych wyrobów przemysłu artystycznego. Laboratorium Analityczne Henry Francis du Pont Winterthur Museum od 1970 r. używa tej techniki do badania obiektów ze srebra, mosiądzu, ze stopu cyny i ołowiu oraz wczesnoamerykańskiej sztuki dekoracyjnej ze zbiorów tego muzeum. W ramach tych badań przebadano około 1500 obiektów brytyjskich i angielskich ze stopu cyny i ołowiu³⁸.

Badania stopu cyny i ołowiu są rzadkie, ale ich rezultaty ciekawe. Carlson skupia się nad wynikami badań 80 brytyjskich naczyń na wino. Dzięki X fluorescencji uzyskano dane o 13 pierwiastkach ze stopu cyny i ołowiu. Jednak zatrzymano się na analizie czterech głównych pierwiastków: cyny, ołowiu, antymonu i miedzi. Dokładność metody X fluorescencji sprawdzona została przez analizy różnych sztabek i kawałków ze stopu cyny i ołowiu, przebadanych metodami mokrej analizy chemicznej. Przy poziomie 80⁰/₀ cyny błąd wynosił 1⁰/₀, przy 55⁰/₀ – około 10⁰/₀. Aby otrzymać oszacowanie absolutnej zawartości cyny w obiektach, wykonano empiryczną korektę³⁹.

PIXE (particle induced x-ray emission)

Metoda ta została opracowana na uniwersytecie w Bonn w cyklotronie izochronicznym przy użyciu cząstek α o energii 30 MeV. W metodzie PIXE dobrze znanym faktem jest to, że każdy element (pierwiastek) wysyła własne charakterystyczne promieniowanie X, którego energia jest znana. Promienie X wzbudzone są przez cząstkę promieniowania z akceleratora (przyspieszacz). Protony lub cząsteczki α z energią kilku MeV/u, (u = atomowa masa jednostkowa) są zogniskowane w promień o średnicy ok. 1 mm. Promień ten jest kierowany na badany obiekt umieszczony w próżni. Promienie X wysyłane z obiektu są mierzone Si – półprzewodnikowym detektorem o wysokiej rozdzielczości. Czas badania potrzebny dla próbki wynosi około 30 minut. Z energii charakterystycznych linii promieniowania X otrzymanych z położenia linii w widmie pierwiastki są łatwo określone, a intensywność linii odbija ilość każdego obecnego pierwiastka. Przy niskoenergetycznym cząsteczkowym promieniowaniu (1–2 MeV protony) wyniki ilościowe są osiągalne tylko za pomocą wzorców. Przy wysokoenergetycznych wyrzutach wzorce nie są konieczne. Z intensywności linii widmowych może być prosto obliczona wielkość różnych obecnych pierwiastków. Ograniczenia wykrycia ok. 100 ppm mogą być łatwo osiągnięte, można uzyskać lepsze rezultaty przez dłuższy czas naświetlania. Stosując metodę wysokoenergetyczną można dojść do grubości analizowanej warstwy (30–80 μ) zależy to tylko od promieniowania X, osłabienia własności materiału obiektu.

Metodą PIXE mogą być analizowane obiekty, które powinny spełniać dwa warunki: 1) nie powinny być obecne pierwiastki bardzo lekkie; to ograniczenie pody-

ktowane jest właściwościami użytego detektora promieni X, który jest zdolny zmierzyć linie promieniowania X, pierwiastków o $Z > 15$; 2) mają znaną strukturę warstwową, przy nieznannej warstwowej strukturze rezultaty będą sfałszowane. Cienka warstwa tlenku lub korozji będąca na licu mogą być uwzględnione w badaniach pod warunkiem, że energia stracona cząsteczek i absorpcja promieni X w tej warstwie mogą być pominięte. Metoda PIXE może być użyta do badania składu ilościowego bez użycia wzorców, jeżeli jest dostępny wysokoenergetyczny akcelerator. Nieskalowane pomiary powinny być wykonane wiele razy.

Metoda jest nieniszcząca, okres aktywności promieniotwórczej jest taki, jak przy neutronowej analizie aktywacyjnej, za jej pomocą mogą być badane małe i duże obiekty, jeżeli tylko komora do analizowania jest wystarczająco duża⁴⁰. Szczegółowy opis analizy metodą PIXE i charakterystyka jej dokładności zostały opublikowane⁴¹.

Metoda ta jest dobra szczególnie do cennych obiektów archeologicznych. Badano obiekty ze srebra, złota i brązu, m.in. srebrną statuetkę Merkurego, znaną w Bonn w 1896 r. Przedstawia ona młodzieńca w klasycznej pozie, w uskrzydłonym kapeluszu, z sakiewką w prawej ręce. Przez lewe ramię ma przerzucony płaszcz, a przy prawej stopie znajduje się mały baranek. Wysokość postaci wynosi 8,3 cm, z podstawą – 10,4 cm. Kapelusz, płaszcz oraz sakiewka były świeżo pośluczone. Obiekt może być określony na I w.n.e. Merkury, baranek i cokół zostały odlane metodą na tracony wosk, figury są połączone z cokołem przez zgrzewanie lub lutowanie. Woskowe modele boga i zwierzęcia były różnej jakości. Matryca baranka była zdecydowanie gorsza od matrycy postaci ludzkiej. Różnice jakości nasunęły pytanie, czy obydwa elementy są oryginalne, czy też zostały złożone razem dopiero po ich odkryciu⁴². Posłużono się metodą wysokoenergetyczną PIXE w celu zbadania, czy figura, baranek i cokół zostały wykonane z tego samego srebra.

Statuetkę umieszczono w uchwycie pod kątem 45° do osi promienia w środku komory próżniowej. Do wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X użyty został promień cząsteczek α z bońskiego cyklotronu izochronicznego o energii 30 MeV i natężeniu ok. 0,1 nA odpowiedni do 3×10^8 cząsteczek/s. Do analizy wybrano tył prawego barku Merkurego, środek korpusu barana, przód podstawy oraz podstawę poniżej korpusu barana. Każde badanie trwało 30 minut. Wszystkie analizowane miejsca zawierały te same pierwiastki: Ag, Cu, Au, Pb i śladowe Fe, z wyjątkiem baranka, gdzie dodatkowa słaba linia wskazywała na obecność Sn⁴³. Wszystkie badane części, z wyjątkiem baranka, wykazywały wysoki stopień czystości (zawartość Ag + Au) – powyżej 95⁰/₀, wyższy niż srebro współczesne (Ag 92,5⁰/₀). Ze względu na dobry stan zachowania statuetki należało wykluczyć możliwość wzbogacenia lica w srebro wskutek korozji. Większość starych fragmentów (od II w. p.n.e. do I w.n.e.) wykazuje porównywal-

³⁸ J. H. Carlson, *X-ray Fluorescence Analysis of Pewter: English and Scottish Measures*, „Archaeometry”, 2, 1977, s. 147.

³⁹ Ibidem, s. 149.

⁴⁰ H. Mommsen, M. Befort, Q. Fazly, T. Schmittinger i A. B. Follman-Schulz, *Analysis of Silver Statuette of Mercury from Bonn*, „Archaeometry”, 1, 1980, s. 87–88.

⁴¹ K. G. Bauer, Q. Fazly, T. Mayer-Kuckuk, H. Mommsen, P. Schürker, „Nucl. Instr. and Meth.”, 148, 1978, s. 407; H. Mommsen, K. G. Bauer, Q. Fazly, T. Mayer-Kuckuk, P. Schürker, *Rönthenstrahlenanalyse nach Ionisation durch Alpha-Teilchen*, Opladen, Westdeutscher Verlag GmbH 1977.

⁴² H. Mommsen i in., op. cit., s. 87.

⁴³ Ibidem, s. 89.

na zawartość srebra około 95%. Baranek miał wyraźnie inny skład, o mniejszej czystości, zawierał dużo Pb, Sn (2,65%) oraz dużo Fe w stosunku do Merkurego co jest niespotykane także w rzymskich monetach. Na tej podstawie stwierdzono, że Merkury, baranek i cokół były wykonane z różnych stopów. Analiza miejsca pod barankiem wykazała, że połączony był srebrnym lutem użytym 80 lat temu, co sugeruje, że baranka umieszczono na podstawie dopiero po znalezieniu statuetki. Innym przykładem zastosowania metody PIXE do badania brązów jest analiza brązowej figurki Tutenchamona. Figurka początkowo uważana była za przedstawienie faraona Achematona z XVIII dynastii. W 1950 r. H. Ranke zasugerował, że może to być Tutenchamon, co potwierdziły badania stylistyczno-porównawcze. Nieznajomość pochodzenia oraz dziwnie ciemna patyna budziły podejrzenie co do autentyczności figurki. Dla rozwikłania problemu posłużono się badaniami termoluminiscencyjnymi rdzenia odlewu statuetki (dostępny pod prawą nogą – otwarty dzięki korozji). Określono czas powstania na rok 1490 p.n.e. Okres panowania Tutenchamona ustalony został na lata 1334–1325 p.n.e. Ciemna patyna okazała się niezidentyfikowanym organicznym lakierem, który zastosowano później. Lakier ten mógł być także użyty dla nadania figurce wyglądu z „czarnej miedzi”. Miedź sztucznie pociemniano, aby lepiej uwidocznili wprowadzony szlachetny metal. Ślady złota na przykryciu głowy i sutkach kłęczącej postaci jak i dużo wyrobów u grobu Tutenchamona są przykładami techniki „czarnej miedzi”⁴⁴. Próbkę pobrano z trzpienia pod prawym kolaniem i przebadano przy użyciu X fluorescencji wzbudzonej protonami (PIXE).

Uzyskano następujący skład:

Cu (88,7%)	Sn (4,6%)	Pb (0,25%)	As (1,10%)	Sb (0,038%)
Au (4,7%)	Ag (0,75%)	Zn (<=0,56%)	Fe (1,57%)	Hg (<=0,08%)

Badania promieniami X zasugerowały, że trzpień był wlewem w odlew i dlatego można powyższe wyniki uznać za reprezentatywne dla całości składu. Wielkość niektórych pierwiastków jest trochę zaskakująca. Niska zawartość ołowiu sugeruje, że jest ona zanieczyszczeniem rudy miedzi, a nie celowym dodatkiem. Badania w ramach programu MASCA egipskich wyrobów z brązu wykazały, że ołów dodawany był do odlewów ok. 1050 p.n.e., prawie trzy stulecia po okresie panowania Tutenchamona i po ok. 700 r.p.n.e. Natomiast zawartość arsenu jest dość duża, gdy tymczasem narzędzia rolnicze z grobu Tutenchamona zawierają arsen na poziomie 0,1%. Również program MASCA wykazał, że arsen jest obecny w obiektach z okresu do 1100 p.n.e. – w ilości nie więcej niż 0,1%. Spośród 12 przebadanych brązów z New Kingdom z Muzeum Luwru, tylko jeden zawiera więcej niż 0,9% arsenu.

Bardziej zaskakującym wynikiem jest wysoka zawartość w figurce złota (4,7%). Brak jest odpowiedników w programie MASCA badań wczesnych brązów egipskich. Znalaziono tylko jeden przykład z początku dynastii pochodzący z Nubii o podobnej zawartości tego pierwiastka (4,14% Au). Zachodzić tu może wiele możliwości. Być może, że złoto zostało dodane do brązu ze względów rytualnych, aczkolwiek źródła egipskie nie przekazują takich wiadomości. Może dodanie złota miało wywołać efekty wizualne. W późnym okresie Egipcjanie stosowali technikę odlewania miedzi i złota

dla nadania powierzchni brązu przyjemnego błękitnego odcienia. Badanie wykresu współrzędnych koloru dla stopu Cu/Au sugeruje, że zawartość złota w tym brązie jest niewystarczająca, chyba że to wzbogacenie w złoto zostało wykonane w warstwach zewnętrznych. Z wielu możliwości najbardziej przekonującą sugestią jest przypuszczenie, że figurka Tutenchamona została wykonana ze złomu, który zawierał resztki złota lub fragmenty brązu inkrustowanego złotem. Potwierdza to wysoka zawartość srebra (0,75%) jak dla egipskich brązów. Złom mógł być także źródłem arsenu omawianego wcześniej⁴⁵.

W celu ukazania zalet i możliwości metody PIXE w porównaniu z innymi metodami analitycznymi, przeprowadzono w bońskim uniwersytecie interesującą próbę. Przebadano za pomocą metody wysokoenergetycznej PIXE małe fragmenty trzech złotych monet oznaczonych jako BML2, BML3 i BML6. Wcześniej monety te poddano badaniom przy użyciu siedmiu różnych metod analitycznych: 1) metody ciężaru właściwego, 2) neutronowej aktywacji całej monety, 3) neutronowej aktywacji tylko próbki, 4) X fluorescencji (mikrosonda), 5) kamienia probierczego, 6) próby ogniowej, 7) chemicznej analizy.

Metodą PIXE przebadano również dwie monety srebrne oznaczone numerami 19 i 32. Monety te należą do zbioru Asyt z Aten. Były one badane przez Schubigera, Mullera i Gentnera w 1977 r. za pomocą neutronowej aktywacji i atomowej absorpcji spektroskopowej. Badanie monet złotych i srebrnych wykonano w cyklotronie izochronicznym uniwersytetu w Bonn, do wzbudzania promieniowania X użyty został promień cząsteczek α o energii 30 MeV. Strumień o średnicy ok. 1 mm i natężeniu 0,2–0,5 nA został skierowany na próbkę zamontowaną w centrum komory próżniowej. Czas badania dla złotych monet wynosił po 30–50 minut, dla srebrnych po 20 minut każda⁴⁶.

Zawartość (tylko większych i mniejszych składników) w monetach złotych i srebrnych określono przy pomocy metody wysokoenergetycznej PIXE zestawiono z wynikami innych metod. Chociaż są zauważalne małe błędy spowodowane względami technicznymi, to próba sprawdzenia możliwości PIXE spełniła swoje zadanie. Wykazała ona, że metoda ta nawet zastosowana w sposób niedopracowany, bez użycia wzorców jest dobra, prosta i w krótkim czasie daje cenne informacje ilościowe.

Klasyczne mokre analizy chemiczne

Do niedawna mokre analizy chemiczne były głównymi i podstawowymi metodami analitycznych badań zabytkowych obiektów. Obecnie, mimo opracowania wielu nowych metod, są nadal stosowane ze względu na swoją niezawodność oraz dokładność.

Podstawowym elementem tych metod są reakcje chemiczne między badaną substancją lub jej składnikiem a odpowiednio dobranym odczynnikiem. Reakcje te wykonuje się przede wszystkim w roztworach, chociaż

⁴⁴ B. Fishman, S. J. Fleming, *A Bronze Figure of Tutankhamun; Technical Studies*, „Archaeometry”, 1, 1980, s. 81–82.

⁴⁵ Ibidem, s. 82–84.

⁴⁶ H. Mommsen, T. Schmitting, *Test Analysis of Ancient Au and Ag Coins Using High Energy PIXE*, „Archaeometry”, 1, 1981, s. 71.

istnieją też metody suche. Produkty, związki o barwie różnej od barwy substratów, pozwalają wnioskować o składzie analizowanej substancji i tym samym umożliwiają jej identyfikację. Np. na bibule nanosi się krople badanego roztworu i dodaje krople 1% żelazocjanu potasowego – $K_4(Fe(CN)_6)$. Powstanie błękitnej plamy świadczy o obecności Fe^{+3} .⁴⁷

Mokre analizy chemiczne są metodami tzw. bezpośrednimi, nie wymagają wzorców, ani też skomplikowanej aparatury, natomiast niezbędne jest pobieranie próbek. Ze względu na pobieranie możliwie najmniejszych próbek stosuje się metody mikrochemiczne i ultramikrochemiczne. Najczęściej stosuje się mikrokrytaloskopię, analizę kropłową, a zwłaszcza jej modyfikację – metodę pieca pierścieniowego Weisza posiadającą znacznie większą czułość (około 10 razy) oraz dużą szybkość analizy. Stosuje się również często ultramikroanalizę, zwłaszcza w tych wypadkach, gdy pobrana próbka musi być wyjątkowo mała. Opisy różnych sposobów analiz można znaleźć w wielu podręcznikach chemii analitycznej. Mokre analizy chemiczne stosuje się w analizie jakościowej jak i ilościowej. Przykładowo: Henty i Charles w 1970 r. użyli typowej mokrej analizy chemicznej do określenia zawartości srebra w stopie miedź-srebro stosowanym do wyrobu Trachy bizantyńskiej w XII w.n.e. Badania wykazały, że wartość srebra w monetach spadła w ciągu XII w. około 4 razy w stosunku do obowiązującej wartości bilonu (wartości opartej na wadze srebra). Było to najprawdopodobniej spowodowane wystąpieniem znacznej dewaluacji. Zawartość srebra we wczesnych monetach z okresu panowania Jana II i Manuela I była około 2,5 raza niższa niż ich pozorna wartość. W końcu wieku nastąpiło odwrócenie sytuacji, wczesne monety miały więcej srebra niż wskazywała ich wartość. W czasie panowania Alexiusa III obniżono wartość bilonu, co spowodowało powyżej opisaną sytuację, oraz wycofywano monety wczesne, w ten sposób usuwając ten nienormalny stan. Dzięki zastosowaniu klasycznej analizy chemicznej można zbadać zanieczyszczenia niemetaliczne, takie jak węgiel, fosfor, siarkę, będące dodatkami w wyrobach ze stali i żelaza. Obecność węgla może dostarczyć informacji umożliwiających rozróżnienie żelaza kutego od żelaza odlewane i od stali. Zawartość fosforu powyżej 0,4% czyni żelazo twardszym i tym samym nawęglanie jest trudniejsze.⁴⁸

Spektralna analiza emisyjna

Jest ona rodzajem analizy chemicznej, opiera się na badaniu promieniowania emitowanego przez badaną substancję. Źródłem analizowanego promieniowania są atomy substancji niezależnie od jej budowy. Badane promieniowanie należy do zakresu widzialnego, ultrafioletu, rzadziej do tzw. bliskiej podczerwieni, fal elektromagnetycznych. W wytworzonym widmie emisyjnym danego pierwiastka występuje zbiór częstości (długości fal o ściśle określonych wartościach). W wypadku widma substancji o wielu pierwiastkach, widmo zawierać będzie długości fal – linie pierwiastków – składników.⁴⁹

Dzięki spektralnej analizie emisyjnej można uzyskać

analizę jakościową: poprzez pomiar występujących długości fal i porównanie ich ze znanymi wartościami w tablicach określa się pierwiastki występujące w próbce.

Analiza ilościowa dająca procentowy skład jest również możliwa do uzyskania ale jest bardziej skomplikowana. Opiera się ona na związku pomiędzy natężeniem linii emitowanej przez pierwiastek obecny w próbce, a zawartością (stężeniem, koncentracją) tego pierwiastka. Wykonuje się pomiar stężenia, tzw. względny, oparty na porównywaniu natężenia wybranej linii dla próbki i wzorca. Można też określić ilość pierwiastka w próbce w odniesieniu do innego pierwiastka o znacznej zawartości. Następną trudnością jest rodzaj źródła wzbudzenia (dokładne pomiary pierwiastków będących w dużych ilościach w próbce nie są możliwe przy użyciu łuku i iskry). Potencjały wzbudzenia muszą być równe. Jest to możliwe w laserze o tzw. sterowanej dobroci, gdzie impulsy o tej samej energii zapewniają powtarzalność warunków wzbudzenia. Źródłami służącymi do wzbudzenia są: łuk, iskra i laser. Dokładniejsze dane co do budowy i działania można znaleźć w podręcznikach do analizy spektralnej. Pomiaru długości fal dokonuje się za pomocą spektrografów i spektrometrów. Umożliwiają one rozdzielenie widma na poszczególne długości fal. W spektrografach poszczególne linie rejestrowane są na płycie fotograficznej. W spektrometrach detektorami promieniowania są przyrządy fotoelektryczne, które w połączeniu z rejestratorami dają wynik w postaci wykresu przedstawiającego zależność natężenia światła od długości fali.⁵⁰

Zaletą spektralnej analizy emisyjnej jest możliwość wykrycia wielu pierwiastków w jednym pomiarze oraz duża czułość. Daje ona bardzo dobre rezultaty w badaniu małych i śladowych składników. Może być metodą prawie nie niszczącą, gdyż w części wypadków można uniknąć pobierania próbek z obiektów. W wypadku obiektów dużych jest to niemożliwe, ale wówczas pobranie małej próbki jest z reguły dopuszczalne. Czasami metodę tę nazywa się od rodzaju przyrządu spektralnego.

Spektrometria emisyjna stosowana jest do badań wyrobów m.in. z żelaza, stali, miedzi i brązu. Odegrała ona dużą rolę w rozwoju archeologii, umożliwiając analizowanie szerokiego zakresu składników w starożytnych wyrobach. Analiza większych i mniejszych elementów – składników miedzi i brązu ważna jest do ustalenia rozwoju składu stopów stosowanych w starożytności. Np. badania dotyczące początków Wysp Brytyjskich wykonane przez Coghlana i Case w 1957 r. ukazały, że w okresie Beaker przed kulturą Wessex używano miedzi, a nie stopu, dodatek cyny był rzadki. Natomiast zauważono w wielu wyrobach dużą zawartość arsenu. Arsen jako taki jest zanieczyszczeniem rudy miedzi. Ale zawartość powyżej 2% sugeruje na świadome dodawanie tego pierwiastka dla usprawnienia wytopu.

W 1961 r. Britton przebadał obiekty z okresu kultury Wessex i stwierdził w ciągu tego okresu wzrastanie ilości cyny w stopie aż do 18% i zmniejszanie się zawartości arsenu poniżej 1%. W pierwszej fazie kultury Wessex arsenu było jeszcze więcej niż 2%, a cyny mniej niż 8%, zaczęto używać tzw. standardowego brązu – 8% cyny i mniej niż 1% arsenu. Dodatek cyny

⁴⁷ P. Karaszkiwicz, *Chemiczne metody analiz*, (w:) *Metody badawcze...*, s. 34.

⁴⁸ M. S. Tite, op. cit., s. 333.

⁴⁹ J. Rutkowski, *Spektralna analiza emisyjna*, (w:) *Metody badawcze...*, s. 61.

⁵⁰ Ibidem, s. 65.

do miedzi ułatwia odlewanie oraz polepsza mechaniczne właściwości metalu, bez trującego dymu, jaki dawał arsen w trakcie topienia.

Analizy wyrobów brytyjskich z połowy i końca epoki brązu przeprowadził Brown i Blin-Stoyle w 1959 r.⁵¹ Z obiektów wydobyto za pomocą wiertła próbki o wadze 10 mg nie skorodowanego metalu. Zadaniem tych badań było wyszukanie różnic w składzie metalu, który musiał być współzależny od zmian rodzaju brązu lub od sukcesywnego rozwoju przemysłu. Jednym z ważniejszych ustaleń była wyraźna technologiczna różnica pomiędzy metalem ze średniej a późniejszej epoki brązu, głównie w obecności ołowiu w końcu epoki (od 4 do 7⁰/₀), w przeciwieństwie do połowy, kiedy to ołów był obecny w brązach jedynie jako zanieczyszczenie (mniej niż 1⁰/₀)⁵². Mechaniczne właściwości stopu z ołowiem są gorsze od stopu z cyną. Natomiast stop z ołowiem łatwiej wpływa do formy i posiada niższy punkt topliwości. Analizując mniejsze i śladowe składniki w wyrobach brązowych można próbować określić pochodzenie rud używanych w starożytności. Większość zanieczyszczeń może być przypisana miedzi. Obecne w rudzie różne zanieczyszczenia, ich proporcje mówią o metodzie ekstrakcji metalu z rudy. Trudnością w określeniu źródła rudy za pomocą chemicznej analizy jest niejednorodność składu chemicznego rudy w poszczególnych źródłach, podobieństwo składu i użycia w środkowej i końcowej epoce brązu⁵³.

Absorpcyjna spektrometria atomowa

Jest metodą oznaczania pierwiastków chemicznych; polegającą na absorpcji promieniowania przez substancje w stanie pary⁵⁴. Może być zaliczana do instrumentalnych metod analizy na drodze „mokrej”. Absorpcyjna spektrometria atomowa podlega pewnym zależnościom, ale przedstawia korzyści wynikające z łatwości stosowania i względnej łatwości przygotowania wzorca⁵⁵. Jest metodą prostą, w zasadzie wystarczy rozpuścić stop, ewentualnie dodać czynnik tłumiący oddziaływanie, aby otrzymać roztwór gotowy do pomiaru. Sam pomiar jest bardzo szybki, wymaga do oznaczenia każdego pierwiastka lampy ze specjalną katodą wnękową i szczegółowego wzorcowania dla każdego pierwiastka. Koincydencje spektralne są rzadkie, oddziaływania wzajemne są słabe i łatwe do usunięcia. Można więc łatwo rozróżnić pierwiastki o podobnych właściwościach chemicznych⁵⁶.

Absorpcyjna spektrometria atomowa analizuje w zasadzie jeden pierwiastek po drugim. Nie można tak jak w spektrometrii emisyjnej uzyskać w krótkim czasie pełnej analizy stopu. Pewnym ograniczeniem jest niemożność oznaczenia węgla i siarki, bardzo trudne jest oznaczenie krzemu oraz mało efektywne fosforu⁵⁷. Następną wadą jest konieczność pobierania próbek z obiektu.

Absorpcyjna spektrometria atomowa umożliwia uzyskanie analizy jakościowej i ilościowej. Jest najlepszą, najczulszą metodą oznaczania dla mniej więcej 12 pierwiastków. Ostatecznym ograniczeniem jej precyzji

oraz czułości jest łatwiejsze lub trudniejsze przeprowadzenie oznaczanego pierwiastka w stan pary atomowej. Można to uzyskać za pomocą różnych urządzeń do atomizacji: palnika, pieców wysokotemperaturowych oraz bezpośredniego przeprowadzenia w stan pary próbki metalicznej zmieszanej z proszkami samozapalającymi, wbudowanie próbki do katody wnękowej lampy itd. Przy bezpośredniej atomizacji próbek w stanie stałym można zwiększyć czułość, czasem ze szkodą dla powtarzalności, ale wówczas konieczne są wzorce o składzie i budowie podobnej do stopu badanego⁵⁸.

Absorpcyjna spektrometria atomowa stosowana jest stosunkowo rzadziej niż inne metody. Podobnie jak spektrometrię emisyjną, stosuje się ją do badania składu małych i śladowych składników w wyrobach z żelaza, stali, miedzi i brązu.

Ciekawym przykładem zastosowania oraz możliwości absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest porównanie wyników badań przeprowadzonych na wyrobach ze średniej i późnej epoki brązu w British Museum. M.A. Brown badała i analizowała wyniki obu metod: spektrometrii emisyjnej zastosowanej przez Brown i Blin-Stoyle w 1959 r. i absorpcyjnej spektrometrii atomowej zastosowanej w Laboratorium Badawczym Muzeum Brytyjskiego. W obu metodach próbki były pobierane jednakowo przy użyciu tego samego typu wiertła, o tej samej wadze 10 mg, wszystkie z nie skorodowanego metalu⁵⁹.

Przy pomocy absorpcyjnej spektrometrii atomowej określono jedenaście składników i zestawiono z wynikami z spektrometrii emisyjnej w opracowaniu Brown i Blin-Stoyle (1959 r.). Kobalt nie był określony przez spektrometrię emisyjną, cynk natomiast był określony przez Brown i Blin-Stoyle w ilości poniżej ograniczenia 0,01⁰/₀ i to zgadza się z wynikami absorpcji spektrometrii atomowej, która wykazała, że zawartość cynku była mniejsza niż ograniczenia 0,02⁰/₀. Porównywanie obu metod na tych samych brązach wykonanych przez dwa laboratoria wykazało pewne niezgodności wyników. W niektórych składnikach są one większe, w innych mniejsze. Duże niezgodności wystąpiły w odniesieniu do ołowiu. Wyniki otrzymane przez Laboratorium Badawcze Muzeum Brytyjskiego są 2–3,5 raza wyższe od wyników uzyskanych przez Brown i Blin-Stoyle. Powodem błędów w spektrometrii emisyjnej jest efekt samoabsorpcji, który pojawia się, kiedy w próbce jest odpowiednio wysoka zawartość składników. Jest to szczególnie dotkliwe w wypadku ołowiu. Prawdziwa procentowość ołowiu nie może być uzyskana dla brązów zawierających powyżej 4⁰/₀ tego pierwiastka. Wskutek braku zgodności w wynikach dwóch metod przy oznaczaniu zawartości ołowiu powtórzone zostały badania na nowych próbkach za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wyniki uzyskane z powtórnego badania okazały się bardzo bliskie do wartości otrzymanych uprzednio. Te śladowe różnice mogły być spowodowane tym, że ołów był obecny w znikomych kulistych formach w strukturze metalu i dlatego jego zawartość w próbkach była minimalnie róż-

⁵¹ M. S. Tite, op. cit., s. 330.

⁵² M. J. Hughes, *British Middle and Late Bronze Age Metalwork: Some Reanalyses*, „Archaeometry”, 2, 1979, s. 195.

⁵³ M. S. Tite, op. cit., s. 331–332.

⁵⁴ M. Pinta, *Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowa-*

wania w analizie chemicznej, Warszawa 1977, s. 21.

⁵⁵ Ibidem, s. 531.

⁵⁶ Ibidem, s. 532.

⁵⁷ Ibidem, s. 531.

⁵⁸ Ibidem, s. 533.

⁵⁹ M. J. Hughes, op. cit., s. 195.

na. Błędy w zawartości ołowiu nie mogą unieważnić analitycznych grup określonych przez Brown i Blin-Stoyle (grupa I $< 1\%$ ołowiu, grupa II $> 1\%$ ołowiu). Wszystkie wyroby powinny być przydzielone do tych samych grup na podstawie skorygowanych zawartości ołowiu (grupa I $> 7\%$ ołowiu, grupa II zawierająca pomiędzy $20\text{--}40\%$).

Procentowość miedzi i cyny są systematycznie niższe w wynikach Laboratorium Badawczego Muzeum Brytyjskiego niż u Brown i Blin-Stoyle. Wyższa procentowość ołowiu ustalona przez Laboratorium Badawcze zgadza się z niższymi wartościami miedzi i cyny. Żelazo ma tendencję być nieznacznie wyższe w wynikach Laboratorium Badawczego niż u Brown i Blin-Stoyle z wysokim odchyleniem wzorcowym. W wypadku niklu, bizmutu, żelaza i arsenu zgodność wyników jest do przyjęcia. Dobrą zgodność wyników w obu metodach wykazuje antymon i srebro⁶⁰.

Dzięki absorpcyjnej spektrometrii atomowej uzyskano bardziej precyzyjne informacje o wyrobach z późnej epoki brązu.

Isotopowa analiza ołowiu

Analiza izotopowa umożliwia oznaczenie składu izotopowego danego pierwiastka w badanej substancji. Oparta jest na wykorzystaniu zależności niektórych właściwości fizycznych od składu izotopowego lub rzadziej od specyficznych reakcji jądrowych danego izotopu⁶¹. Metoda ta wymaga pobrania próbki $10\text{--}20$ mg metalu. Określenie rodzaju izotopu pozwala ustalić na zasadzie porównań miejsca pochodzenia rudy metalu-galeny. Skład izotopowy ołowiu znajdującego się w stopach brązu nie ulega zmianie. Typowa ruda zawierająca następujący skład izotopowy: $1,40\%$ (^{204}Pb), $25,1\%$ (^{206}Pb), $21,7\%$ (^{207}Pb) i $52,3\%$ (^{208}Pb) zachowa taki skład także w gotowym przedmiocie. Wyrażony stosunkiem izotopów skład ten przedstawiał się będzie: $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,0558$ itd.⁶²

Rudy pochodzące z różnych okręgów górniczych wykazują istotne różnice w stosunku izotopów. Większe zróżnicowanie pochodzenia rud następuje od początków naszej ery. Dlatego czasami są trudności w określaniu pochodzenia rudy. Np. rzymskie emisje cesarskie z lat $110\text{--}310$ n.e. wykazują jednolity skład izotopowy ołowiu. Wyniki analizy izotopowej nie pozwalają z całą pewnością łączyć ich z bardziej znanymi regionami górniczymi Morza Śródziemnego, ani z Rio Tinto w południowej Hiszpanii, ani z wschodnimi złożami, takimi jak Trabzon nad Morzem Czarnym. Nie pasują też do złóż etruskich w okolicach Campiglia Marttima, wówczas Populonia w Italii. Podobne trudności występują przy określaniu źródeł rudy używanej w tym samym okresie w zachodnich prowincjach Cesarstwa w takich mennicach, jak Londyn.⁶³

Przed naszą erą sytuacja przedstawiała się inaczej, np. próbka rudy pobranej z okręgu górniczego Laurion (ok. 40 km od Aten) wykazała w analizie następujące stosunki izotopowe: $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,0530$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0599$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8307$.

Doskonale zgadzają się z tą pojedynczą analizą rudy z Laurion w stosunkach izotopowych, ateńskie monety brązowe z okresu od 330 do 50 p.n.e. (o zawartości ołowiu od 3 do 21%) oraz monety z Egiptu, Syrii i Rzymu z tego samego wczesnego okresu. Niewielkie wahania w rezultatach izotopowych są spowodowane różnicą materiału w obrębie tej samej kopalni⁶⁴.

Możliwości zastosowania analizy izotopów ołowiu są naprawdę duże, ponieważ pierwiastek ten występuje nie tylko w wyrobach z brązu, ale również srebra i złota. Nie ma znaczenie wielkość obiektów, można nią badać numizmaty, rzeźby, jak i wyroby przemysłu artystycznego. Metodą tą można określać pochodzenie rudy metalu a pośrednio autentyczność obiektu. Jedyną możliwością pomyłki jest powtórne przetapianie metalu.

Badania metalograficzne

Dostarczają one informacji o obecności stopu węgla-żelaza o technologii i technice wyrobu (nawęglanie, hartowanie, odpuszczanie)⁶⁵.

Tradycyjne metody badań metalograficznych wymagają pobierania próbek przez nacinanie lub przecinanie jakiejś partii obiektu, co powoduje pewne zniszczenie. Powszechnie wykorzystywana jest metoda badań metalograficznych przy użyciu mikroskopu optycznego. Umożliwia ona otrzymywanie danych o mikrostrukturze metalu, ale nie daje pełnego jej obrazu; większe możliwości daje mikroskop elektronowy. Szczegółowa analiza mikrostruktury pozwala określić technologię wytwarzania danego przedmiotu metalowego⁶⁶.

Do badań przy użyciu mikroskopu elektronowego zastosowano nową metodę sporządzania próbek w postaci cienkich folii, wykonanych z pobranego fragmentu obiektu. Adam i Zbigniew Mazur zastosowali powyższą metodę do badań obiektów zabytkowych. Celem badań była obserwacja struktury starożytnych przedmiotów metalowych pod kątem występowania efektów związanych z wielowiekowym niskotemperaturowym starzeniem oraz ustalenie lub też weryfikacja warunków technologicznych ich wytwarzania. Proces niskotemperaturowego starzenia polega na wydzieleniu z roztworu stałego ferrytu – dyspersyjnych cząstek żelaza Fe_{16}N_2 oraz cementytu trzeciorzędowego w temperaturach zbliżonych do otoczenia⁶⁷. Próbki pobrane z różnych warstw kęsa żelaznego z Maszkowic, pochodzącego z osady z okresu kultury łużyckiej. Jest to półprodukt hutniczy o małym stopniu obróbki plastycznej. Kęs z Maszkowic był już badany i stwierdzono wówczas znikomą obecność miedzi, znaczny stopień nawęglania (do $0,7\%$ C) oraz strukturę perlityczno-ferrytyczną. Następne próbki pobrano z obrzeża umber tarczy pochodzącej z cmentarzyska późnorzymskiego z Opatowa oraz z gwoździ pochodzących prawdopodobnie z magazynu Legionu rzymskiego znalezionej w Inchtuthil Perthshire w Anglii. Ten potężny zbiór gwoździ ok. 2 tony pochodzi z okresu między $83\text{--}87$ r. n.e. Umbo tarczy oraz gwoździe są przedmiotami o bar-

⁶⁰ Ibidem, s. 200–202.

⁶¹ *Encyklopedia techniki – chemia*, Warszawa 1965, s. 28.

⁶² J. Fleming, op. cit., s. 151.

⁶³ Ibidem, s. 151.

⁶⁴ Ibidem, s. 151.

⁶⁵ M. S. Tite, op. cit., s. 333.

⁶⁶ A. i Z. Mazur, *Badania znalezisk żelaznych przy użyciu nowoczesnej techniki mikroskopii elektronowej, transmisyjnej i optycznej*, „Archeologia Polski”, nr 1, 1976, s. 11.

⁶⁷ Ibidem, s. 14.

dzo dużym stopniu obróbki plastycznej⁶⁸. Badania metalograficzne wykonano pod mikroskopem optycznym. Zgłady oglądano zarówno w stanie nie trawionym, jak i po wytrawieniu (40% roztworem alkoholowym HNO₃). W próbce z kęsa pobranej w pobliżu powierzchni stwierdzono strukturę perlityczno-ferrytyczną, natomiast w głębszych warstwach przekroju wykryto strukturę zawierającą perlit i siatkę cementytu wtórnego na granicach ziaren oraz wtrącenia niemetaliczne. Zaobserwowano niespodziewanie wysoki stopień nawęglania występujący na dużej głębokości w całym przekroju badanych próbek. Analiza chemiczna na zawartość węgla z różnych stref przekroju kęsa wykazała, że średnia zawartość węgla w pobranych próbkach wynosi 1,10%.

W analogiczny sposób przebadano próbki z obrzeża umber tarczy i z gwoździ. W wypadku próbek pobranych z gwoździ badania mikrostruktury wykazały, że struktura perlityczna występuje w obszarze głowy gwoździ, wzdłuż brzegów i na końcu ostrza, w pozostałych zaś partiach przeważa struktura ferrytyczna. Występują liczne nieciągłości materiału i wtrącenia niemetaliczne. Analiza chemiczna ujawniła, że jest to żelazo niskofosforowe, we wtrąceniach niemetalicznych występuje mangan i krzem.

Następnie z trzech wymienionych obiektów wybrano próbki do sporządzenia cienkiej folii, dla obserwacji pod mikroskopem elektronowym. Nadają się tylko takie próbki, które nie mają zbyt dużej ilości wtrąceń niemetalicznych, produktów korozji, licznych porowatości. Metoda sporządzania cienkiej folii odbywa się w trzech etapach:

– etap pierwszy, mechaniczne ścienianie próbki do grubości ok. 0,04 mm, następnie chemiczne pocienianie w mieszaninie H₂O₂ i HF w stosunku 95:5 w temperaturze pokojowej do grubości 0,02–0,01 mm; szybkość rozprowadzania regulowana jest zmianą tego stosunku, tak aby zawsze suma równała się 100;

– etap drugi – wstępne polerowanie elektrolityczne w mieszaninie CH₃COOH i HClO₄ w stosunku 10:1. Warunki polerowania: gęstość prądu 0,1–0,2 A/cm², napięcie ok. 30 V, temperatura ok. 15°C;

– etap trzeci – końcowe polerowanie elektrolityczne w odczynniku Morrissa o składzie: CH₃COOH – 250 ml, CrO₃ – 50 g, H₂O dest. – ok. 1 ml. Warunki polerowania: gęstość prądu ok. 0,1 A/cm², napięcie 30–40 V, temperatura ok. 15°C.

W końcowym efekcie uzyskano cienką folię o grubości ok. 2500 Å (1 Å = 10⁻⁸ cm)⁶⁹.

Tak przygotowane cienkie folie z analizowanych obiektów poddano obserwacji w mikroskopie elektronowym. Autorzy użyli mikroskopów elektronowych transmisyjnych JEM – 5 Y i TESLA 413 oraz mikroskopu elektronowego skaningowego JEOL do analizy struktury przelomu wykonanej w temperaturze – 196°C.

Obserwacje struktury kęsa żelaznego dokonanej na cienkich foliach za pomocą mikroskopu elektronowego wykazały, że dominująca jest struktura perlityczna, natomiast struktura ferrytyczna występuje sporadycznie. Powierzchnia jest typowa dla kruchego międzykrystalicznego przelomu. Obserwacja folii wykonanych

z umber tarczy wskazuje na strukturę ferrytyczną, w kilku miejscach zaobserwowano występowanie perlitu oraz płytkowych wydzielen. Przeprowadzono tzw. analizę śladów, która pozwoliła na zidentyfikowanie z dużym prawdopodobieństwem azotków żelaza Fe₁₆N₂. Obserwacja folii z głów badanych gwoździ wykazała strukturę perlityczną, sporadycznie występuje ferryt, zaobserwowano również płytki cementytu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można ustalić warunki i technologie wytwarzania powyższych obiektów. Np. z całą pewnością stwierdzono, że kęsa z Maszkowic był odkuty z wysokowęglowej stali; wysoka zawartość węgla była wynikiem procesu nawęglania „pierwotnego”. Prawdopodobnie jest to pierwsze znalezisko kęsa stalowego z tak wczesnego okresu. Umbo tarczy o strukturze ferrytycznej, w której widoczne są płytkowe wydzielania azotków żelaza Fe₁₆N₂, jest przykładem wieloletniego niskotemperaturowego starzenia. Nieliczne zmiany występujące na powierzchni gwoździ mogą świadczyć o tym, że materiał nie był przegrzewany, a więc temperatura początku kucia była stosunkowo niska⁷⁰.

Technika mikroobserwacji

Jest nową metodą badań metalurgicznych. Jej nowość głównie polega na odmiennym sposobie pobierania próbek z obiektu. Badanie jego chemicznych, mechanicznych i strukturalnych właściwości przeprowadza się na wąskich cylindrycznych próbkach, tzw. rdzeniach, pobranych z całej grubości obiektu. C. Panseri i M. Leoni użyli do wycięcia takich próbek specjalnego urządzenia (prod. Federici Company of Milan) o nazwie „Ultra-elektra”, przystosowanego specjalnie do cięcia szczególnie twardych materiałów. Urządzenie to umożliwia wycięcie wąskich, cylindrycznych rdzeni dzięki połączeniu: wysokoczęstotliwych elektrycznych wylądowań i elastycznych wibracji, przy akustycznych i ultradźwiękowych częstotliwościach. Zastosowana elektroda jest małą miedzianą rurką o cienkich ściankach, pozwalającą otrzymać pożądaną średnicę próbki. Elektroda ta nie powoduje mechanicznych ubytków i umożliwia pobieranie próbek z obiektów nawet mocno skorodowanych. Ze względu na chłodzenie i izolację proces wycinania musi być przeprowadzony w kąpieli olejowej. Otrzymane w ten sposób cylindryczne próbki mają średnice 2–3 mm, otwór powstały przez pobranie próbki jest minimalnie większy. Otwory powstałe w obiekcie mogą być naprawiane przez wprowadzenie „korków” o wielkości pobranych rdzeni i z tego samego metalu co badany.⁷¹ Rdzenie można użyć do badań makro i mikrostruktury np. przekroje do spektrografii, sklerometrii i innych.

Badanie mikroskopowe takiej próbki jest możliwe – po jej wytrawieniu i wypolerowaniu – bezpośrednio pod mikroskopem lub repliki wykonanej z powierzchni rdzenia. Dobre doprowadzenie elektrycznej charakterystyki obwodu oraz jakość elektrolitu trawiącego lico ujawnia strukturę rdzenia. Do obiektów bardzo zniszczonych nie można stosować normalnych metod labo-

⁶⁸ Ibidem, s. 12–13.

⁶⁹ Ibidem, s. 15.

⁷⁰ Ibidem, s. 32–33.

⁷¹ C. Panseri, M. Leoni, *Advanced Methods for the Metallurgical Examination of Archaeological Metal Objects*, (w:) G. Thomson red., *Recent Advances in Conservation*, London 1963, s. 101.

ratoryjnych. Wykorzystuje się wówczas cylindryczne elektrolityczne ogniwo, posiadające na jednym końcu krążek zapewniający idealne przyleganie ogniwa do polerowanej powierzchni. Katoda znajduje się w środku ogniwa, elektrolit przechodzi przez rurkę siłą pompy zanurzonej w pojemniku z elektrolitem; katoda jest połączona obwodem elektrycznym⁷².

W wypadku niemożności wykonania mikrofotografii z powierzchni wypolerowanego rdzenia można wykonać jej replikę. Powierzchnię wytrawioną i wypolerowaną pokrywa się roztworem żywicy, tak aby otrzymać blon-

⁷² Ibidem, s. 102.

⁷³ Ibidem, s. 103.

kę o grubości 0,2 mm. Wysychanie błonki można przyspieszyć przez działanie promieniami IR, następnie błonkę odrywa się, unikając odkształcenia. Replika jest gotowa do mikrofotografii. Najlepsza do wykonania repliki jest żywica metakrylowa, a w szczególności nitrocelulozowa. Metoda ta jest efektywna gdy stosuje się mikroskop fazowy. Można też inaczej przygotować replikę, tzw. faksymile, metodą utworzenia błony z żywicy na gładkim szkle, a następnie nanieść ją na badaną powierzchnię zwilżoną rozpuszczalnikiem (benzolem, octanem amylu)⁷³.

mgr Marek K. Ślesiński
Kraków

METHODS OF IDENTIFYING FORGED METAL WORKS OF ART

The present article is a continuation of the subject already published in this magazine under the title „Methods of Forging Metal Objects” („Ochrona Zabytków”, 1982, nos 3-4). It gives a full survey of techniques used to identify forgeries of metal works of art. The author discusses and gives his opinion of visual and UV examinations, examinations by means of specific weight, measurement of the po-

tential of corrosion, neutron activating analysis, X fluorescence method, PIXE method and a classical wet chemical analysis, spectral emission analysis, metallurgic tests, a technique of absorptive atom spectrometry, isotopic analysis and a micro-observation technique.

The survey of these methods has been illustrated with examples of the studies that are carried out in the world.

BOGUMIŁA J. ROUBA

PLÓTNA JAKO PODOBRAZIA MALARSKIE

Powszechny jest pogląd, że podobrazia drewniane są podłożami aktywnie uczestniczącymi w procesach destrukcji namalowanych na nich obrazów. Podobrazia tekstylne uważane są za znacznie bardziej obojętne, a ich główną wadę widzi się w tym, że same łatwo ulegają uszkodzeniom. Duży udział w kształtowaniu takich przekonań ma fakt istnienia znacznej dysproporcji w wiedzy podstawowej dotyczącej drewna i tkanin. Drewnem zawsze interesowali się specjaliści z wielu dziedzin nauki z uwagi na jego powszechne stosowanie w budownictwie, konstrukcjach, przemyśle. Istnieje ponadto ogromna wiedza praktyczna, pomagająca zrozumieć procesy starzenia i zmian właściwości drewna zachodzące w miarę upływu czasu. W odniesieniu do tkanin również istnieje wiedza praktyczna dotycząca ich użytkowania, jednakże jest ona mało przydatna dla konserwatorów, ponieważ funkcja tkaniny w codziennym życiu jest zupełnie inna niż funkcja tkaniny w namalowanym na niej obrazie. Badania naukowe prowadzone przez specjalistów włókienników służą niemal wyłącznie poszukiwaniu optymalnych metod i warunków przerobu włókien. Badania te sięgają najdalej do określania zachowania tkanin podczas użytkowania, obliczanego na kilku-, najwyżej kilkusetletnie okresy. W rezultacie takie zagadnienia, jak np. starzenie tkanin czy zmiany ich właściwości po kilkusetletnim użytkowaniu, nie interesują nikogo poza konserwatorami.

Badania tych zagadnień prowadzi obecnie kilka ośrodków konserwatorskich na świecie. Spośród prac wykonanych i opublikowanych na uwagę zasługuje m.in.

dorobek połączonego Zespołu Laboratorium Technologii Tekstylniej Politechniki w Delft i Laboratorium Badania Zabytków w Amsterdamie. Zespół ten, powołany przez ICOM, realizował w latach siedemdziesiątych szeroki program badawczy, w wyniku którego wyjaśniono wiele zjawisk związanych ze starzeniem płócien i włókien. Opracowano m. in. teoretyczny model degradacji celulozy z bawełny¹. Trwają prace nad teorią degradacji celulozy. Przebadano i uporządkowano zagadnienie wpływu poszczególnych czynników wywołujących starzenie tkanin na jego szybkość i przebieg. Określono rodzaje zmian zachodzących we włóknach i częściowo w tkaninach². Najnowsze osiągnięcia w badaniach nad tkaninami zabytkowymi przedstawione zostały na konferencji ICOM zorganizowanej w 1981 r. w Waszyngtonie.

Jakkolwiek wszystkie te prace wyjaśniają wiele zjawisk dotychczas niezrozumiałych, to ogromna jest jeszcze liczba problemów nie tkniętych przez naukę a uciążliwych dla praktyki konserwatorskiej.

Prezentowana poniżej praca stanowi próbę stworzenia możliwie najprostszego „warsztatu badawczego”, który dałby konserwatorowi-praktykowi możliwość po-

¹ R. Elma, A. H. J. Nijhof, *A Model for the degradation of Cotton*, „J. Polymer Sci.”, Symposium no 42, 1545-1562, 1973.

² J. E. Leene, L. Demeny, R. L. Elema, A. J. dr Graaf, J. J. Surtel, *Artificial Ageing of Yarns in Presence as Well as in Absence of Light and Under Different Atmospheric Conditions*, ICOM Conference, Venice 1975.