

Arletta Piasecka, Andrzej Podgórski, Alina Tomaszewska-Szewczyk
UMK, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa,
Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych

Zastosowanie metod analitycznych w badaniu dawnych technik złocień na podłożu metalowym

*Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki
nr rej.: N N105 294639*

Wprowadzenie

Współczesne metody analityczne pozwalają na identyfikację techniki, która została zastosowana do naniesienia warstwy złota na metalowe podłoże zabytku. To rozpoznanie może być przeprowadzone sposobami bazującymi na detekcji sygnałów pochodzących od wzbudzonych atomów, które spontanicznie emitują promieniowanie elektromagnetyczne¹. Jest ono rejestrowane przez detektor i przetwarzane na widmo liniowe charakterystyczne dla danego pierwiastka. Obecnie stosowane detektory promieniowania pozwalają na analizę jakościową i ilościową pierwiastków w badanej próbce.

Na materiale zabytkowym sprawdzono możliwości następujących technik analitycznych: fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej² – XRF

¹ A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, t. 1, Warszawa 1999, s. 12–117; J. D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, Warszawa 1997, s. 19–39.

² O. Berger, *Observations and questions on gold artifacts from underwater excavations The view of an archaeologist-restorer working in situ*, “ArcheoSciences, revue d’archéométrie”, 33,

(ang. X-Ray Fluorescence), skaningowej mikroskopii elektronowej – SEM (ang. *scanning electron microscopy*), sprzężonej ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego³ – EDS (ang. *energy dispersive spectroscopy*) czy spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym⁴ – LIBS (ang.

2009, s. 383–387, <http://archeosciences.revues.org/2494>; D. Ferro, V. Virgili, A. Carraro, E. Formigli, L. Costantini, *A multi-analytical approach for the identification of technological processes in ancient jewellery*, “ArcheoSciences”, 33, 2008, s. 51–57, <http://archeosciences.revues.org/1997>; W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 1997, s. 368–369; F. Reiff, M. Bartels, M. Gastel, M. Ortner, *Investigation of contemporary gilded forgeries of ancient coins*, “Fresenius Journal of Analytical Chemistry”, 371, 2001, s. 1146–1153, <http://dx.doi.org/10.1007/s002160101082>; T. Trojek, M. Hložek, *X-ray fluorescence analysis of archaeological finds and art objects: Recognizing gold and gilding*, “Applied Radiation and Isotopes”, 70, 2012, s. 1420–1423, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.03.033>; I. Ortega-Feliu, A. I. Moreno-Suárez, B. Gómez-Tubío, F. J. Ager, M. Á. Respaldiza, S. G.-D. De La Vega, O. Rodríguez Gutiérrez, *A comparative study of PIXE and XRF corrected by Gamma-Ray Transmission for the non-destructive characterization of a gilded roman railing*, “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B”, 268, 2010, s. 1920–1923, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.102>.

³ D. Ferro, V. Virgili, A. Carraro, E. Formigli, L. Costantini, op. cit., s. 51–57, <http://archeosciences.revues.org/1997>; F. Reiff, M. Bartels, M. Gastel, M. Ortner, op. cit., s. 1146–1153; A. Giunliá-Mair, *On surface analysis and archaeometallurgy*, “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B”, 239, 2005, s. 35–43, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.178>; G. M. Ingo, G. Guida, E. Angelini, G. Di Carlo, A. Mezzi, G. Padeletti, *Ancient Mercury-Based Plating Methods: Combined Use of Surface Analytical Techniques for the Study of Manufacturing Process and Degradation Phenomena*, “Accounts of Chemical Research 46”, 2013, s. 2365–2375, <http://dx.doi.org/10.1021/ar300232e>; G. M. Ingo, E. Angelini, T. De Caro, G. Bultrini, *Combined use of surface and micro-analytical techniques for the study of ancient coins*, “Applied Physics A”, 79, 2004, s. 171–176, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2510-8>; G. M. Ingo, T. De Caro, G. Padeletti, G. Chiozzini, *Microchemical investigation on Renaissance coins minted at Gubbio (Central Italy)*, “Applied Physics A”, 79, 2004, s. 319–325, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2526-0>.

⁴ W. Skrzeczanowski, *Badania dzieł sztuki prowadzone w IOE WAT za pomocą spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem*, „Prace Instytutu Elektrotechniki”, 234, 2008, s. 217–223; A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, W. Napadlek, *Zastosowanie laserowo indukowanej spektroskopii emisyjnej do badania składu chemicznego i grubości powłok metalicznych*, „Prace Instytutu Elektrotechniki”, 228, 2006, s. 179–187; R. Ostrowski, W. Skrzeczanowski, J. Marczak, A. Sarzyński, *Spektroskopowe badania warstw malarskich sklepienia Auli Leopoldyna*, „Prace Instytutu Elektrotechniki”, 245, 2010, s. 108–120; W. Skrzeczanowski, *Stratygrafia warstw wierzchnich metalowych dzieł sztuki metodą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym*, „Prace Instytutu Elektrotechniki”, 244, 2010, s. 35–48; R. S. Harmon, J. Remus, N. J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J. L. Gottfried, F. C. DeLucia, A. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) – an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ*

laser – induced breakdown spectroscopy). Wszystkie metody charakteryzują się: względnie dużą selektywnością i wykrywalnością pierwiastków na poziomie milionowych części, pozwalają w łatwy i szybki sposób zidentyfikować oraz określić koncentracje pierwiastków w analizowanej próbce. Mają również swoje ograniczenia. Mogą wymagać pobrania niewielkiej ilości próbki z obiektu zabytkowego lub/i dostarczenia materiału do urządzenia, komórki pomiarowej. W wyniku oddziaływania impulsu laserowego z obiektem zabytkowym może nawet dojść do jego uszkodzenia. Trudno zatem zaliczyć je do grupy metod bezinwazyjnych czy oznaczeń wykonywanych *in situ* bezpośrednio na obiekcie²⁻⁴.

1. Elementarne podstawy zastosowanych metod badawczych

Jako źródło wzbudzenia atomów w analizowanych próbkach stosowane są: lampa rentgenowska⁵, wiązka elektronów⁶ lub impuls laserowy⁷. Uderzające w próbkę cząstki mają wystarczająco dużą energię, aby wybić elektrony z ich orbitali. Pozbawione ich atomy stają się jonami o małej stabilności. Aby powrócić do stanu podstawowego, elektron we wzbudzonym atomie musi przejść na wolny, pusty orbital. Warto przy tym pamiętać, że przejścia pomiędzy stanami elektronowymi kierują się swoimi prawami i nie mogą przebiegać w sposób przypadkowy czy dowolny⁸. Podczas zmiany orbitalu

geochemical and environmental analysis, "Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis", 5, 2005, s. 21–28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.009>.

⁵ W. Szczepaniak, op. cit., s. 368–369.

⁶ S. Swapp, *What is Scanning Electron Microscopy (SEM)*, http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html; B. Voutou, E.-Ch. Stefanaki, *Electron Microscopy: The Basics, Physics of Advanced Materials Winter School*, 2008, s. 1–11, <http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Giannakopoulos1.pdf>; F. Liu, J. Wu, K. Chen, D. Xu, *Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy*, [w:] *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, red. A. Méndez-Vilas i J. Díaz Álvarez, 2010, s. 1781–1792, <http://www.formatex.info/microscopy4/1781-1792.pdf>.

⁷ C. Gallou, A. Pailloux, J.-L. Lacour, P. Mauchien, J.-B. Sirven, E. Vors, E. Bouriah-Coindre, *Chemical warfare detection by LIBS*, <http://www.ivea-solution.com/uploaded/files/LIBS-IVEA-Detection.pdf>.

⁸ A. Bielański, op. cit., s. 12–117; J. D. Lee, op. cit., s. 19–39.

może nastąpić emisja promieniowania, którego długość fali jest odwrotnie proporcjonalna do energii. Im jest ona krótsza, tym większą energię ze sobą niesie. Wartości te są unikalne dla poszczególnych pierwiastków. Wywołane promieniowanie jest zbierane przez detektor, przetwarzane i wyświetlane w postaci zależności, np. liczby zliczeń w funkcji energii promieniowania. Charakterystyczne jego wartości pozwalają w sposób jakościowy oznaczyć skład analizowanej próbki, natomiast intensywność sygnałów pozwala na ilościowe oszacowanie koncentracji pierwiastków.

Do niewątpliwych zalet fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej w analizowaniu metalowych obiektów zabytkowych należy zaliczyć: dużą selektywność, wykrywalność na poziomie ppm oraz detekcję na dowolnej powierzchni o wymiarach rzędu milimetrów. Jest to metoda nieinwazyjna, a oznaczenia dzięki przenośnym urządzeniom można wykonać *in situ*. Natomiast dużą wadą jest uśrednianie uzyskanych wartości z badanej powierzchni, a przy tym brak możliwości analizy na poziomie mikrostruktury⁹.

Badania prowadzone z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego pozwalają uzyskać obrazy w wysokiej rozdzielczości w skali od nanometrycznej do mikrometrycznej oraz w zależności od użytego detektora są w stanie pokazać różnice w składzie chemicznym analizowanej próbki. Powstają mapy rozmieszczenia pierwiastków.

W obrazowaniu próbek z użyciem detektora BSE (ang. *backscattered electron*) rejestrowana jest emisja elektronów wstecznie rozproszonych¹⁰, gdzie fazy są zróżnicowane na podstawie średniej liczby atomowej. W wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej detektora z próbką powstaje obraz zależny od stosunku sygnału do szumu, który rośnie wraz ze zwiększaniem się liczby atomowej. Obszary, gdzie koncentracja cięższych pierwiastków jest większa, są jaśniejsze od obszarów bogatych w pierwiastki lżejsze, powstaje tzw. kontrast kompozycyjny¹¹. Obrazowanie BSE jest pomocne do wy-

⁹ W. Szczepaniak, op. cit., s. 368–369; O. Berger, op. cit., s. 383–387; F. Reiff, M. Bartels, M. Gastel, M. Ortner, op. cit., s. 1146–1153; T. Trojek, M. Hložek, op. cit., s. 1420–1423.

¹⁰ Jest to elektron o dużej energii, który w wyniku sprężystych zderzeń z próbką uległ odbiciu.

¹¹ S. Swapp, op. cit., s. 1–11; B. Voutou, E.-Ch. Stefanaki, op. cit., s. 1–11; F. Liu, J. Wu, K. Chen, D. Xu, op. cit., s. 1781–1792.

typowania punktów/przekrojów, które poddaje się mikroanalizie z użyciem spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Teoretycznie EDS umożliwia analizę pierwiastków chemicznych o liczbie atomowej powyżej 5 (atom boru), a praktycznie od atomu sodu ($Z=11$). Pozwala na tworzenie obrazów ich rozłożenia. Ograniczeniem w pracy z SEM może być metodyka przygotowania próbki do analizy, gdyż w pewnych przypadkach niezbędne staje się pokrycie próbki warstwą przewodzącą prąd. Zazwyczaj stosuje się napyłanie węglem lub stopem złota. Jest to spowodowane tym, że z miejsc nieprzewodzących prąd elektrony nie są odprowadzane, co powoduje wychylenie wiązki i zniekształcenie obrazu. Analiza wymaga pobrania mikropróbki¹².

Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym jest jedną z najmłodszych technik analitycznych. Polega ona na rejestracji i analizie widma fluorescencji plazmy, która powstaje w procesie laserowej ablacji badanej warstwy. Charakteryzuje się dużą czułością pomiaru, pozwalającą na wykrywanie pierwiastków rzędu pojedynczych ppm, ale także wrażliwością na warunki, jakie panują w trakcie badań. Liczba zliczeń impulsów dla poszczególnych pierwiastków zmienia się w zależności od właściwości próbki¹³, jak również od warunków eksperymentalnych, wilgotności i stopnia zapylenia powietrza oraz stabilności impulsu laserowego¹⁴. Analizę ilościową można wykonać tylko na zasadzie porównania analizowanej próbki do referencyjnej o dokładnie zdefiniowanym składzie chemicznym. Tej techniki nie można zaliczyć do grupy metod nieniszczących, gdyż oddziaływanie impulsu laserowego powoduje uszkodzenie badanego materiału. Powstaje krater o średnicy i głębokości zależnej od parametrów oraz ilości wygenerowanych impulsów laserowych. Jednak przy bardzo dobrej znajomości całej techniki i odpowiedniej metodyce badań, wielkość uszkodzenia można ograniczyć do skali mikro¹⁵. Każdy impuls laserowy powoduje odparowanie warstwy materiału. Kierując ich więcej w to samo miejsce, możliwe

¹² Loc. cit.

¹³ W. Skrzeczanowski, op. cit., s. 217–223.

¹⁴ Loc. cit.

¹⁵ Loc. cit.

jest wykonanie stratygrafii, np. od warstw korozyjnych po metaliczny rdzeń, a więc bez konieczności wykonania szlifów z przelamów poprzecznych.

2. Analizowane próbki

Badaniom poddano próbki pobrane ze zniszczonych mechanicznie fragmentów zabytków, stanowiących złom. Próbka A pochodzi z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta wieńczącej helm wieży Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku (powojenna rekonstrukcja), natomiast B i C to ułamki aplikacji z sarkofagu dziecięcego syna fundatora kościoła Wniebowzięcia Najświętszej Maryi Panny w Złotowie, wojewody poznańskiego Andrzeja Karola Grudzińskiego z 2. poł. XVII wieku¹⁶. Tabela I. - patrz załącznik ilustracyjny.

3. Oznaczenie składu chemicznego warstwy złota naniesionej na podłoże metalowe w celu określenia techniki wykonania złocen

3.1. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF)

Badanie próbek wykonano analizatorem XRF serii Delta model DS – 2000, Innov – X System. Jako źródło promieniowania zastosowano lampę rtęciową o mocy 4W. Rozdzielczość energetyczna detektora wynosi 8–40 keV. Głębokość penetracji zależy od analizowanego materiału i wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów. Oznaczanie jakościowe i ilościowe pierwiastków następuje w trybie analizy stopów – Alloy Plus, który dodatkowo obsługuje pierwiastki lekkie (aluminium, krzem, fosfor, siarka).

Wyniki analiz próbek A–C zamieszczono w tabeli 2., a na wykresie 1. pokazano przykładowe widma.

¹⁶ Autorami konserwacji sarkofagu są Maria Rudy i Janusz Krause. Maria Rudy i Janusz Krause, Dokumentacja konserwatorska sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła pw. Wniebowzięcia NMP w Złotowie, Toruń 2000, kps.

Tabela 2. Wyniki analizy metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej

Próbka	Badana strona	Nr badania	Złocenie			Podłoże				Skład nawarstwień w zakresie detekcji
			Au (%)	Ag (%)	Hg (%)	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)	
A	złocenie	03/24/14#2	59,90	0,65	6,23	9,04	–	–	0,89	Al, Si, P, S
	podłoże	03/24/14#3	–	–	–	99,45	–	–	0,44	S
B	złocenie	03/24/14#4	31,20	–	2,17	48,93	–	0,08	–	Al, Si, P, S
	podłoże	03/24/14#5	–	–	–	99,57	–	0,09	–	S
C	złocenie	03/24/14#6	42,76	–	3,41	33,65	6,36	0,25	–	Si, P, S
	podłoże	03/24/14#7	–	–	–	82,40	16,24	0,59	–	S

Analiza próbki A, wykonana od strony złoceń, wykazała obecność następujących pierwiastków: Au, P, Cu, Hg, S, Al, Si, Fe, Ag (uszeregowane według malejącego udziału procentowego). Można je podzielić na te, które budują warstwę złoceń (złoto, srebro), wchodzące w skład podłoża (miedź, żelazo) oraz tworzące nawarstwienia, w tym również korozyjne (fosfor, siarka, glin, krzem). Wprowadzenie takiego podziału jest możliwe łącznie z obserwacją próbki. Biorąc pod uwagę czas powstania detalu, z którego pochodzi próbka A, czyli po II wojnie światowej, można byłoby przyjąć, że złocenia wykonano w technice galwanicznej. Obecność rtęci wskazuje jednak, że zastosowano amalgamat, a tylko metoda złoceń ogniwego wymagała jego użycia. Udział procentowy poszczególnych składników nie ma tu żadnego znaczenia analitycznego. Nabiera go, gdy badanie jest wykonane od strony podłoża. Wtedy możemy stwierdzić, że detal wykuto z blachy miedzianej z domieszką żelaza. Podobne wnioski można wyciągnąć z analiz próbek B i C z tą różnicą, że w przypadku tej ostatniej mamy do czynienia z podłożem mosiężnym.

Badanie nie wymagało pobrania próbki. Można je wykonać w wielu miejscach analizowanego materiału, co ułatwia wychwycenie jego niejednorodności, np. między partiami oryginalnymi a rekonstruowanymi.

3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa sprzężona ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS)

Oznaczenie składu analizowanych próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego 1430 VP LEO Electron Microscop-

py Ltd., wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDS Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 Bruker AXS. Napięcie przyspieszające wynosiło 28kV. Użycie sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym spektrometru EDS pozwoliło na pokazanie map rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków. Analizę metalowych podłoży z warstwami złocien dokonano przy niewielkim powiększeniu rzędu 150÷500 z zastosowaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych.

Analizy wszystkich próbek wykazały obecność złota i rtęci, co potwierdza wnioski badania XRF identyfikujące technikę złocien jako amalgamatową oraz ustalenia rodzaju podłoża.

Obserwowane na fotografii 1. fazy są zróżnicowane na podstawie średniej liczby atomowej pierwiastka wchodzącego w ich skład. Każda widoczna na zdjęciach faza ma charakterystyczny dla siebie skład chemiczny. Kontrast kompozycyjny ujawnia wszystkie niedoskonałości warstwy złota, tj. pory, ryski, przetarcia i odspojenia. Rozkład rtęci sugeruje, że przynajmniej w warstwie powierzchniowej jest ona obecna w podłożu. Interesujące jest rozłożenie ołowiu i żelaza. Przynajmniej ich częściowa koncentracja nie wynika z udziału w stopie, lecz ze źródła zewnętrznego. Ołów może pochodzić, niestety, z zanieczyszczeń powietrza, a żelazo z produktów korozji, które powstały na stalowych elementach figury Zygmunta II Augusta i przemieściły się wraz z wodą opadową.

Na wykresie 2. analiza liniowa uwidoczniała rozkład nawarstwień korozyjnych. W warstwie złota ma swój udział miedź, która migruje przez zniszczoną strukturę warstwy złotej ku powierzchni w postaci związków chemicznych, które powstały wskutek utleniania się (korozji) podłoża. Dwukrotnie wyższa ilość tlenu w miejscu odsłoniętego podłoża, przy niepodlegającym tak dużym wahaniom węgla i lokalnie występującej siarce, wskazuje, że warstwę korozyjną miedzi budują głównie jej tlenki.

Na fotografiach 2B i C mamy wykonane obrazowanie przekrojów na granicy złocienie – podłoże. Wyraźnie widać, że rtęć z warstwy złota migrowała do podłoża. Złocienia mają budowę luseczkową. Przestrzenie między nimi wypełniają związki miedzi, a w przypadku podłoża mosiężnego – cynku. Nieszczelna warstwa złocienia słabo chroniła podłoże przed korozją, dlatego na fotografii 2C wyraźnie zaznaczone jest odcynkowanie. Koncentracja cynku jest w obszarze granicy złocienie–podłoże oraz w sa-

mej warstwie złota. Cynk dyfunduje ku powierzchni materiału, gdzie ulega anodowemu rozpuszczeniu. Powstałe po ubytku cynku defekty sieciowe migrują w głąb stopu, ułatwiając w ten sposób dalszą jego dyfuzję i narastające zubożenie stopu w ten pierwiastek¹⁷.

Analiza LIBS

Pomiar wykonano z zastosowaniem przenośnego stanowiska badawczego Porta – LIBS – 2000 StellarNet Inc. przy wzbudzeniu laserem Nd:YAG 1064 o czasie impulsu rzędu 4 ns i energii 25 mJ przy częstotliwości 1 Hz. System wyposażony jest w trzy spektrometry o zakresach pomiarowych 200 nm każdy (200–800 nm). Dołączone do urządzenia oprogramowania SpectraWiz StellarNet Inc. oraz SpecLine Plusus pozwoliły na identyfikacje pierwiastków wchodzących w skład złocien analizowanych próbek. Do wstępnej obróbki użyto filtr Weinera–Fouriera. Widma rejestrowano w przedziale od 200 do 600 nm, z rozdzielczością 0,1 nm. Pomiaru zebrano tylko z warstwy powierzchniowej przez zastosowanie pojedynczego impulsu laserowego, w ten sposób uniknięto powstania uszkodzenia w formie krateru.

Wyniki analizy metodą LIBS są zbieżne z uzyskanymi technikami XRF oraz SEM/EDS. W próbkach zidentyfikowano: złoto, srebro, miedź, cynk, rtęć, ołów (tab. 3, wyk. 3).

Analiza jakościowa możliwa była na podstawie przyporządkowania charakterystycznych linii spektralnych, przypisanych poszczególnym pierwiastkom, obserwowanych na widmach LIBS (tab. 3, wyk. 3). Nieobecność niektórych sygnałów może być spowodowany ich małą intensywnością. Część jest również słabo rozróżnialna ze względu na blisko położone siebie linie spektralne pochodzące od różnych pierwiastków. W takich przypadkach szukano najsilniejszych sygnałów przyporządkowanych poszczególnym pierwiastkom. Po ich znalezieniu przypisywano również te mniej intensywne. Przykładem może być identyfikacja śladowych ilości ołowiu. Najsilniej-

¹⁷ Ch. W. Stillwell, E. S. Turnipseed, *Mechanism of Dezincification – Corrosion of Brass*, “Industrial and Engineering Chemistry”, 26, 1934, s. 740–743, <http://dx.doi.org/10.1021/ie50295a011>.

sze linie pochodzące od tego pierwiastka zlokalizowane są przy wartościach 280,20 nm oraz 282,32 nm. Mniej intensywny sygnał, tzn. 368,35 nm, w przypadku próbki C położony jest blisko linii charakterystycznej dla cynku, a w przypadku próbek A i B sygnał przy 500,54 nm pokrywa się z linią spektralną miedzi.

Tabela 3. Zestawienie pierwiastków wykrytych techniką LIBS wraz z charakterystycznymi liniami spektralnymi

Pierwiastek	Próbka A	Próbka B	Próbka C
złoto	242,79; 267,60; 274,83; 312,28; 389,79; 406,51; 431,51; 443,73; 448,83; 460,75; 476, 29; 583,74	242,79; 267,60; 274,83; 312,28; 389,79; 406,51; 448,83; 460,75; 479,26; 583,74	242,79; 267,60; 274,83; 312,28; 330,96; 389,79; 406,51; 422, 79; 479,26; 481,16; 583,74
srebro	224,69; 328,07; 338,29; 520,91; 546,55	224,69; 328,07	203,44; 224,69; 328,07; 546,55
rtęć	296,73; 365,02; 546,47; 576,96; 579,07	365,02; 510,27; 529,07; 546,47; 576,96; 579,07	510,27; 529,07; 535,41
miedź	222,68; 224,69; 323,12; 324,75; 481,29; 500,68; 506,55; 521,82	203,59; 212,51; 213,60; 217,94; 219,23; 221,59; 222,68; 224,69; 259,88; 324,75; 327,40; 329,04; 330,80; 465,11; 481,29; 500,68; 506,55; 521,82	206,24; 211,21; 212,51; 213,60; 217,94; 219,23; 221,59; 236,38; 227,63; 250,62; 254,48; 260,03; 324,75; 327,40; 329,04; 331,63; 360,20; 427,51; 465,11; 515,32; 521,82
cynk	207,99; 211,11; 237,49; 253,59; 393,50; 435,97	207,99; 288,39; 383,73; 487,92; 507,52	248,62; 255,79; 283,86; 288,12; 334,50; 368,34; 438,08; 451,01; 507,52
ołów	280,20; 282,32; 500,54	280,20; 282,32; 500,54	280,20; 282,32; 368,35

Pojawienie się wśród zidentyfikowanych pierwiastków: miedzi, cynku oraz ołowiu w analizowanych próbkach ma związek z podłożem lub/i warstwą korozyjną zbudowaną z tlenków tych metali. Teoretycznie głębokość penetracji impulsu laserowego nie jest wystarczająca, ze względu na jego parametry, do identyfikacji składu pierwiastkowego podłoża. Jednak warstwy złota zakładane na podłoża metalowe techniką ogniową charakteryzują się dużą porowatością. Wynika to z samego procesu technologicznego związanego z odparowywaniem rtęci, co w efekcie umożliwia przenikanie promotorów korozji oraz migrację produktów korozji ku powierzchni, gdzie są one oznaczane jako wartości uśrednione.

Podsumowanie

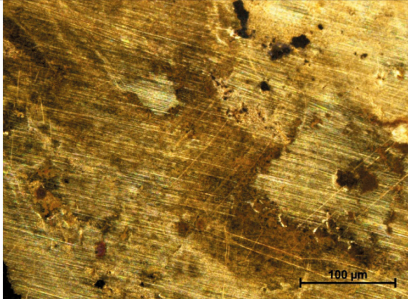
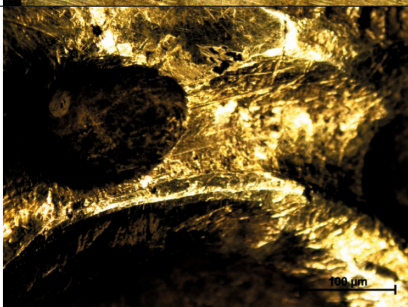
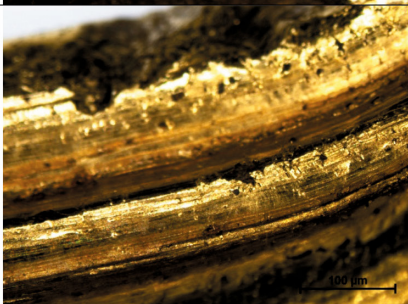
Badania potwierdziły przydatność technik XRF, SEM/EDS uzupełnionych o analizę LIBS do ustalenia składu pierwiastkowego warstwy złota i samego podłoża metalowego. Występowanie charakterystycznej dla złoteń amalgamatowych rtęci identyfikuje technikę ich wykonania. Pomimo tego, że badania dostarczyły wielu cennych informacji na temat analizowanych próbek, to jednak nie wypełniają wszystkich obszarów badawczych. Dzieje się tak ze względu na ograniczenia zastosowanych technik, chociażby wykrywalność pierwiastków lekkich czy wielkość obszarów, z którego zbierane i uśredniane są dane. Należy również pamiętać o sprzęganiu wyników uzyskiwanych różnymi metodami. Tylko w takim przypadku jesteśmy w stanie z dużym prawdopodobieństwem określić i oszacować, np. skład chemiczny analizowanej próbki. Wyniki uzyskane tylko jedną metodą mogą bowiem prowadzić bądź do formułowania błędnych wniosków, bądź uzyskania informacji niekompletnych. W zarejestrowanych widmach LIBS nie wykryto innych, obecnych w analizowanych próbkach metodą XRF śladowych ilości pierwiastków, które tworzą nawarstwienia, a tylko mapy rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków (SEM/EDS) ukazały proces odcynkowania na podłożu mosiężnym oraz migrację rtęci do podłoża.

Summary

Application of Analytical Methods in the Study of Historical Techniques of Gilding Metals

Historic material was examined using following analytical techniques: scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X – ray spectrometer, X – ray fluorescence and laser – induced breakdown spectroscopy. All methods are characterized by the relatively high selectivity and detectability of elements; they allow an easily and quickly identify the elements and determine they concentrations in the sample. Studies have confirmed the usefulness of techniques XRF, SEM/EDS, supplemented by the analysis of LIBS to determine elemental composition of gold layers and the metal substrates. The presence of mercury, is characteristic for amalgam of gold, specifies the implementation of gilding technique. Although those studies have provided valuable information about the analysed samples, they do not cover all areas of the research.

Tabela 1. Materiał badawczy

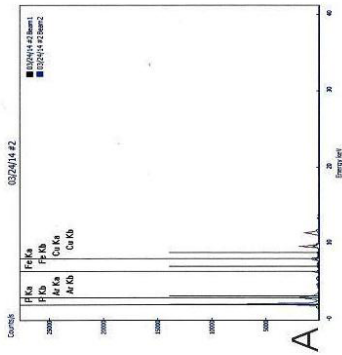
Próbka	Pochodzenie	Podłoże	Grubość warstwy złota (μm) ¹⁷	Obraz mikroskopowy
A	podstawa figury	miedź	12,0 – 16,0; 14,0 – 16,5; 11,0 – 19,0	
B	ornament sarkofagu	miedź	97,5 – 130,0; 109 – 115,0; 98,5 – 110,0	
C	listwa sarkofagu	mosiądz	360,0 – 392,5; 378,0 – 386,0; 376,0 – 406,0	



Test Result
 Test ID: 0324/14 #2
 Alloy Plus
 14.9 sec

Alloy Plus	%	+/-	Info
Ag	0.95	0.15	Not Specified
Al	59.90	0.24	Not Specified
Au	59.90	0.24	Not Specified
Cu	0.04	0.12	Not Specified
Fe	13.81	0.08	Not Specified
P	5.73	0.04	Not Specified
S	6.23	0.16	Not Specified
Hg			Not Specified

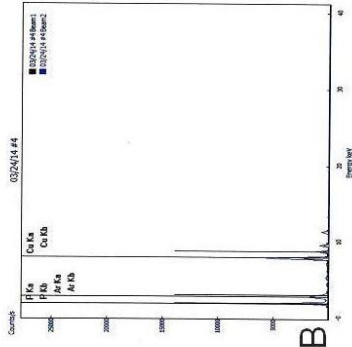
Spectrum



Test Result
 Test ID: 0324/14 #4
 Alloy Plus
 14.9 sec

Alloy Plus	%	+/-	Info
Al	2.36	0.22	Not Specified
Au	48.93	0.23	Not Specified
Cu	10.42	0.06	Not Specified
P	2.98	0.02	Not Specified
S	1.85	0.05	Not Specified
Hg	2.17	0.10	Not Specified

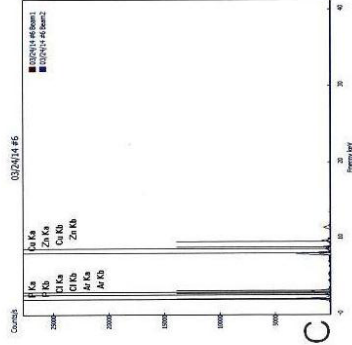
Spectrum



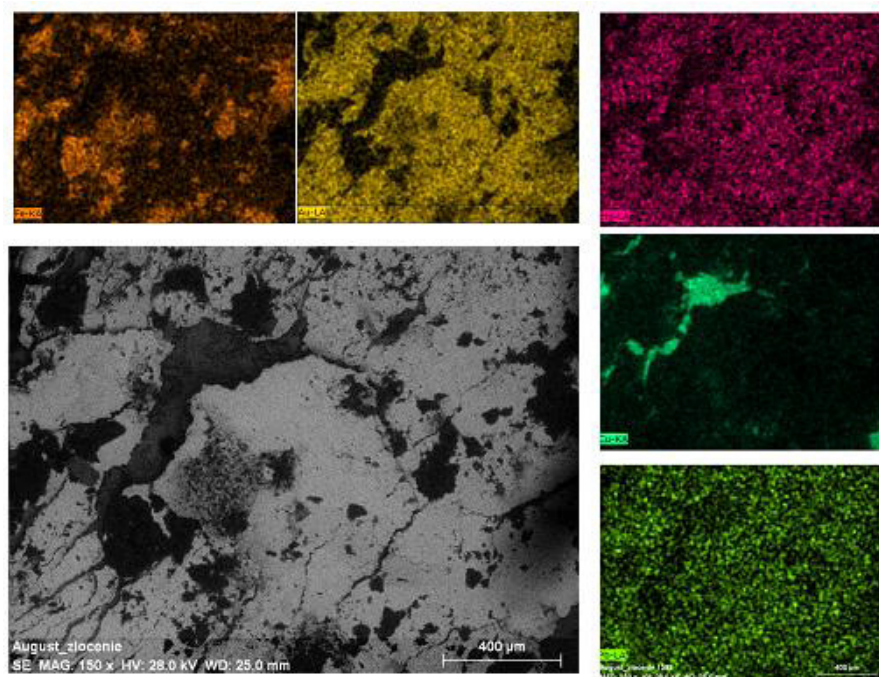
Test Result
 Test ID: 0324/14 #6
 Alloy Plus
 14.9 sec

Alloy Plus	%	+/-	Info
Au	42.76	0.26	Not Specified
Cu	5.55	0.06	Not Specified
P	0.25	0.03	Not Specified
S	0.38	0.02	Not Specified
Si	0.94	0.04	Not Specified
Zn	6.36	0.10	Not Specified
Hg	3.41	0.14	Not Specified

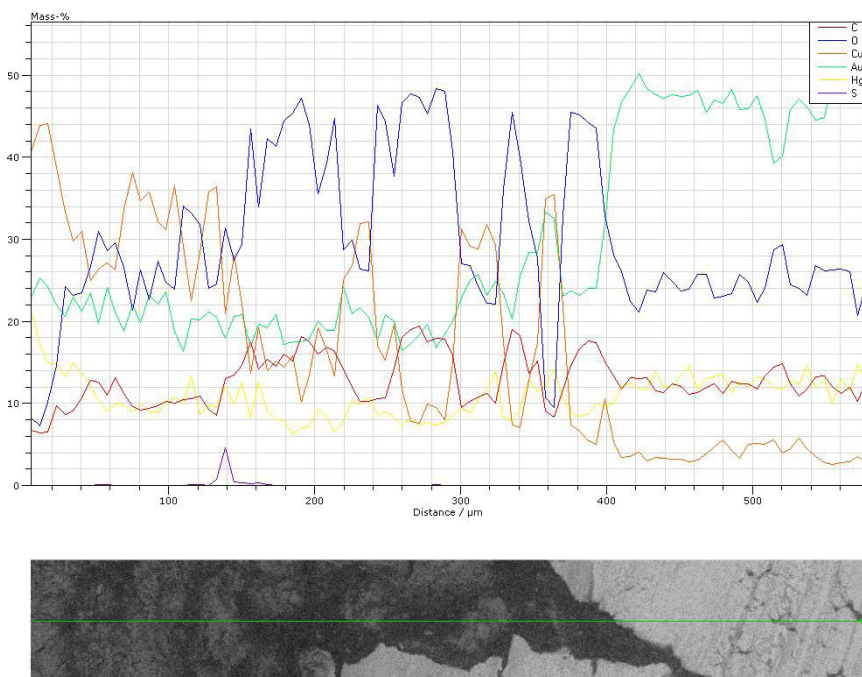
Spectrum



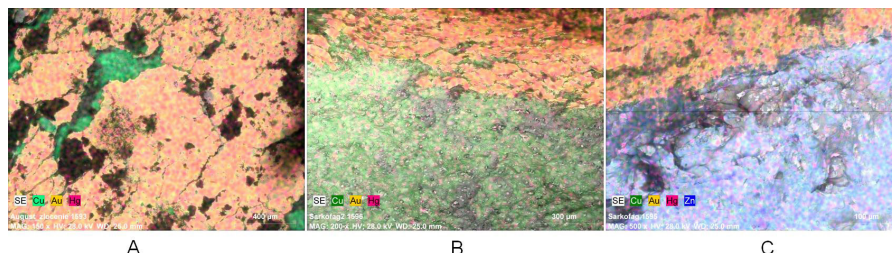
Wykres 1. Widma analizy XRF: A – fragment z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta z Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku, lico; B – ornament sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przelam; C – lista sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przelam (Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, Wydział Sztuk Pięknych, UMK)



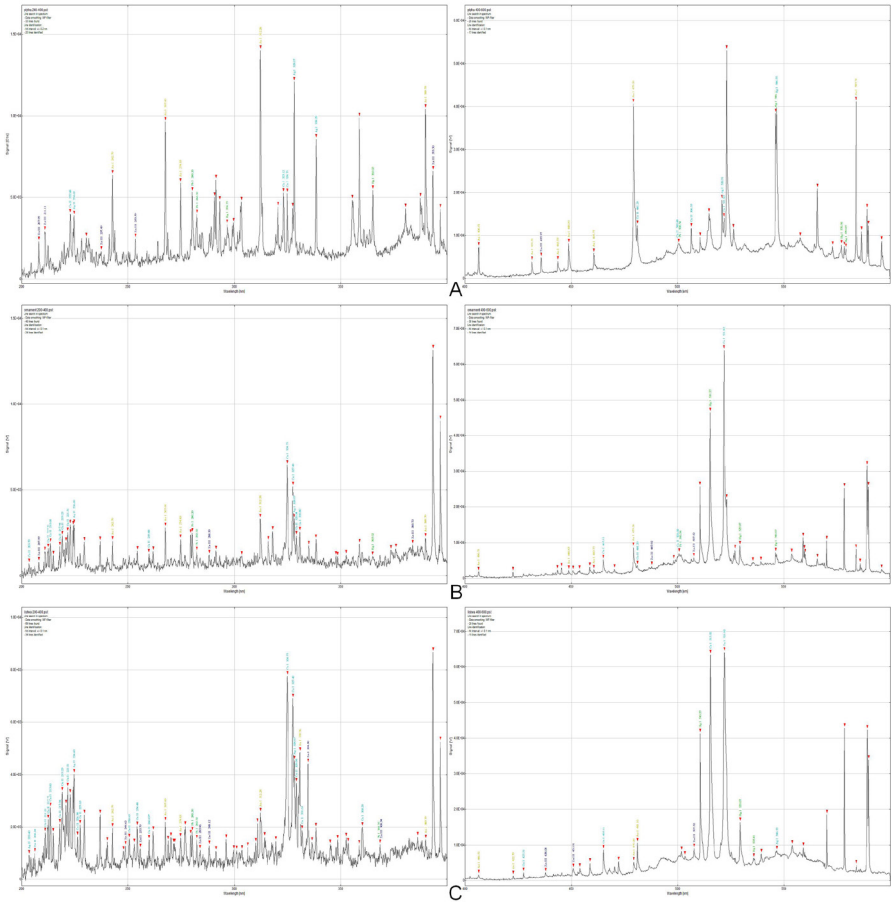
Fot. 1. Próbkę A pobrana z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta z Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku, lico. Obrazowanie BSE oraz EDS – mapa rozłożenia w próbce: żelaza, złota, rtęci, miedzi i ołowiu (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK)



Wykres 2. Próbką C pobrana z listwy sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, lico. Analiza liniowa SEM/EDS z obrazowaniem BSE poniżej (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK)



Fot. 2. Mapowanie metodą EDS z ograniczonym wyborem pierwiastków. A – fragment z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta z Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku, lico; B – ornament sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przelam; C – listwa sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przelam (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK)



Wykres 3. Widma otrzymane metodą LIBS. A – fragment z podstawy figury króla Zygmunta II Augusta z Ratusza Głównego Miasta w Gdańsku, lico; B – ornament sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przełam; C – listwa sarkofagu dziecięcego Zygmunta Grudzińskiego z kościoła Wniebowzięcia NMP w Złotowie, przełam (Pracownia Dokumentacji i Konserwacji, Instytut Archeologii, Wydział Nauk Historycznych, UMK)