

**ANALIZA ROZMIESZCZENIA PIERWIASTKÓW
W BADANIACH ARCHEOMETRYCZNYCH
Z ZASTOSOWANIEM MIKROPRÓBKOWANIA
LASEROWEGO W SPEKTROMETRII MAS
Z JONIZACJĄ W PLAZMIE INDUKCYJNIE
SPRZĘŻONEJ**

ELEMENTAL DISTRIBUTION IN ARCHAEOLOGICAL
STUDIES WITH THE USE OF MICRO-DESTRUCTIVE
LASER ABLATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
MASS SPECTROMETRY

**Luiza Kępa^{1,2}, Joanna Then-Obłuska³,
Marianna Otmianowska⁴, Barbara Wagner^{1,2*}**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

² Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

³ Centrum Archeologii Śródziemnomorskiej Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Nowy Świat 4, 00-497 Warszawa

⁴ Muzeum Narodowe w Warszawie, Al. Jerozolimskie 3, 00-495 Warszawa

*e-mail: barbog@chem.uw.edu.pl

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym pamięci Profesora Stanisława Głaba,
w 70-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract; Wprowadzenie; 1. Krótka charakterystyka spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej; 2. Sposoby prowadzenia mikro-próbkowania podczas wielopierwiastkowych analiz ciał stałych metodą ICP-MS; 3. Zastosowanie mikro-próbkowania laserowego w badaniach obiektów zabytkowych metodą LA-ICP-MS; 3.1. Badanie profilu zmienności rozmieszczenia pierwiastków w głębi próbki; 3.2. Rekonstrukcja rozmieszczenia pierwiastków w warstwach powierzchniowych badanej próbki; Uwagi końcowe; Piśmiennictwo cytowane

Luiza Kępa – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2013 roku rozpoczęła studia doktoranckie w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Zainteresowania naukowe autorki obejmują badania obiektów zabytkowych, a szczególnie z zastosowaniem instrumentalnych metod mikroniszczących i nieniszczących w analizie ceramiki, pigmentów oraz szkła.

Marianna Otmianowska – absolwentka Historii Sztuki oraz Studium Pedagogizacji na Uniwersytecie Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, doktorantka w Studium Doktoranckim przy Instytucie Sztuki PAN. Kierownik Działu Edukacji w Muzeum Narodowym w Warszawie. Zainteresowania naukowe autorki obejmują ikonografię średniowieczną, średniowieczne warsztaty i technologie artystyczne oraz zagadnienia edukacji muzealnej. Rozprawa doktorska Autorki jest monografią Polipptyku z jednorożcem.

Dr Joanna Then-Obluska – studiowała archeologię (1998–2003) na Wydziale Historycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdzie w 2008 roku uzyskała stopień doktora nauk humanistycznych. Od 2008 roku jest związana z Uniwersytetem Warszawskim i od 2012 roku z Oriental Institute University of Chicago. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania kontaktów handlowych w starożytności i średniowieczu na podstawie makroskopowych i laboratoryjnych analiz materiałów używanych do produkcji ozdób, przede wszystkim paciorków. LA-ICP-MS jest główną metodą wykorzystywaną przez nią w badaniu pochodzenia obiektów szklanych.

Dr hab. Barbara Wagner – absolwentka Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie (1995) i Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1997), z którym jest związana od momentu obrony pracy doktorskiej w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej (2002), kierowanej wówczas przez Profesora Stanisława Głęba. Jej zainteresowania naukowe skupiają się w obszarze badań obiektów zabytkowych metodami spektralnymi, ze szczególnym naciskiem na zastosowania nowoczesnych metod instrumentalnych w pomiarach mikro-niszczących lub całkowicie nieinwazyjnych.

ABSTRACT

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is one of modern instrumental methods, which use in elemental analysis of cultural heritage objects has recently noticeably increased. The method requires almost no sample preparation and permits direct analysis of solid samples, availing only minute amount of the material. The micro-destructiveness of ablation processes remains usually within the scale acceptable for art historians, conservators, archaeologists and art curators, therefore the capability to perform multi-elemental, ultra trace and isotopic analysis can be fully used during studies of cultural heritage objects. The lack of appropriate matrix-matched certified reference materials and the fractionation effects, which may influence the final quantitative results to a different extent, are widely reported among the main limitations of LA-ICP-MS. Despite these constraints, LA-ICP-MS is a method that can be flexibly tuned to collect the desired elemental information about various cultural heritage objects.

This paper focuses on advantages of using LA-ICP-MS in analysis of heterogeneous objects in respect of mapping of elemental distribution either during the one-point or multi-line ablation executed directly from the surface of the investigated objects. The use of LA-ICP-MS allowed collection of chemical information availing reconstruction of distribution patterns, which reflected important structural characteristic of the small gilded decoration produced in mediaeval times (collection of Gallery of Medieval Art, the National Museum in Warsaw) and archaeological "metal-in-glass"/"sandwich" bead (Nubian collection, the Museum of Archaeology University of Stavanger, Norway). The mediaeval decoration was identified as the gilded (Ag+Au) copper object, which due to corrosion and re-painting has lost their original appearance. The bead was produced from two various types of glass and a metal foil (Ag+Au+Cu) between them. In both cases LA-ICP-MS was used successfully to determine the main elemental composition and to collect information about elemental distribution in the investigated artifact.

Keywords: LA-ICP-MS, archaeometry, cultural heritage objects

Słowa kluczowe: LA-ICP-MS, archeometria, obiekty zabytkowe

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- | | |
|-----------|--|
| LA-ICP-MS | – spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej próbki uzyskanej w wyniku ablacji laserowej |
| ICP-MS | – spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej |
| p-XRF | – spektrometria fluorescencji Rentgenowskiej w układzie przenośnym |

WPROWADZENIE

Mikro-próbkowanie ciała stałego pod wpływem energii promieniowania laserowego po raz pierwszy zostało wykorzystane w analizie pierwiastkowej z zastosowaniem spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) przez Alana L. Graya w 1985 roku [1]. Grey pokazał, że pomimo pewnych ograniczeń związanych z koniecznością uwzględnienia stopnia niejednorodności badanej próbki, możliwe jest oszczędne mikro-próbkowanie i jednoczesne oznaczenie pierwiastków obecnych w próbce na zróżnicowanych poziomach zawartości, poczynając od pierwiastków głównych, aż po pierwiastki znajdujące się na poziomie zawartości śladowych. Ogromny potencjał nowej metody Alan L. Gray udokumentował wynikami badań uzyskanymi dla różnych warunków mikro-próbkowania materiałów mineralnych i wzorców skał. Podkreślił, że przybliżone wartości granic wykrywalności osiągniętych już podczas tych pierwszych badań kształtowały się na poziomie $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dla większości pierwiastków.

1. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA SPEKTROMETRII MAS Z JONIZACJĄ W PLAZMIE INDUKCYJNIE SPRZĘŻONEJ

W metodzie LA-ICP-MS (ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) energia wiązki laserowej jest wykorzystywana na etapie oszczędnego mikro-próbkowania ciał stałych, zachodzącego w wyniku procesów ablacji. Termin „ablacja”, stosowany do opisywania procesów zachodzących podczas mikro-próbkowania laserowego, pochodzi od łacińskiego słowa „*ablatio*”/„*ablatum*” oznaczającego „zabrać”/„usunąć” materię z powierzchni ciała stałego [2]. Jest to kluczowy etap analizy LA-ICP-MS, podczas którego powstaje aerozol cząstek próbki zawieszonych w gazie obojętnym. Umożliwia to transport do plazmy, atomizację i jonizację w wysokotemperaturowej plazmie, a następnie rozdzielenie jonów w analizatorze mas pod względem stosunku masy do ładunku (m/z).

Istnieją dwa mechanizmy ablacji laserowej: termiczny i nietermiczny [3, 4]. Nietermiczny mechanizm dominuje wówczas, gdy energia lasera przewyższa energię wiązań w próbce, pozwalając na ich zerwanie bez lokalnego wzrostu temperatury, a usunięcie z próbki cząstek, atomów i jonów odbywa się bez efektów termicznych. Mechanizm termiczny związany jest z absorpcją energii przez elektrony i przeniesieniu jej do sieci krystalicznej. Obserwuje się wówczas lokalny wzrost temperatury badanego obiektu, a znaczny udział w ablacji zyskuje topnienie i odparowanie próbki, które promuje wzrost frakcjonowania [5]. Terminem tym określa się ogólnie zmiany intensywności rejestrowanych sygnałów w metodzie LA-ICP-MS w stosunku do rzeczywistego, stechiometrycznego składu mikro-próbkowanego obiektu [6, 7]. Udział wspomnianych mechanizmów ablacji w procesie mikro-próbkowania zależy od długości fali wykorzystywanego promieniowania laserowego, czasu trwa-

nia generowanych impulsów oraz ogólnej fizyko-chemicznej charakterystyki badanego materiału. Jeżeli w skład analizowanej próbki wchodzi pierwiastki o wysokim stopniu zróżnicowania właściwości fizykochemicznych, wówczas ich wzbogacenie w fazie gazowej różnicuje się podczas ablacji, prowadząc do frakcjonowania już na pierwszym etapie analizy LA-ICP-MS. Intensywność frakcjonowania rośnie wraz z udziałem termicznego mechanizmu ablacji i może prowadzić do błędów w oznaczeniach ilościowych, o ile stosowane wzorce nie będą idealnie dobrane pod względem składu matrycy z matrycą próbki [8].

Ograniczenie frakcjonowania udaje się osiągnąć poprzez wykorzystanie laserów o generowanych czasach trwania impulsów rzędu femtosekund, bądź laserów emitujących promieniowanie o coraz krótszych długościach fali [9]. Początkowo wydawało się, że frakcjonowanie zachodzi głównie podczas etapu mikro-próbkowania, obecnie wiadomo, że obejmuje sumę niestechiometrycznych efektów występujących, nie tylko podczas jednego, lecz podczas trzech etapów analizy LA-ICP-MS [10]:

- (1) oddziaływania wiązki lasera z powierzchnią próbki;
- (2) transportu cząstek aerozolu z gazem nośnym oraz
- (3) ich atomizacji i jonizacji w plazmie sprzężonej indukcyjnie.

Poszczególne etapy mogą powodować wzajemne wzmocnienie lub osłabienie całkowitego efektu frakcjonowania i dlatego ogromnego znaczenia w badaniach ilościowych LA-ICP-MS nabiera kontrola jakości wyników z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia analizowanych równoległe z badanymi próbkami [9]. Pomimo wspomnianych ograniczeń, zalety stosowania metody LA-ICP-MS w analizie nieorganicznej ciał stałych przeważają, a mnogość aplikacji ilustruje proceduralną elastyczność samej metody, która pozwala na prowadzenie bardzo czułych oznaczeń wielo-pierwiastkowych, przy jednoczesnym zachowaniu dostępu do informacji izotopowych i sposobu ich rozmieszczenia w próbce [11].

2. SPOSOBY PROWADZENIA MIKRO-PRÓBKOWANIA PODCZAS WIELOPIERWIASTKOWYCH ANALIZ CIAŁ STAŁYCH METODĄ ICP-MS

Wiązka promieniowania laserowego może być zogniskowana na obszarze o średnicy od kilku do kilkuset μm , dzięki czemu możliwe jest ograniczenie obszaru mikro-próbkowania do wyznaczonego miejsca na powierzchni próbki. Promieniowanie laserowe może oddziaływać na próbkę statycznie (różne odmiany ablacji punktowej) lub dynamicznie (różne odmiany ablacji liniowej) [9]. Istotą rozróżnienia tych dwóch sposobów mikro-próbkowania jest zdefiniowanie wektora ruchu próbki w płaszczyźnie xy względem wiązki lasera:

- a. ablacja punktowa umożliwia uzyskanie aerozolu z jednego, ustalonego miejsca na powierzchni próbki, a materiał do analizy uwalniany jest z coraz głębszych warstw próbki,

- b. ablacja liniowa pozwala na mikro-próbkowanie wzdłuż jednej, lub większej liczby linii, zdefiniowanych na powierzchni analizowanego obiektu.

Analiza zmienności sygnałów rejestrowanych podczas ablacji pozwala na rekonstrukcję sposobu rozmieszczenia wybranych pierwiastków w obszarach powierzchniowych lub podpowierzchniowych, a powiązanie intensywności tych sygnałów z zawartością pierwiastka w danym miejscu odbywa się poprzez porównanie do intensywności sygnałów zarejestrowanych dla wzorca [12, 13]. Większość prowadzonych prac opisujących wykorzystanie LA-ICP-MS w badaniach zabytków, dotyczy ilościowych oznaczeń wielo-pierwiastkowych [14]. Należy jednak pamiętać o tym, że obiekty zabytkowe są z natury niejednorodnie chemicznie. Dla tak niejednorodnych obiektów, uśrednione wyniki mogą nie być wystarczające do rozpoznania rzeczywistej struktury obiektu, a wizualizacja sposobu rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków pozwoli wówczas na poznanie istotnych szczegółów dotyczących danego zabytku. Zastosowanie LA-ICP-MS w badaniach niejednorodności chemicznej obiektów zabytkowych staje się coraz bardziej popularne, gdyż pozwala na zachowanie podstawowych informacji o strukturze chemicznej badanego obiektu, zmniejszając ryzyko kontaminacji i pozwalając na skrócenie czasu całej procedury pomiarowej [14].

3. ZASTOSOWANIE MIKRO-PRÓBKOWANIA LASEROWEGO W BADANIACH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH METODĄ LA-ICP-MS

Badania prowadzone były z zastosowaniem spektrometru ICP-MS NexION300 (Perkin Elmer) sprzężonego z układem do ablacji laserowej LSX-213 (CETAC), który składa się ze stałego lasera Nd-YAG umożliwiającego uzyskanie wiązki promieniowania elektromagnetycznego o długości fali $\lambda = 213$ nm. Maksymalna energia układu do ablacji laserowej wynosi 5 mJ, z możliwością regulowania częstotliwości pracy lasera w granicach od 1 do 20 Hz. Układ umożliwia skupienie energii wiązki lasera na powierzchni analizowanej próbki na obszarze o średnicy od 10 do 300 μm . Parametry opisujące warunki pracy lasera oraz układu ICP-MS zostały przedstawione w Tabeli 1, pokazując zróżnicowanie realizacji dwóch sposobów mikro-próbkowania:

- (i) punktowego – podczas którego zmienność rejestrowanych intensywności kolejnych sygnałów wynikała ze zmienności składu pierwiastkowego coraz głębiej położonych warstw obiektu;
- (ii) liniowego – podczas którego zmienność rejestrowanych intensywności kolejnych sygnałów wynikała ze zmienności składu pierwiastkowego powierzchni analizowanego obiektu.

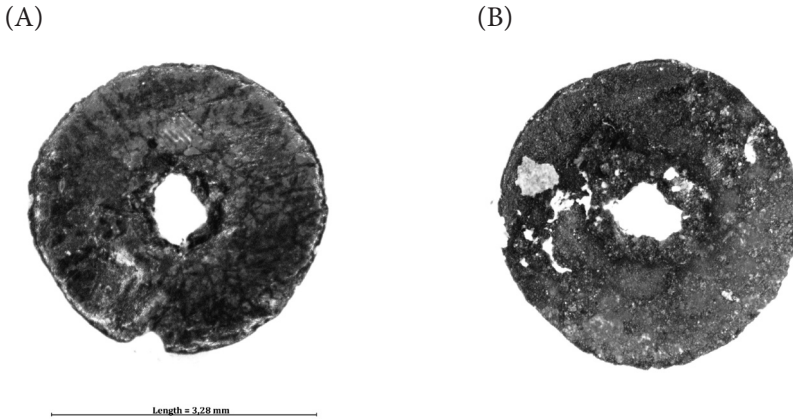
Tabela 1. Parametry pracy układu pomiarowego LA-ICP-MS z uwzględnieniem ablacji (i) punktowej i (ii) liniowej

Table 1. Instrumental settings, LA-ICP-MS operating conditions and data acquisition parameters for (i) spot and (ii) line ablation

Parametry pracy układu pomiarowego LA-ICP-MS:	
Moc Plazmy	1200 W
Przepływ gazu nośnego / Ar	0,94 L min ⁻¹
Liczba przemianań widma	1
Liczba odczytów	(i) 456; (ii) 2155
Liczba powtórzeń	1
Całkowity czas analizy	(i) 3 min 30 s; (ii) 17 min 30 s
Czas odczytu dla jednego izotopu	10 ms
Warunki ablacji laserowej :	
Długość fali lasera	213 nm
Energia lasera	5 mJ
Sposób ablacji	(i) punktowa; (ii) liniowa / n = 11 linii /
Średnica obszaru ablacji	(i) 100 μm; (ii) 50 μm
Częstotliwość pracy lasera	(i) 5 Hz; (ii) 10 Hz
Szybkość przesuwania próbki	(i) 0 μm s ⁻¹ ; (ii) 25 μm s ⁻¹
Lista obserwowanych izotopów: ¹³ C, ²³ Na, ²⁶ Mg, ²⁷ Al, ²⁹ Si, ³¹ P, ³³ S, ³⁵ Cl, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁴⁹ Ti, ⁵¹ V, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr, ¹⁰⁹ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁸ Sn, ¹³⁷ Ba, ¹⁹⁷ Au, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi	

3.1. BADANIE PROFILU ZMIENNOŚCI ROZMIESZCZENIA PIERWIASTKÓW W GŁĘB PRÓBKII

Obiektem badań był drobny element ozdobny – cekin o średnicy około 3 mm, pochodzący ze średniowiecznego poliptyku „Zwiastowanie z jednorożcem” datowanego na koniec XV wieku. Poliptyk wykonany był przez nieznaną artystów dla kościoła św. Elżbiety we Wrocławiu, a po II wojnie światowej przekazany do zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie. Warstwy malarskie zostały przebadane in-situ, bezpośrednio w salach muzealnych za pomocą przenośnego spektrometru fluorescencji Rentgenowskiej (portale X-Ray Fluorescence Spectrometry, pXRF), co pozwoliło na uzyskanie informacji o podstawowym składzie warstw malarskich polichromii [15]. Podczas badań pojawiło się pytanie o możliwość zidentyfikowania materiału drobnych elementów dekoracyjnych, tworzących regularny wzór na krawędzi płaszcza jednej z postaci w centralnej części poliptyku (Rys. 1). Detale zdobiące płaszczy były zbyt małe, aby możliwe było uzyskanie dla nich informacji pierwiastkowej metodą pXRF. Jeden cekin został delikatnie pobrany do badań LA-ICP-MS i po zakończonych pomiarach zostanie ponownie zintegrowany z poliptykiem, powracając na swoje oryginalne miejsce. Celem analizy LA-ICP-MS była identyfikacja materiału z jakiego został wykonany obiekt.



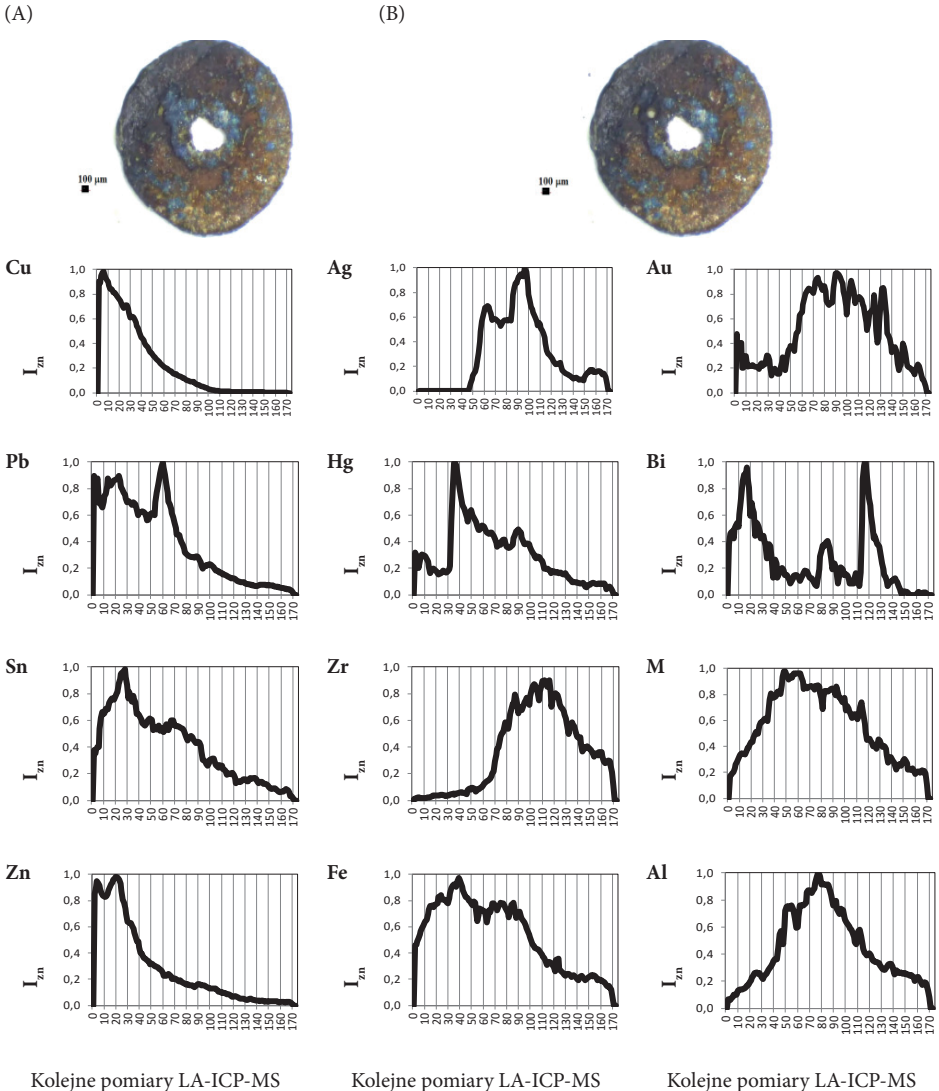
Rysunek 1. Zdjęcie przedstawiające element ozdobny pobrany do analizy LA-ICP-MS: (A) awers i (B) rewers
Figure 1. Picture of decorative element subjected to LA-ICP-MS analysis: (A) obverse and (B) reverse

Ablacja w jednym punkcie wybranym na powierzchni cekina pozwoliła na poznanie sposobu rozmieszczenia wybranych pierwiastków w głąb analizowanego obiektu. Ablacji poddano obiekt od strony *rewersu*, pobierając materiał do analizy z całej grubości cekina. Wyniki zostały przeliczone względem maksymalnej intensywności sygnału dla każdego izotopu osobno, normalizując przebieg zmienności rejestrowanego sygnału według wzoru:

$$I_{zn} = I_n / I_{max}$$

gdzie I_n – sygnał zarejestrowany podczas kolejnych pomiarów LA-ICP-MS; I_{max} – sygnał o najwyższej intensywności zarejestrowany dla danego izotopu w jednym cyklu pomiarowym; I_{zn} – intensywność znormalizowana odzwierciedlająca informację o zmienności zawartości poszczególnych pierwiastków w kolejnych warstwach obiektu (Tab. 2).

Tabela 2. Dokumentacja fotograficzna zmian powstałych w wyniku mikro-próbkowania oraz wyniki ilustrujące zmienność sygnałów rejestrowanych podczas ablacji obiektu dla wybranych pierwiastków: (A) Zdjęcie obiektu przed analizą; (B) Zdjęcie obiektu po analizie
 Table 2. Photographic documentation of changes resulting from the micro-sampling, and the transient signals recorded during ablation of the object for the selected elements: (A) Picture of the object prior to analysis; (B) Picture of the object after analyzing



W wyniku ablacji uzyskano przekrojową informację o zmienności kolejnych warstw tworzących cekin. Mikro-próbkowanie zostało wymuszone od strony *rewersu* cekina, dlatego najwyższy sygnał I_{zn} zarejestrowany na początku mikro-próbkowania dla Cu, świadczy o obecności podłoża miedzianego, które jest nośni-

kiem warstw pozłotniczych (Ag i Au). Ablacja warstw pozłotniczych kończy się około pomiaru 100, po czym następuje spadek intensywności Izn dla Ag i rozpoczyna się ablacja organicznych warstw zabezpieczających, nakładanych zwyczajowo na warstwy pozłotnicze w celu ochrony przed korozją.

Przeliczenie sygnałów względem wzorca zewnętrznego SRM NIST 610, o ściśle zdefiniowanym składzie pierwiastkowym [16] pozwoliło na uzyskanie informacji o zawartości głównych pierwiastków w analizowanym elemencie dekoracyjnym. Podłoże cekina zostało wykonane z miedzi. W miejscu, dla którego zarejestrowano maksimum intensywności sygnału Cu, zawartość tego pierwiastka wynosi ok. 90% wagowego (Zn ok. 1%, Pb ok. 2%, As ok. 3%, Fe ok. 1% oraz pozostałe pierwiastki poniżej 1% wagowego). W warstwie zawierającej srebro najwyższa zawartość Ag kształtuje się na poziomie ok. 63% wagowego (Au ok. 2%, Pb ok. 3%, Cu ok. 20%, As ok. 2%, Fe ok. 5%). Wyniki wskazują na to, że złoto jest jedynie domieszką srebra. Widoczna podwyższona zawartość Hg pomiędzy podłożem i warstwą srebra wskazuje na wykorzystanie amalgamacji jako sposobu pokrywania złotem/srebrem elementu ozdobnego. Cekin został najprawdopodobniej wycięty z odpowiednio przygotowanej i pozłoczonej blachy miedzianej za pomocą puncy, a obecny wygląd cekina nie przypomina pierwotnego stanu, w którym te drobne elementy ozdobne, naklejone na warstwę malarską błyszcząły wyraźnie na tle krawędzi płaszczka.

3.2. REKONSTRUKCJA ROZMIESZCZENIA PIERWIĄTKÓW W WARSTWACH POWIERZCHNIOWYCH BADANEJ PRÓBKII

Mikro-próbkowanie punktowe jest najbardziej oszczędnym sposobem pobierania próbki z badanego obiektu. Zmiany wprowadzane do wyglądu zabytku są wówczas znikome i dlatego, nawet bardzo niewielkie, zabytki można analizować w ten sposób, nie niszcząc ich integralnej całości. Wśród tego typu analiz, szczególnie popularne są badania LA-ICP-MS składu pierwiastkowego cennych, archeologicznych, szklanych paciorków, dla których uzyskiwane dane stanowią cenne źródło informacji o proveniencji analizowanych obiektów [17–20]. Informacje chemiczne uzyskiwane podczas ablacji punktowej są wówczas przyjmowane za reprezentatywne dla obszarów jednorodnych kolorystycznie, pozwalając na poznanie wielu szczegółów technologicznych związanych z wytwarzaniem i barwieniem szkła. Ze względu na konieczność ochrony materii zabytkowej, nie zawsze istnieje możliwość przeprowadzenia ablacji liniowej i rekonstrukcji rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków na wybranym obszarze zabytku [21].

Obiektem badań była połowa paciorka szklanego zdobionego folią metalową, należącego do grupy szklanych zabytków o wielowarstwowej budowie (Rys. 2). W paciorkach tego typu („*metal-in-glass*”/„*sandwich*”) srebrna lub złota folia była umieszczana pomiędzy dwiema warstwami szkła, zwykle przezroczystego. Paciorki dekorowane złotą folią i wykonane ze szkła ciągnionego były bardzo popularne w okresie rzymskim i późnorzymskim w Egipcie i Nubii, a ich występowanie w sta-

rożytności było rozległe i sięgało terenów dzisiejszej Japonii [22,23]. Produkcja takich paciorków była kontynuowana do okresu średniowiecza. Pomimo tego, że paciorki dekorowane folią stanowią ciekawą grupę zabytków, nadal bardzo mało jest doniesień literaturowych na temat ich badań chemicznych [23] i dlatego wszelkie informacje na ich temat mają duże znaczenie dla archeologów.

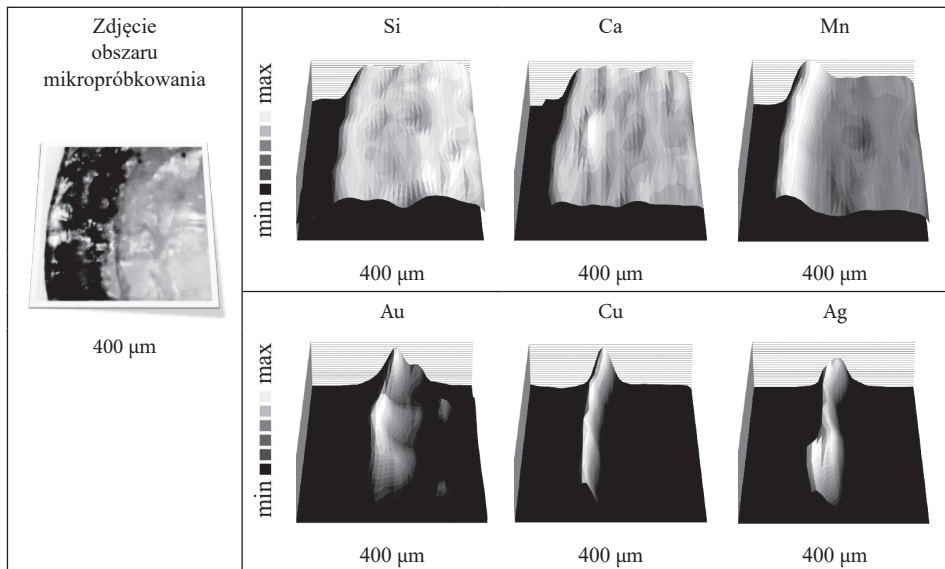


Rysunek 2. Zdjęcie przedstawiające połowę paciorka zdobionego folią
Figure 2. A photo of a half bead decorated with foil

Badany paciorek datowany jest na okres meroicki (II–IV w.n.e.), należy do kolekcji nubijskiej w Museum of Archaeology University of Stavanger (Norwegia) i pochodzi z wykopalisk prowadzonych w latach 60-tych w Dolnej Nubii w ramach Scandinavian Joint Expedition [24]. Obiekt badań w postaci połówki pękniętego paciorka pozwolił na zastosowanie ablacji wzdłuż większej liczby równoległych linii ($n = 11$) wyznaczonych na powierzchni przekroju, tworząc zdefiniowany obszar (około $0,2 \text{ mm}^2$) poddany ablacji zgodnie z parametrami podanymi w Tabeli 1. Rejestrowane sygnały zostały znormalizowane względem najwyższej intensywności dla każdego izotopu indywidualnie, a następnie zobrazowane w postaci map rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków na wyznaczonym obszarze (Tab. 3). Celem badań była identyfikacja głównego składu folii metalowej zatopionej wewnątrz paciorka metodą jak najmniej inwazyjną w stosunku do badanego zabytku.

Tabela 3. Wykresy wizualizujące sposób rozmieszczenia wybranych pierwiastków w przekroju paciorka dekorowanego folią

Table 3. Charts visualizing elemental distribution over the section of a bead decorated with foil



W Tabeli 3 umieszczone zostały mapy rozmieszczenia jedynie dla wybranych, reprezentujących najbardziej charakterystyczne, dla badanego obiektu, pierwiastki: Si należy do grupy głównych składników szklotwórczych (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2), natomiast Ca reprezentuje grupę tlenków, zwanych stabilizatorami szkła (CaO , MgO), a Mn należy do modyfikatorów. Podwyższone zawartości MnO świadczą o jego intencjonalnym dodaniu do masy szklarskiej w celu uzyskania szkła o podwyższonej przezroczystości. Badanie przekroju paciorka zdobionego folią pozwoliło na poznanie rozmieszczenia wybranych pierwiastków związanych z główną matrycą próbki oraz pierwiastków wynikających z obecności folii metalowej (Au, Cu i Ag). Wyraźny wzrost zawartości tych pierwiastków w warstwie folii metalowej, znajdującej się pomiędzy dwiema warstwami szkła, rozgranicza szkło rdzenia paciorka od warstwy szkła zewnętrznego. Ciekawe jest wykorzystanie dwóch rodzajów szkła podczas tworzenia paciorka i potwierdzenie tego, że rdzeń szklany charakteryzuje się niższą zawartością Mn. Na mapach obrazujących rozmieszczenie tego pierwiastka obserwować można wyraźny wzrost zawartości Mn w warstwie zewnętrznej. Taki dodatek miał na celu zniwelowanie niekorzystnego efektu związanego z obecnością zanieczyszczeń (np. Fe) wprowadzonych wraz z surowcami i powodujących zabarwienie masy szklanej. Bezbarwne szkło można było uzyskać stosując dodatek MnO (ok. 0,5–1%) lub dokładne oczyszczając surowce podstawowego zestawu szklarskiego. W przypadku analizowanego obiektu zastosowano najwyraźniej to pierwsze rozwiązanie, dzięki czemu podniesiono walory estetyczne

paciorka, uzyskując cienką zewnętrzną warstwę szkła o wysokiej przezroczystości, umożliwiającą obserwację błysku folii metalowej zdobiącej ten paciorek.

UWAGI KOŃCOWE

Badania unikatowych obiektów zabytkowych prowadzone są obecnie za pomocą coraz bardziej zaawansowanych metod badawczych. Niepowtarzalny charakter każdego z analizowanych zabytków wymaga całkowitego braku ingerencji, bądź ograniczenia oraz ścisłej kontroli stopnia ingerencji w materię oryginałów. Zastosowanie mikro-niszczącej LA-ICP-MS w bezpośredniej analizie unikatowych obiektów zyskuje coraz większą popularność w tej dziedzinie badań, gdyż zmiany wywołane samym procesem mikro-próbkowania laserowego pozostają zazwyczaj niezauważalne gołym okiem. Podczas prowadzenia ilościowych oznaczeń całkowitych zawartości pierwiastków tworzących materię zabytków konieczne jest szczegółowe dokumentowanie poprawności końcowych wyników poprzez analizę certyfikowanych materiałów odniesienia o matrycy jak najbardziej zbliżonej do matrycy analizowanych obiektów. Brak wystarczającej liczby materiałów odniesienia o różnorodnych matrycach stanowi najbardziej zauważalne ograniczenie LA-ICP-MS, które jest podkreślane we wszystkich opisach prezentujących potencjał analityczny samej metody.

Tymczasem większość obiektów zabytkowych charakteryzuje wysoka niejednorodność chemiczna, która może stanowić przedmiot szczegółowych badań jakościowych. LA-ICP-MS pozwala na prowadzenie analiz rozmieszczenia pierwiastków w obszarach powierzchniowych lub pod-powierzchniowych badanych obiektów i bardzo często prowadzi do satysfakcjonującego rozwiązania początkowego problemu.

Zastosowanie LA-ICP-MS pozwoliło na rekonstrukcję zmienności składu chemicznego w głąb średniowiecznego elementu dekoracyjnego oraz mapowanie rozmieszczenia pierwiastków w przekroju cennego paciorka szklanego zdobionego folią metalową. Na podstawie uzyskanych wyników udało się jednoznacznie zidentyfikować skład pierwiastkowy badanych obiektów zabytkowych i odtworzyć szczegóły ich oryginalnej budowy strukturalnej. W opisanych badaniach, mikro-próbkowanie laserowe umożliwiło zachowanie integralnej całości badanych obiektów podczas gromadzenia szczegółowej danych na temat ich nieorganicznego składu chemicznego, a uzyskane wyniki stanowią cenny materiał informacyjny dla historyków sztuki i archeologów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.L. Gray, *Analyst*, 1985, **110**, 551.
- [2] W. Kopaliński, *Słownik wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych*, <http://www.slovník-online.pl/oslovníku.php>.
- [3] P.M. Outridge, W. Doherty, D.C. Gregoire, *Spectrochim. Acta B*, 1996, **51**, 1451.
- [4] P.M. Outridge, W. Doherty, D.C. Gregoire, *Spectrochim. Acta B*, 1997, **52**, 2093.
- [5] S.M. Eggins, L.P.J. Kinsley, J.M.G. Shelley, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127**, 278.
- [6] J. Koch, D. Günther, *Appl. Spectrosc.*, 2011, **65**, 155A.
- [7] T. Luo, Y. Wang, Z. Hu, D. Günther, Y. Liu, S. Gao, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 941.
- [8] J. Gonzalez, X.L. Mao, J. Roy, S.S. Mao, R.E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1108.
- [9] C.C. Garcia, H. Lindner, K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 14.
- [10] D. Günther, B. Hattendorf, *Trends Anal. Chem.*, 2005, **24**, 255.
- [11] G. Spoto, G. Grasso, *Trends Anal. Chem.*, 2011, **30**, 856.
- [12] K.P. Jochum, B. Stoll, K. Herwig, M. Willbold, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 112.
- [13] R. Kovacs, S. Schlosser, S.P. Staub, A. Schmiderer, E. Pernicka, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 476.
- [14] B. Giussani, D. Monticelli, L. Rampazzi, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **635**, 6.
- [15] L. Kępa, M. Otmianowska, D. Walaszek, B. Wagner, *Analityka*, 2014, **4**, 44.
- [16] K.P. Jochum, U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, Q. Yang, I. Raczek, D.E. Jacob, A. Stracke, K. Birbaum, D.A. Frick, D. Günther, J. Enzweiler, *Geostand. Geoanal. Res.*, 2011, **35**, 397.
- [17] B. Wagner, A. Nowak, E. Bulska, J. Kunicki-Goldfinger, O. Schalm, K. Janssens, *Microchim. Acta*, 2008, **162**, 415.
- [18] V. Van der Linden, P. Cosyns, O. Schalm, S. Cagno, K. Nys, K. Janssens, A. Nowak, B. Wagner, E. Bulska, *Archaeometry*, 2009, **51**, 822.
- [19] S. Cagno, M. Mendera, T. Jeffries, K. Janssens, *J. Archaeol. Sci.*, 2010, **37**, 3030.
- [20] L. Dussubieux, B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand, *J. Archaeol. Sci.*, 2010, **37**, 1646.
- [21] P. Robertshaw, N. Benco, M. Wood, L. Dussubieux, E. Melchiorre, A. Ettahiri, *Archaeometry*, 2010, **52**, 355.
- [22] V.S. Selih, J.T. van Elteren, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **401**, 745.
- [23] J. Then-Obłuska, *Polish Archaeology in Mediterranean*, *Studies XXIV* (2015) w druku.
- [24] J. Then-Obłuska, L. Dussubieux, *Archaeological Research in Asia*, (2015) w druku.
- [25] T. Säve-Söderbergh, G. Englund, H. Åke-Nordström, *Late Nubian cemeteries. The Scandinavian Joint Expedition to Sudanese Nubia*, Part 6. Copenhagen, Oslo, and Stockholm: Scandinavian University Books (1981).

Praca wpłynęła do Redakcji 20 lipca 2015

