

# Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (SEM–EDX) – posibilități de aplicare a metodei în analiza fibrelor și a coloranților textilelor arheologice I.

Magdolna Békési–Gardánfalvi – Tamás Hofmann – Sándor Fehér

## 1. Introducere

Pe parcursul restaurării textilelor muzeale, deseori se ivește întrebarea dacă culoarea actuală a operei de artă corespunde aspectului original sau nu. Datorită perioadei petrecute în sol, condițiilor de depozitare inadecvate, folosinței, precum și unor intervenții anterioare, la stabilirea culorii originale a textilelor specialiștii întâmpină deseori dificultăți. Textilele arheologice sunt printre vestigiile cu cea mai scurtă durată de viață; se păstrează în general sub formă de fragmente de diferite mărimi. Decompunerea acestor materiale este determinată de procesele fizice, chimice și biologice care au loc între obiect și mediu, în urma cărora materialul fibros „purtător” de culoare se degradează intens. În momentul aducerii în atelierele de restaurare, textilele arheologice au în general o culoare maronie. Determinarea aspectului original în asemenea cazuri este imposibilă fără identificarea colorantului folosit. Culoarea textilelor și a colorantului poartă informații importante privind tehnica de execuție, proveniența și vârsta obiectului, iar cunoașterea ei poate ajuta și pe parcursul conservării – restaurării (curățire, completare). În cazul unor obiecte, vestigiile de valoare și importanță deosebită, este inevitabilă determinarea culorii originale pentru efectuarea reconstituirii cromatice.

În vederea determinării cât mai exacte a culorii, dincolo de identificarea coloranților organici caracteristici, este importantă și determinarea componentelor anorganice, întrucât majoritatea coloranților naturali au fost utilizați ca și coloranți de mordansare. Pe parcursul cercetărilor noastre am încercat să experimentăm eficacitatea microscopiei electronice de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie, în domeniul determinării tipurilor de materiale fibroase, precum și a materialelor anorganice de pe probele prelevate din textile arheologice.

## 2. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX)

Primele microscopie electronice de baleiaj (Scanning Electron Microscope, SEM) au apărut în comerț în anii 1960. În deceniile trecute, aceste instrumente s-au răspân-

dit în analiza materialelor. În comparație cu microscopul optic, microscopul electronic este mai scump, utilizarea lui este mai dificilă, posedă însă un șir de avantaje, prin care utilizarea lui devine indispensabilă în biologie, mineralogie și în alte domenii, precum analiza operelor de artă.

Avantajele microscopului electronic<sup>1</sup>:

- pot fi observate detalii mai mici, obținând o mărire de până la 1 000 000x;
- profunzimea de câmp a imaginilor realizate la microscop electronic este mai bună;
- prepararea probei de analizat este simplă (nu este necesară în toate cazurile);
- analiza este rapidă, pe un suport pot fi aplicate mai multe probe;
- prin detectarea și separarea radiației X caracteristice, generată de electronii cu energie mare, poate fi determinată și compoziția chimică a materialului dintr-un volum mic (câțiva  $\mu\text{m}^3$ ).

În microscopia electronică, pentru excitarea probei se utilizează un fascicul de electroni cu energie ridicată (10–30 kV). Pe baza construcției, microscopul electronic se împart în două grupuri mari: microscopie de baleiaj (SEM) și de transmisie (TEM). Cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj putem analiza probe cu o grosime care nu poate fi penetrată de fasciculul de electroni, iar imaginile sunt obținute prin detectarea radiațiilor reflectate de material ori produse în interiorul probei.

### *Analize morfologice, de suprafață (SEM)*

Microscopul electronic de baleiaj permite analiza probelor din materiale conductoare sau prevăzute cu o peliculă de material conductor (aur sau carbon), în condițiile în care camera probelor se află sub vid înalt. Microscopul utilizat funcționează și în sistem de vid scăzut (low vacuum, LV), când în camera probelor presiunea vidului este scăzută (10–100 Pa). În acest caz proba analizată nu necesită preparare sau acoperire. Analizele morfologice sunt efectuate cu detectori pentru electroni secundari (SE) sau electroni retroîmprăștiați (BSE).

<sup>1</sup> [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0033\\_SCORM\\_MFFAT6101/sco\\_32\\_01.htm](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0033_SCORM_MFFAT6101/sco_32_01.htm) (05. 12. 2016.)

## Analiză elementală locală (EDX/EDS/EDAX)

Alături de obținerea unei imagini, este posibilă determinarea compoziției elementale a suprafeței probei, cu ajutorul unui analizator de raze X prin dispersie de energie (EDX). Microanaliza cu fascicul de electroni se bazează pe analiza radiațiilor X emise de probă sub impactul fascicului de electroni ai microscopului. Radiația X caracteristică indusă are o energie, respectiv o lungime de undă caracteristică elementului care o emite și o intensitate proporțională cu concentrația elementului respectiv. Detectarea radiațiilor X emise se realizează prin detector Si(Li) sau SDD, iar compoziția chimică elementală este determinată de programe speciale, pe baza intensităților.

### 2.1. Interacțiunea dintre fasciculul de electroni și material

Aplicabilitatea pe scară largă a SEM se datorează multitudinii de interacțiuni dintre electron și corpul solid (fig. 1.), interacțiuni care pot fi grupate în principiu în două categorii: împrăștierea elastică sau neelastică a electronilor fascicului incident datorită atomilor probei, respectiv a electronilor din înveliș sau a câmpului electric al nucleului. În domeniul de energie utilizat de SEM dintre cele patru combinații posibile, două au importanță majoră:

- împrăștiere elastică pe nucleu, care determină volumul excitat de fasciculul electronic<sup>2</sup> și retroîmprăștierea (imaginea de electroni retroîmprăștiați), și
- împrăștierea neelastică pe electronii din înveliș, din care rezultă majoritatea semnalelor analitice ale SEM. Dintre acestea un rol esențial în cadrul microanalizei cu fascicul de electroni îl dețin electronii secundari și radiația X.

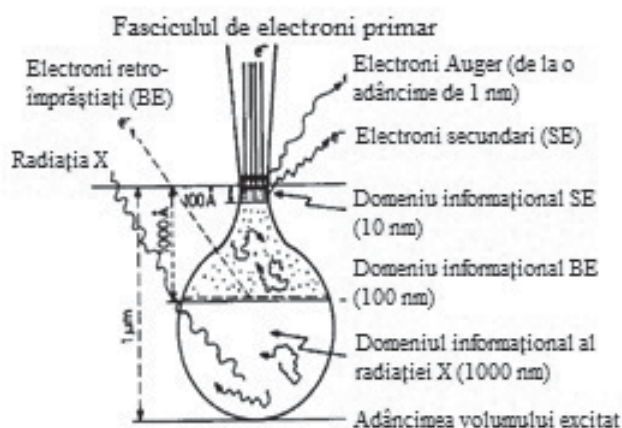


Fig. 1. Domeniile informaționale ale semnalelor emise în interiorul volumului excitat ([http://epa.oszk.hu/00400/00402/00008/pdf/ISIS\\_2009\\_013-024.pdf](http://epa.oszk.hu/00400/00402/00008/pdf/ISIS_2009_013-024.pdf) (03. 04. 2017.).

<sup>2</sup> Radiațiile detectate nu provin dintr-un singur punct, ci în general dintr-un volum de câțiva μm<sup>3</sup>, numit volumul excitat.

## Electronii retroîmprăștiați (back-scattered, BSE)

Sunt electroni din fasciculul primar, împrăștiați în unghiuri mari în zona apropiată suprafeței volumului excitat, care părăsesc proba. Direcția lor este caracteristică reliefului probei, iar intensitatea lor depinde de numărul atomic mediu al volumului excitat.

## Electronii secundari (SE)

Sunt electroni cu energie mică care iau naștere în urma unor interacțiuni neelastice: un electron primar (sau BSE) se ciocnește cu un electron al atomului din probă și îl dislocă. Cantitatea lor depinde în mare măsură de înclinația suprafeței analizate. Energia electronilor secundari este mică (max. 50 eV), de aceea doar electronii generați în apropierea suprafeței probei se pot desprinde din probă. Emisia de electroni secundari oferă în cadrul analizei SEM informații despre suprafața probei.

## Fotoni de raze X – radiație X caracteristică

Fasciculul de electroni primar poate disloca electroni din învelișul atomilor probei, de pe un strat apropiat de nucleu. Locul acestor electroni va fi preluat de electroni de pe un strat superior, iar la tranziție are loc emiterea unui foton de raze X, cu o energie egală cu diferența de energie dintre cele două straturi. Acesta poate fi detectat sub formă de radiație X. Diferența de energie dintre diferitele straturi ale învelișului electronic (energia emisă) este caracteristică fiecărui atom; astfel pot fi identificați atomii, respectiv compoziția elementală a probei.

### 2.2. Prezentarea succintă a structurii microscopului electronic, formarea imaginii, determinarea compoziției chimice

Tunul electronic (sursa de electroni) produce fasciculul de electroni necesar funcționării. Întrucât electronii accelerați la energii foarte mari (15–25 KeV) se dispersează puternic și se absorb în totalitate prin traversarea unui strat de aer de câțiva cm, pentru ca fasciculul de electroni să ajungă la proba de analizat, precum și pentru a preveni distrugerea tunului electronic, în microscopul electronic se asigură un vid înalt (10<sup>-5</sup>–10<sup>-10</sup> mbar). Acesta se obține prin utilizarea unui sistem de vidare format dintr-o pompă de vidare și o pompă de vid înalt. Coloana optică cu sistemul de lentile focalizează fasciculul de electroni, emis de tunul electronic, pe suprafața probei. Electronica de baleiaj pune în mișcare fasciculul de electroni; principiul de funcționare fiind: mișcarea unei particule cu sarcină electrică se modifică într-un câmp electric sau câmp magnetic.

### Detectori și formarea imaginii

Concomitent cu baleierea pe suprafața probei, semnalul detectat apare pe ecran. Pentru înregistrarea diferiților electroni și radiații electromagnetice emise, camera probei este echipată cu detectori adecvați. Semnalele detectate sunt utilizate pentru formarea imaginii, precum și pentru determinarea compoziției chimice elementale.

Rezoluția imaginii rezultate depinde de dimensiunea fasciculului electronic primar incident pe suprafața probei, de volumul excitat generat în profunzime, sub suprafața probei, respectiv de energia particulelor / radiației emise de probă.

#### *Electronii secundari (SE)*

Electronii secundari (SE) emiși de probă au energii mici, aceștia pot proveni doar dintr-un strat superficial al probei (1–10 nm), iar cantitatea lor depinde de gradul de înclinare a probei. Imaginea în electroni secundari (SEI) oferă informații în primul rând despre stratul superficial al probei, fiind utilizată în mod caracteristic pentru analiza morfologică a suprafeței.

#### *Electronii retroîmprăștiați BE (TOPO și COMPO)*

Înregistrarea electronilor retroîmprăștiați, cu energii mari, se realizează cu detectori semiconductori, plasați în apropierea probei: deasupra (BEI-COMPO) sau lângă probă (BEI-TOPO). În detector se formează un curent electric proporțional cu cantitatea electronilor retroîmprăștiați (BSE); măsurarea acestora oferă imaginea în electroni retroîmprăștiați. Comparația, interpretarea imaginilor obținute este dezbătută pe larg de fizicianul Tóth Attila, în volumul 8–9 al revistei ISIS<sup>3</sup>.

Măsurarea radiației X emise de probă (și analiza compoziției chimice) poate fi realizată cu ajutorul a două tipuri de spectrometre de raze X:

1. Spectrometru de dispersie a energiei (ED): măsoară și afișează deodată întreg spectrul energetic în funcție de energie. Este metoda mai simplă și mai rapidă;

2. Spectrometru de dispersie a lungimii de undă (WD): analizând un singur cristal, profitând de reflexia Braggs, radiațiile cu diferite lungimi de undă (energie diferită) sunt separate; astfel în detector ajung deodată doar radiațiile emise la aceeași lungime de undă. Metoda este caracterizată de o rezoluție energetică mai bună și o limită de detecție mai scăzută.

Măsurătorile de raze X și rezoluția detectorilor ED au fost dezbătute de Tóth Attila<sup>4</sup> în numărul 10 al revistei ISIS.

### **3. SEM-EDX în analiza textilelor arheologice**

Am experimentat posibilitățile utilizării metodei de analiză SEM-EDX în domeniul determinării fibrelor textilelor muzeale (în primul rând a textilelor arheologice), precum și a componentelor anorganice.

Identificarea fibrelor textile este posibilă și prin stereomicroscopie sau eventual prin microscopie în lumină polarizată (în general pe baza aspectului longitudinal, mai rar pe baza secțiunii transversale). Majoritatea fibrelor naturale dețin „semnalmente” caracteristice, care ajută identificarea lor. În cazul fibrelor grav deteriorate sau des-

compuse, această metodă nu permite identificarea exactă a materialului de bază al piesei. Succesul analizei de fibre este influențat și de materialele utilizate pentru ambalarea textilei sau a fragmentului de material textil. Rezultatele pot fi derutante dacă proba prelevată provine dintr-un loc în care în prealabil textilele au intrat în contact cu vată sau alte materiale fibroase, de asemenea, dacă proba de analizat este prelevată din zone de completări, reparații sau restaurări ulterioare. Înainte de analizele instrumentale se recomandă studiul piesei / al fragmentului prin microscop optic / stereomicroscop pentru alegerea locului prelevării probei.

Un alt domeniu de aplicare a SEM-EDX în situația noastră, este identificarea componentelor anorganice, care în cazul textilelor (colorate) pot fi coloranți și mordanți anorganici, precum și produși de coroziune, depuneri. Înainte de analiza textilelor arheologice am stabilit o gamă de probe de referință, la care am efectuat identificarea fibrelor și analize de compoziție elementală. Rezultatele obținute au servit drept repere privind caracterizarea probelor arheologice.

Analizele SEM-EDX au fost efectuate în laboratorul de analiză al Institutului pentru Cercetarea Lemnului din cadrul Facultății de Industria Lemnului, la Universitatea din Sopron. Tipul microscopului folosit este: HITACHI S-3400N, cu analizator Bruker Quantax EDX (*foto 1*). Probele au fost preparate în laboratorul Centrului Național de Restaurare și Formare a Restauratorilor din cadrul Muzeului Național din Budapesta.

#### **3.1. Probe standard**

Probele de referință au fost preparate din textile moderne, de origine vegetală (bumbac, in, cânepă) și animală (lână, mătase), pe care înainte de efectuarea analizelor le-am fiert la 60°C, timp de 30 de minute, într-o soluție de apă (apă de robinet) și săpun, apoi le-am clătit. A urmat mordansarea probelor: fierberea la 60°C timp de 60 de minute, în soluții de săruri (cu apă distilată) de o anumită concentrație; în final textilele au fost clătite (în general timp de 10 minute, parțial în apă curgătoare).

Gama de probe de referință conținea 42 de probe. Pe fotografia nr. 2. se observă piesele folosite la analizele SEM-EDX (30 de probe). La mordansare am utilizat următoarele săruri metalice: clorură de staniu ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), alaun ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), sulfat de cupru ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), bicromat de potasiu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) și sulfat de fier ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

#### *Marcarea standardelor:*

Textile: Gy1 = lână, material neșesut (pâslă), Gy2 = țesătură de lână, S = țesătură de mătase, L1 = țesătură de in, P = țesătură de bumbac

Mordanți: T1 și T2 =  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Cu1 și Cu2 =  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Fe1 și Fe2 =  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

Sn =  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Cr =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , KTLN = netratat (doar fiert)

T1 și T2, Cu1 și Cu2, Fe1 și Fe2 marchează aceeași

<sup>3</sup> Tóth Attila L. 2009.

<sup>4</sup> Tóth Attila L. 2010.

sare metalică în soluții de diferite concentrații, preparate pe baza datelor din literatura de specialitate.

### 3.2. Analiza fibrelor la probele standard prin microscopie electronică de baleiaj

#### 3.2.1. Fibre de origine vegetală – pe bază de celuloză

**Bumbac** • Bumbacul este unul dintre materiile prime folosite la cea mai largă scară în industria textilă; ansamblul fibrelor care învelesc sămânța plantei de bumbac (*Gossypium*). Fibrele de bumbac au formă de panglică răsucită, lungimea fibrelor variază între 5–66 mm, cu diametru între 10–30 μm. În secțiune transversală fibrele coapte au formă de rinichi, cu lumen. În perioada de creștere fibra se dezvoltă într-un toc închis, motiv pentru care fibrilele ce alcătuiesc pereții fibrelor, se răsucesc. Această formă spiralată este vizibilă pe imaginea microscopică a fibrei, în aspect longitudinal (foto 3). Fibra de bumbac elementară este formată dintr-o singură celulă. 90–96% din compoziția chimică a fibrei de bumbac brut este celuloză; în cantități mici conține și proteine, ceruri, oxizi metalici, pigmenți etc.

**In** • Fibra este extrasă din tulpina plantei de in (*Linum usitatissimum*); este fibră liberiană. Spre deosebire de bumbac, celulele elementare ale inului (lungimea celulelor este de 5–70 mm, diametrul de 8–60 μm) nu sunt independente, ci formează fibre (fascicule de fibre). În secțiune transversală au formă prismatică, poligonală. Aspectul longitudinal se prezintă sub formă de fire/mănunchi conice la ambele capete; se observă așa numite dislocări, striuri transversale (foto 4). Fasciculele de fibre sunt legate între ele de polizaharide, rășini, gume și alte materiale. Se compune din celuloză, 65–80%, ceruri, pectină, lignină, acizi organici, substanțe minerale etc. Înainte de filare, fibrele liberiene trec printr-un proces de prelucrare cu scopul de a diviza mănunchii și a separa cât mai bine firele.

**Câneapă** • Cânepa (*Cannabis sativa*) este o fibră liberiană de origine vegetală, formată – precum și inul – din fibre asociate în fascicule fibroase. Fibrele sunt alcătuite și în acest caz de celule elementare cu secțiune poligonală (având unghiuri mai rotunjite decât la in), cu lumen; capetele – în contrast cu inul – se largesc. Se observă și aici striuri transversale. Înainte de filare fibrele trec prin același proces de divizare pentru separarea fasciculelor fibroase, în urma căreia firele devin mai moi. Este un material rezistent. Compoziția fibrei este asemănătoare cu cea a inului, cu un conținut mai ridicat de lignină.

#### 3.3.2. Fibre de origine animală – pe bază de proteine

**Mătase** • Termenul de mătase se referă în general la secreția glandulară a larvei fluturului de mătase (*Bombyx mori*). În faza de formare a coconului (gogoășei), larva fluturului de mătase extrudează din cele două glande sericigene acea secreție, care la părăsirea glandelor se solidifică în contact cu aerul. Această secreție glandulară este o soluție

proteică suprasaturată, în care, în urma presării, lanțurile polipeptidice ale fibroinei se situează paralel. Prin canalul excretor se extrudează două filamente de fibroină, sudate între ele și învelite de sericină. Filamentul conține 60–63% fibroină, 20–23 % sericină, lipide, rășini, substanțe minerale. În secțiune transversală are formă triunghiulară, rotunjită la unghiuri; laturile aproape plane ale filamentului reflectă lumina, fapt care le conferă luciul. Aspectul microscopic longitudinal nu are elemente caracteristice (foto 5).

În urma procesului de degomare, filamentele de mătase suferă pierderi de masă; pentru compensarea acestor pierderi (precum și pentru îmbunătățirea drapajului), se practică tratarea materialului degomat cu săruri anorganice, glucide, substanțe tanante, obținând astfel mătasea îngreuiată.

**Lână (și păr)** • Lâna este părul care acoperă corpul oilor (*Ovis aries*), formând o blană continuă. Proteina principală a lânii este α-cheratina, cu configurație elicoideală, în compoziția căreia intră mai mulți aminoacizi cu grupe laterale voluminoase, precum și altele cu conținut de sulf. Fibra de lână spălată conține aproximativ 80% cheratină, 17% alte proteine, grăsimi și diferite substanțe. Morfologic, se compune din trei părți cu structuri celulare diferite: cuticulă (strat solzos), cortex (strat cortical), medulă (canal medular). În secțiune transversală are formă apropiată unui cerc. Fibra elementară se compune din numeroase celule, are un aspect cilindric, cu capete conice. Proprietăți caracteristice ale fibrelor de lână sunt caracterul solzos al suprafeței și undulația (foto 6). Compoziția chimică a diferitelor tipuri de lână prezintă doar mici diferențe, astfel identificarea lor este favorizată în primul rând de aspectul fizic.

### 3.3. Analiza compoziției elementale a probelor standard, netratate

Pe baza aspectului microscopic caracteristic fibrelor, am putut identifica fibrele textile pe probele de referință. La analiza prin SEM-EDX a probelor care nu au trecut prin procesul de mordansare, am efectuat analiza compoziției elementale a firelor provenind din materiale textile de origine animală sau vegetală; fiecare probă a fost scanată în două puncte. La firele proteice de origine animală, alături de carbon și oxigen a apărut azotul și sulfurul (la lână). Proteina din mătase conține aminoacizi cu o concentrație scăzută de sulf, element care nu a putut fi detectat. La fiecare probă apare calciul, care provine probabil de la apa de robinet, (vezi la procesul de pregătire a probelor: fierbere în apă de robinet). Alumiul este probabil tot un element de impuritate, care provine din procesul de pregătire sau cel de mordansare a probelor (tabel 1).

### 3.4. Analiza compoziției elementale a probelor standard mordansate

Majoritatea coloranților de origine vegetală și animală, regăsiți la textilele muzeale, sunt coloranți de mordan-

sare. Plantele tinctoriale colorează lâna, mătasea, bumbacul în general și în mod direct, dar culorile astfel obținute nu sunt durabile. Culori mai rezistente pot fi obținute prin impregnarea prealabilă a textilelor cu o soluție de sare metalică (alaun, sulfat de cupru) – procesul fiind numit mordansare. În funcție de rețetă, acest proces poate avea loc înainte, în timpul sau după colorare. Ionul metalic cu rol de mordant, determină culoarea finală, iar complexul format între colorant și agentul de mordansare sporește rezistența la spălare. Fibrele proteice pot fi mai ușor colorate decât cele celulozice.<sup>5</sup>

**Aluminiu** • Alaunul, sulfat dublu de aluminiu și potasiu ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), este o substanță cristalină, acidă, incoloră, translucidă, ușor solubilă în apă. Este substanța cel mai des folosită pentru mordansare. Dacă nu are puritatea necesară și conține impurități sub formă de fier, culorile obținute vor fi mai puțin intense. La probele analizate, imaginile SEM au dezvăluit (în special la fibrele proteice) granule deschise, repartizate inegal, care erau particule din sarea metalică. Aluminiul a fost identificat la toate tipurile de material textil, în cea mai mare cantitate la țesăturile de lână (acest fenomen s-a observat și în cazul celorlalți agenți de mordansare) (tabel 2).

**Cupru** • Piatra vânăță, sulfatul de cupru (II) ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), este o pulbere cristalină, albastră. În combinație cu mai mulți coloranți oferă o nuanță brună, cu alții, culori închise, palide. La probele analizate – cu excepția mătăsii – granulele de sare metalică au fost bine vizibile. La fiecare material textil cuprul a fost identificat univoc, în cea mai mare cantitate fiind prezent pe pâslă (GY1). La probele de mătase și lână nu a fost identificat calciu, în schimb acesta a apărut la textilele de origine vegetală; sulful a fost detectat și pe țesăturile de bumbac și în, precum și pe mătase (provenind din conținutul de sulf al sării metalice) (tabel 3).

**Fier** • Calcaianul, sulfatul de fier (II) ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), este o pulbere de culoare verde deschisă, substanța de bază a mordantului folosit la obținerea nuanțelor închise și de negru. Adâncimea și tonul închis al culorii depinde de cantitatea de sare metalică folosită. Se poate folosi ca atare ca și colorant direct, dar adeseori textilele tratate anterior cu alaun, și vopsite, sunt imersate în soluție de sulfat de fier. Fibrele proteice sunt sensibile la fier, dacă soluția este prea concentrată, ele devin aspre. La imaginile materialelor analizate, obținute prin SEM, granulele au fost vizibile pe suprafața firelor / între fire – în special în cazul lânii. Fierul a fost bine detectat prin analizele EDX (tabel 4). La probele de proveniență vegetală, aluminiul este probabil o impuritate.

**Staniu** • Clorura de staniu ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) este o pulbere cristalină, incoloră și transparentă. S-a folosit la obținerea culorilor deschise, strălucitoare, care însă se decolorează mai rapid. Alături de staniu la mai multe probe s-a detectat și clor, în cantități foarte mici (tabel 5).

**Crom** • Cromul este folosit ca agent de mordansare

sub formă de bicromat de potasiu ( $K_2Cr_2O_7$ ). Se prezintă sub formă de cristale oranj, este foarte toxic. S-a folosit la obținerea nuanțelor de galben auriu. La vopsirea lânii, se obțin nuanțe mai închise astfel, decât prin mordansare cu alaun. Rezistența fotochimică a culorilor obținute cu bicromat de potasiu este slabă, se decolorează repede. Cromul a fost identificat la toate materialele de referință (tabel 6).

Analizele efectuate la probele de referință tratate cu săruri metalice, au identificat diferitele metale în cantități variate la fiecare piesă; cele mai ridicate procente s-au observat la fibrele de lână (GY2). Între fibrele proteice se observă diferențe semnificative, mătasea reține ionii metalici prin legături mult mai slabe decât lâna.

### 3.5. Identificarea fibrelor la textile arheologice, prin microscop electronic de baleiaj

Analiza probelor standard a fost urmată de cea a probelor provenind din textile arheologice; depunerile superficiale au fost îndepărtate în prealabil de pe suprafața probelor, prin curățire mecanică.

Lucrările de restaurare a bisericii benedictine din Sopron au scos la iveală în anul 2010, de sub scara criptei familiei Viczay, un port de secol XVII,<sup>6</sup> din care am primit șaptesprezece probe, provenind din diferite zone, cu scopul de a analiza coloranții folosiți (probele sunt marcate cu B). Imaginile SEM realizate despre fibre pe parcursul identificării componentelor anorganice, au confirmat rezultatele analizelor efectuate cu prilejul conservării ansamblului.<sup>7</sup> Prelevarea probelor a fost îngreunată de starea de conservare și friabilitatea țesăturilor. La imaginile SEM, pe suprafața fibrelor se observă granule (depuneri, produși de coroziune) (foto 8).

Un alt material arheologic provine dintr-un mormânt de bărbat, din perioada cuceririi Pannoniei / descălecatului, descoperit la marginea localității Tarpa.<sup>8</sup> Resturile de materiale textile au fost descoperite în vecinătatea unor ferecături metalice. Analizele anterioare<sup>9</sup> au identificat resturile a trei tipuri de țesături (taqueté faconné, samit, pânză de in) (foto 9). Am examinat probe prelevate din patru fragmente textile diferite (piese marcate cu A), care erau foarte uscate și friabile. La determinarea fibrei textile, în două cazuri am identificat mătase (foto 10), identificarea a altor două probe necesită noi observații; cu mare probabilitate, una dintre ele este o fibră de origine vegetală. Prelevarea de probe a fost îngreunată – alături de starea de conservare precară a țesăturilor – și de depunerile groase,

<sup>6</sup> Gabrieli 2011.

<sup>7</sup> Pe parcursul intervențiilor de conservare determinarea fibrelor a fost realizată la microscop optic, iar analiza firelor metalice prin SEM-EDX. E. Nagy-Várfalvi 2011.

<sup>8</sup> Dezvelirea vestigiilor a fost efectuată de colaboratorii Muzeului Józsa András din Nyíregyháza, săpăturile au fost conduse de arheologul Attila Jakab.

<sup>9</sup> Analiza fragmentelor textile a fost efectuată de Katalin E. Nagy și Andreea Várfalvi, restauratori de textile, prin microscop optic, în Centrul Național de Restaurare și de Formare a Restauratorilor din cadrul Muzeului Național Maghiar.

<sup>5</sup> Hofenk de Graaff 2004. pp. 15–16.

precum și – într-un caz – de stratul de coroziune, observat pe întreaga suprafață / în masa fragmentului textil.

### 3.6. Analiza compoziției chimice elementale a probelor arheologice

La fragmentele textile din Sopron au putut fi identificate numeroase elemente prin analizele EDX (tabel 7). Dintre metale (săruri metalice) cuprul și aluminiul au fost identificați la cele mai multe probe, însă acestea pot avea și proveniențe diferite decât cea din procesul de colorare. Portul descoperit în biserica din Sopron a fost bogat decorat cu fire metalice (panglici de argint și argint aurit), apariția frecventă a cuprului (ca și metal de aliaj) poate fi argumentată parțial și prin acest fapt. Panglici aurii sau argintii pe bază de cupru nu au fost găsite pe parcursul analizelor firelor metalice.<sup>10</sup> Argintul (din decorația cu fire metalice) a fost identificat la mai multe fragmente la care am observat și prezența cuprului; însă elementul din urmă a fost prezent pe anumite piese și în lipsa argintului, fapt care ne sugerează utilizarea lui ca și mordant la vopsirea textilelor. La fiecare probă analizată am identificat aluminiu, siliciu și calciu. Întrucât mormântul a fost săpat în moloz,<sup>11</sup> iar sicriul de lemn a fost într-un stadiu avansat de descompunere, proba putea fi contaminată de pământul din jur, de moloz de cărămidă și piatră și de praf. Același argument poate sta și la baza prezenței fosforului și a potasiului (din pământ/sol). Dintre sărurile metalice folosite ca agenți de mordansare am identificat aluminiu, cupru și fier; prezența staniului și a cromului nu a putut fi depistată la nici una dintre probe.

În două cazuri (B7, B11) cantitatea de cupru a fost foarte redusă, la una dintre probe (B10) nu a fost depistat deloc. La celelalte probe, în general, cantitatea de cupru corespunde sau este mai mare decât cea măsurată la probele standard, mordansate cu sulfat de cupru. Putem presupune că a fost folosit ca mordant la vopsirea anumitor părți ale veșmântului. Aluminiul (și siliciul) a fost depistat la fiecare probă; în comparație cu rezultatele analizelor efectuate pe probele standard, valorile observate aici sunt apropiate (un pic mai ridicate). Acest fapt nu indică neapărat utilizarea alaunului ca și mordant; el poate proveni din mediul ambiental al textilelor. În două cazuri (B9, B13) am identificat fier, în cantități mai mici decât la probele standard, astfel proveniența lui este încă incertă.

Calciul, fosforul și potasiul detectat pe fragmentele textile din Tarpa, se pot datora impurităților de pământ, precum și siliciul și aluminiul (silicați de aluminiu) (tabel 8). La fiecare probă am găsit cupru – dar s-a observat concomitent și cu ochiul liber, un strat de coroziune de culoare verde. Dintre metalele folosite ca mordant s-au identificat cupru, fier și aluminiu, care pot fi elemente din producția de coroziune a accesoriilor, pieselor metalice (argint, argint aurit, alamă, fier), precum și impurități

provenind din sol; cantitatea determinată la vestigii este mult mai ridicată decât în cazul probelor standard. Nu putem exclude nici varianta ca metalele să fi fost utilizate ca mordanți la vopsirea pieselor.

### 4. Rezumat și concluzii

Am efectuat identificări de fibre textile prin microscopie electronică de baleiaj la 30 de probe standard și 21 de probe provenind din vestigii arheologice. Eficacitatea acestei metode este bună în ceea ce privește identificarea fibrelor textile friabile, descompuse, extrem de poluate, a căror determinare este dificilă prin microscop stereobinocular și / ori în lumină polarizată. Avantajul procedurii este cuplarea microscopului electronic cu analizatorul EDX, care oferă informații despre compoziția chimică elementală a probei (am măsurat astfel 30 de probe standard și 11 probe arheologice).

Evaluarea rezultatelor trebuie efectuată într-un context mai amplu, pentru a interpreta corect măsurătorile. De exemplu, prezența cuprului la vestigiile din Sopron poate sugera folosirea sulfatului de cupru la vopsirea țesăturilor; dar prezența bogată a firelor metalice decorative la piesele din ansamblu, precum și faptul că cuprul se găsește în aliaj cu argintul, evocă nesiguranța interpretării datelor. Ne-am concentrat la determinarea componentelor anorganice, și am luat în considerare și rezultatele analizelor anterioare. Pe baza experiențelor noastre credem că sunt necesare și alte măsurători. Pentru a forma o imagine cât mai complexă și exactă despre materialele anorganice originale ale vestigiilor arheologice, este necesară corelarea rezultatelor cu analize de sol.

Precizia măsurătorilor este influențată și de prelevarea probelor, atât la probele de referință cât și la obiectele de artă. Procesul de identificare a unui colorant textil parcurge mai multe etape, pe parcursul cărora este inevitabilă colaborarea dintre specialistul în domeniul științelor naturii, el fiind cel care execută analizele, restaurator și arheolog, începând de la observarea obiectului cu ochiul liber, prin prelevarea de probe, pe parcursul examinării microscopice, precum și la evaluarea rezultatelor oferite de analizele instrumentale.

Tema articolului constituie subiectul unei teze de doctorat aflată în curs de dezbateri,<sup>12</sup> în cadrul căreia tratăm metodele de analiză a coloranților de pe textilele muzeale. În vederea determinării componentelor anorganice ale textilelor arheologice vom efectua în cele ce urmează analize de sol și îmbătrâniri artificiale pe probe de referință, cu scopul de a obține o imagine mai complexă privind posibilitățile de identificare a agenților de mordansare la textilele istorice. Pentru identificarea coloranților folosim metoda cromatografiei în strat subțire (TLC), precum și spectroscopie de masă cuplată cu cromatografie lichidă la înaltă performanță (HPLC-MS).

<sup>10</sup> Járó – Tóth 2011.

<sup>11</sup> Gabrieli 2011.

<sup>12</sup> Universitatea din Sopron, Școala de Doctorat Știința și Tehnologia ale Lemnului József Cziráki.

## Mulțumiri

Autorii doresc să-și exprime mulțumirile următorilor colegi: Dr. Imre Tóth și Gabriella Gabrieli, directorul respectiv arheologul Muzeului din Sopron pentru probele prelevate din portul de secol XVII; Attila Jakab, arheologul Muzeului András Jósa din Nyíregyháza, pentru probele provenite din fragmentele textile din perioada cuceririi Pannoniei, precum și pentru împărtășirea experiențelor din timpul descoperirilor; Andrea Várfalvi și Gábor Nyíri, restaurator respectiv fotograf al Centrului Național de Restaurare și Perfecționare a Restauratorilor din cadrul Muzeului Național Maghiar, pentru selectarea probelor de referință și ajutorul acordat în prelevarea probelor, respectiv pentru fotografiile realizate despre obiectele de artă; Dr. Miklós Bak, colaborator al Universității din Sopron pentru ajutorul acordat la analizele SEM-EDX. Mulțumim lui Dr. Attila Tóth pentru îndrumare și revizuirea de specialitate a articolului.

## BIBLIOGRAFIE

- CARDON, D. (2007): Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science, Archetype Publications
- E. NAGY Katalin – VÁRFALVI Andrea (2011): Nemesasszony öltözéke vont arannyal, ezüsttel (*Veszmánt de femeie nobilă, învelit cu aur, argint*). In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 73–89.
- FAHIM, N. K. – ZIDDAN, Y. El S. – RAHIM, S. A. A. (2013): Practical study on treatment of selected decorated tapestry in Applied Art Museum, Cairo. In: International Journal of Conservation Science 4(4). pp. 423–432.
- GABRIELI Gabriella (2011): A soproni Kecske-templom feltárásai (*Dezvelirile din biserica benedictină din Sopron*). In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 13–20.
- HOFENK DE GRAAFF, J. H. (2004): Principles of textile dyeing. In: Hofenk de Graaff, J. H. ed. The Colourful Past – Origins, Chemistry and Identification of Natural Dye stuffs, pp. 15–19.
- JÁRÓ Márta – TÓTH Attila (2011). A „nyugati- és keleti típusú” arany-és ezüstfonalak (*Fire de aur și de argint de „tip occidental și apusean”*). In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 29–56.
- JIAN, Liu – DANHUA, Guo – YANG, Zhou – ZIYING, Wu – WENYING ,Li – FENG, Zhao – XUMING, Zheng (2011): Identification of ancient textiles from Yingpan, Xinjiang, by multiple analytical techniques. In: Journal of Archaeological Science 38. pp. 1763–1770.
- KEMENDI Ágnes (1989): Festőnövények (*Plante tinctoriale*). Móra Ferenc Könyvkiadó.
- KOESTLER, R. J. – SHERYLL, R. – INDICTOR, N. (1985): Identification of dyeing mordants and related substances on textile fibers: a preliminary study using energy dispersive X-ray spectrometry. In: Studies in Conservation 30. pp. 58–62.
- KRAMELL, A. – E., WERTMANN, P. – HOSNER, B. – KLUGEA, R. – OEHLER, F. – WUNDERLICH, C.-H. – TARASOV, P. E. – WAGNER, M. – CSUK, R. (2016): A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia. In: Journal of Archaeological Science: Reports 10. pp. 464–473.
- POZSGAI Imre (1995): A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai (*Bazele microscopiei electronice de baleiaj și ale microanalizei cu fascicul de electroni*). ELTE Eötvös Kiadó Kft.
- TÍMÁR-BALÁZSY, Á. – EASTOP, D. (1998): Methods of investigation used in textile conservation. In: Tímár-Balázs, Á. – Eastop, D. ed. Chemical Principles of Textile Conservation, pp. 381–398.
- TÓTH Attila L. (2009): Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak. I. rész: pásztázó elektronmikroszkópia. *Microanaliză cu fascicul de electroni pentru restauratori. Partea I: microscopia electronică de baleiaj*. In: ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 8–9. Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely, pp. 13–24.
- TÓTH Attila L. (2010): Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak. II. rész: A röntgensugaras mérés és interpretációja. *Microanaliză cu fascicul de electroni pentru restauratori. Partea II: măsurătorile de raze X și interpretarea rezultatelor*. ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 10. Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely, pp. 10–15.

### Magdolna Békési-Gardánfalvi

Profesor de chimie și studiul mediului  
Muzeul Național Maghiar  
Centru Național de Restaurare și Formare a Restauratorilor  
Student PHD – Universitatea din Sopron  
Școala de Doctorat în Știința și Tehnologia Lemnului  
Cziráki József  
E-mail: b.gardanfalvi.m@gmail.com

### Dr. Sándor Fehér

Docent  
Universitatea din Sopron, Institutul pentru Știința Lemnului  
9400 Sopron, str. Bajcsy-Zsilinszky nr. 4.  
E-mail: feher.sandor@uni-sopron.hu

### Dr. habil Tamás Hofmann

Docent  
Universitatea din Sopron, Institutul de Chimie  
9400 Sopron, str. Bajcsy-Zsilinszky nr. 4.  
E-mail: hofmann.tamas@uni-sopron.hu

## LISTA TABELELOR

*Tabel 1. Probele de referință – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	73,22	57,01	62,90	57,63	59,06
O (oxigen)	23,04	26,61	26,81	42,14	40,79
N (azot)	3,37	14,97	10,15	–	–
S (sulf)	0,25	1,28	–	–	–
Ca (calciu)	0,05	0,13	0,09	0,12	0,15
Al (aluminiiu)	0,07	–	0,05	0,11	–
Sum.	100	100	100	100	100

*Tabel 2. Compoziția elementală a probelor de referință mordansate cu alaun – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	69,13	59,17	55,46	54,42	56,06
O (oxigen)	24,06	25,58	28,52	45,36	43,79
N (azot)	5,53	12,11	15,79	–	–
S (sulf)	0,81	2,88	0,09	–	–
Al (aluminiiu)	0,47	0,26	0,14	0,22	0,15
Sum.	100	100	100	100	100

*Tabel 3. Compoziția elementală a probelor de referință mordansate cu sulfat de cupru – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	67,79	56,16	61,41	54,83	53,73
O (oxigen)	25,41	26,76	26,48	44,42	45,68
N (azot)	5,71	11,95	11,99	–	–
S (sulf)	0,78	2,68	0,01	0,03	0,02
Cu (cupru)	0,31	2,45	0,11	0,68	0,54
Al (aluminiiu)	–	–	–	0,04	0,03
Sum.	100	100	100	100	100

*Tabel 4. Compoziția chimică a probelor mordansate cu sulfură de fier (II), – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	66,91	54,7	59,64	55,23	54,12
O (oxigen)	25,63	28,71	27,96	42,58	45,55
N (azot)	5,82	13,72	12,09	–	–
S (sulf)	0,95	1,92	0,01	–	–
Fe (fier)	0,69	0,95	0,3	0,19	0,3
Al (aluminiiu)	–	–	–	0,04	0,03
Sum.	100	100	100	100	100

*Tabel 5. Compoziția chimică a probelor mordansate cu clorură de staniu – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	69,62	55,94	58,26	51,48	51,1
O (oxigen)	24,45	27,64	28,75	47,3	48,22
N (azot)	4,82	12,87	12,58	–	–
S (sulf)	0,64	2,41	0,01	–	–
Sn (staniu)	0,46	1,14	0,39	1,2	0,67
Cl (clor)	0,01	–	0,01	0,01	0,01
Sum.	100	100	100	100	100

*Tabel 6. Compoziția chimică elementală a probelor de referință, mordansate cu bicromat de potasiu – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm. wt%].*

	Lână1	Lână2	Mătase	Bumbac	In
C (carbon)	71,48	54,13	59,12	53,88	51,81
O (oxigen)	21,66	26,06	26,94	46,0	48,1
N (azot)	5,74	17,52	13,82	–	–
S (sulf)	0,59	1,9	0,02	–	–
Cr (crom)	0,53	0,39	0,1	0,12	0,09
Sum.	100	100	100	100	100



*Tabel 7.* Compoziția elementală a portului de secol XVII. – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm.wt%]. Sărurile metalelor marcate cu roșu sunt folosite (și) ca mordant.

	<b>B2</b> (mătase)	<b>B4</b> (mătase)	<b>B5</b> (mătase)	<b>B7</b> (mătase)	<b>B9</b> (mătase)	<b>B10</b> (mătase)	<b>B11</b> (mătase)	<b>B13</b> (mătase)
C	60,32	58,19	62,25	62,64	61,29	60,95	63,55	60,68
O	28,87	28,65	27,5	28,12	27,84	28,32	27,53	28,47
N	9,67	12,22	8,92	8,5	9,42	10,03	8,43	9,8
S	0,17	0,07	0,18	0,15	0,12	0,04	0,03	0,09
P	0,13	0,12	0,15	0,12	0,19	0,11	0,07	0,1
Ca	0,16	0,18	0,21	0,11	0,22	0,15	0,12	0,14
Mg	–	–	–	0,1	–	–	–	–
Si	0,27	0,09	0,13	0,08	0,13	0,1	0,08	0,12
Cu	0,29	0,18	0,23	0,05	0,18	–	0,05	0,14
Al	0,22	0,19	0,21	0,13	0,16	0,16	0,14	0,17
Ag	–	0,11	0,19	–	0,4	0,14	–	–
Cl	–	–	0,03	–	0,02	–	0,01	0,11
Fe	–	–	–	–	0,03	–	–	0,18
Sum.	100	100	100	100	100	100	100	100

*Tabel 8.* Compoziția chimică elementală a fragmentelor textile din perioada cuceririi Pannoniei – rezultatele sunt exprimate în concentrație procentuală de masă normalizată [norm.wt%]. Sărurile metalelor marcate cu roșu pot fi folosite (și) ca mordant.

	<b>A1</b> (mătase)	<b>A3</b> (mătase)	<b>A4</b> (mătase)
C	56,25	50,16	51,81
O	25,77	29,43	38,69
N	9,3	7,46	3,35
P	0,25	0,36	0,51
Ca	0,37	0,51	0,42
Mg	0,28	0,07	0,11
Si	2,85	3,15	1,56
Cu	0,82	3,94	1,83
Al	2,45	2,54	1,18
K	0,42	0,28	0,09
Fe	1,24	2,1	0,45
Sum.	100	100	100

#### LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Instalația HITACHI S-3400 N, Quantax EDX, utilizat la analizele SEM-EDX (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 2.* Probele standard / de referință folosite pentru analizele SEM-EDX (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 3.* Fibre de bumbac, netratate – Imagine SEM, mărire 600X (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 4.* Fibre de in, netratate – Imagine SEM, mărire 600X (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 5.* Fire de mătase, netratate – Imagine SEM, mărire 600X (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 6.* Fibre de lână, netratate – Imagine SEM, mărire 600X (fotografie de M. Gardánfalvi).

- Foto 7.* Ansamblu de vestigii de secol XVII, format din mai multe veșminte de femei, descoperit în biserica benedictină din Sopron (fotografie de Emil Ráduly).
- Foto 8.* Proba nr. B14 (mătase) din ansamblul din Sopron. Imagine SEM, mărire 90X (fotografie de M. Gardánfalvi).
- Foto 9.* Fragment de material textil din vestigiile săpăturilor din Tarpa (fotografie de Gábor Nyíri).
- Foto 10.* Proba A3, prelevată din fragmentul textil de pe fotografia nr. 9. Imagine SEM, mărire 600X. (fotografie de M. Gardánfalvi).

*Traducere:* Erzsébet Szász