

Avtor: Nataša Nemeček

Vsebina

1. Uvod
2. Pregled naravoslovnih metod
3. Uporaba naravoslovnih metod po vrstah gradiva
4. Preglednica s kratkim opisom naravoslovnih metod
5. Literatura

1. Uvod

V zadnjih petnajstih letih se je sodelovanje med humanističnimi in naravoslovnimi vedami močno okrepilo, zato na področju naravoslovnih raziskav skorajda ni metode, ki je ne bi uporabljali za raziskovanje kulturne dediščine. Raziskovalci s področja fizike, kemije in drugih naravoslovnih ved so razvili številne, zlasti neporušne metode, s katerimi ohranjamo popolno integriteto predmetov kulturne dediščine. Zato jih lahko uporabljamo za identifikacijo materialov, za tehnološke raziskave izdelave in obdelave predmetov, za določanje starosti (datiranje) ter ugotavljanje pristnosti umetnin in starin oziroma njihovih ponaredkov. Za področje naše stroke in njen nadaljnji razvoj pa so še posebno pomembne naravoslovne metode, s katerimi raziskujemo mehanizme in vzroke za propadanje predmetov, ter analiziramo materiale, njihovo stabilnost in reverzibilnost postopkov. Tako nam nenazadnje pomagajo tudi pri uvajanju novih konservatorsko-restavratorskih metod.

Pregled raziskovalne dejavnosti v Sloveniji razkriva kar nekaj ustanov, ki se ukvarjajo z naravoslovnim raziskovanjem kulturne dediščine. Naravoslovni oddelek Restavratorskega centra pokriva

širok spekter področij. Med njegove osnovne dejavnosti sodijo identificiranje materialov, ugotavljanje vzrokov za njihovo propadanje ter sodelovanje pri razvoju in uvajanju konservatorsko-restavratorskih metod. Za diagnostiko stanja umetniških predmetov uporabljajo širok spekter naravoslovnih metod, kot so fotografija v vidni svetlobi, rentgenska radiografija in UV fotografija, optična ter elektronska mikroskopija (SEM-EDS), analize organskih pigmentov in polnil, FTIR spektroskopija z mikroskopom (baza podatkov), ramanska spektroskopija z mikroskopom ter metoda rentgenske praškovne difrakcije (XRD). Restavratorski center že vrsto let sodeluje z Museum Conservation Institute, Smithsonian Institution (MCI). Dosedanje raziskave in sodelovanje med ustanovama je potekalo predvsem na področju raziskav barvnih slojev umetniških predmetov, biodeterioracije lesenih umetniških predmetov in odstranjevanja posledic rasti plesni na predmetih kulturne dediščine. Raziskovalno dejavnost, ki ni primarna naloga zaposlenih konservatorjev-restavratorjev, pa je mogoče zaslediti še v okviru nekaterih drugih muzejskih in

galerijskih zavodov. Na Oddelku za konserviranje in restavriranje Narodnega muzeja Slovenije zaposleni opravljajo osnovne mikroskopske preiskave predvsem na področju raziskovanja tekstila. Preiskave predmetov z rentgensko radiografijo redno potekajo že od leta 1982, za raziskovanje kovinskih predmetov pa je od sredine devetdesetih let 20. stoletja nepogrešljiva metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS), ki se uporablja za identifikacijo kovin in ugotavljanje sestave zlitin. Pri zahtevnejših analizah Oddelek za konserviranje in restavriranje sodeluje z Inštitutom Jožefa Stefana. Pobuda za naravoslovne raziskave pa prihaja tudi iz vrst arheologov. V 80-ih letih 20. stoletja so arheologi iz Narodnega muzeja v sodelovanju z Inštitutom Jožefa Stefana začeli sprva z naključnim raziskovanjem sestave arheoloških predmetov z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE). V sodelovanju s Kemijskim inštitutom in Inštitutom za kovinske materiale in tehnologije pa so potekale prve

sistematične raziskave arheoloških predmetov iz kovine z metodo atomske emisijske spektroskopije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES). V zadnjih letih z metodo PIXE načrtno raziskujejo gradivo iz medenine in brona. Poleg raziskovanja kovinskih predmetov z metodo PIXE v zadnjem obdobju izstopajo prve sistematične raziskave stekla iz 15. in 16. stoletja, ki so privedle do temeljite obdelave gradiva tako z umetnostnozgodovinskega kot naravoslovnega stališča. **(slika 1)** Raznovrstne naravoslovne raziskave pri obdelavi arheološkega gradiva sistematično uporablja tudi Inštitut za arheologijo ZRC SAZU, ki v sodelovanju z Dendrokronološkim laboratorijem Katedre za tehnologijo lesa Biotehniške fakultete v Ljubljani že vrsto let opravlja dendrokronološke analize prazgodovinskega arheološkega lesa z Ljubljanskega barja. Dendrokronološko metodo pogosto kombinirajo z drugimi načini datiranja, kot sta merjenje radioaktivnega ogljika z akceleratorno masno

spektroskopijo (AMS) in elektronsko spinsko resonančno spektroskopijo (ESR).

Optične preiskave na področju slikarske in kiparske dediščine ter likovnih del na papirju opravljajo v Konservatorsko-restavratorskem oddelku Narodne galerije. Pri tem uporabljajo fotografijo in makrofotografijo pri navadni osvetlitvi, fotografijo ultravijolične fluorescence (UVF), infrardečo fotografijo (IRF) ter infrardečo reflektografijo (IRR).

Raziskovalno dejavnost na področju varovanja kulturne dediščine opravljajo tudi drugi raziskovalni inštituti. Center za restavriranje in konserviranje Arhiva republike Slovenije izvaja raziskave v sodelovanju z Inštitutom za celulozo in papir. Katedra za analizo kemije Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani sodeluje s Centrom za ohranjanje knjižničnega gradiva Narodne in univerzitetne knjižnice ter drugimi ustanovami. Z uporabo različnih analitskih tehnik, kot so metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE), metoda protonsko vzbujenih žarkov gama (PIGE), Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR) in metoda bližnje infrardeče spektroskopije (NIR) preučujejo procese, ki vplivajo na staranje papirja, razvijajo nove konservatorske in restavratorske postopke ter razvijajo nove preiskovalne metode (NIR) za papir in sorodne materiale. Obe raziskovalni jedri sta močno vpeti v mednarodni raziskovalni prostor preko mednarodnih ustanov, projektov in drugih povezav.

Na področje kulturne dediščine sega ne nazadnje tudi raziskovalno delo nekaterih drugih ustanov: Oddelek za lesarstvo na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani sodeluje pri



Slika 1: Mikroanalitski center Inštituta Jožefa Stefana (foto: Žiga Šmit)

razvijanju metod zaščite lesa pred mikroorganizmi ter njihovega odstranjevanja. Podobno bogata je raziskovalna dejavnost na področju ohranjanja stavbne dediščine.

Kljub razmeroma visoki ravni vključenosti naravoslovnih metod v raziskave kulturne dediščine pa se moramo njihovi uporabniki zavedati, da naravoslovne analize niso čarobna palica. Nujni pogoj za uporabnost in aplikativnost rezultatov je namreč interdisciplinarno sodelovanje, ki od konservatorjev-restavratorjev zahteva vsaj temeljna znanja o določenih analizah, pri katerih mora biti naše osnovno vodilo neporušnost ali vsaj mikroporušnost. Prav tako si moramo najprej odgovoriti na vprašanje, kaj pravzaprav pričakujemo od raziskav. Pogosto se tudi dogaja, da za uspešnost raziskave ni primerna ena sama, temveč kombinacija metod ter s tem veliko število analiziranih vzorcev, kar je povezano z večjimi finančnimi sredstvi.

Razvoj naše stroke v prihodnosti pa terja zavedanje, da je med naravoslovjem in humanističnimi znanostmi veliko prostora za vmesni člen, t. i. konservatorsko-restavratorskega raziskovalca. Konservatorsko-restavratorski raziskovalec z naravoslovno-humanistično izobrazbo lahko v interdisciplinarni ekipi, ki jo na muzejskem področju običajno sestavljajo kustos, naravoslovec in konservator-restavrator, kustosu svetuje, katera metoda je najprimernejša, mu pomaga pri interpretaciji rezultatov in s tem pri iskanju izpovednosti gradiva, naravoslovcu pa pomaga najti pravi način in metodo raziskave, pri čemer skrbi tudi za ohranjanje celovitosti raziskovanih predmetov.

2. Pregled naravoslovnih metod

2.1 Optične preiskave in mikroskopiranje

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

Ultravijolična svetloba je elektromagnetno valovanje z valovno dolžino, krajšo od valovne dolžine vidne svetlobe in daljšo od valovne dolžine rentgenskih žarkov. UVF predstavlja preprosto metodo, s katero ugotavljamo prisotnost naknadno dodanih materialov, ki so bili uporabljeni pri preteklih restavratorskih posegih. Pri preiskavah si pomagamo s posebnimi žarnicami, ki proizvajajo ultravijolično svetlobo z valovnim spektrom med 300 in 400 nm. Pri obsevanju kasneje dodani materiali drugače fluorescirajo kot originalni.

Optična mikroskopija

Preprost pregled pod mikroskopom ali binokularno lupo nam omogoča osnovno identifikacijo materialov, različne povečave pa nam omogočajo, da vidimo detajle, ki jih s prostim očesom ne zaznamo. Za podrobnejše informacije o predmetu uporabljamo optični mikroskop. Pogosto za natančnejše preiskave potrebujemo tudi vzorce, ki jih pripravimo na več načinov: po metodi prečnega prereza, po metodi tanke ploščice ali z mikrokemičnimi in histokemičnimi metodami.

Elektronska vrstična mikroskopija (SEM)

SEM je porušna analizna metoda, posebno kadar je predmet večji od vakuumske komore. V takih primerih potrebujemo polirane zbruske, ki so jih v preteklosti naprašili z ogljikom, medtem ko novejša naprave tega postopka ne zahtevajo več. Temelji na obstreljevanju snovi s hitrimi

elektroni v visokem vakuumu. Za razliko od optičnega mikroskopa nam elektronska vrstična mikroskopija omogoča veliko večje povečave in tudi večjo globinsko ostrino. Z njo lahko pridobimo tudi podatke o kemijski sestavi vzorca.

Presevna elektronska mikroskopija (TEM)

Pri tej metodi elektronski snop preseva vzorec. Vzorec mora biti zelo tanek, da lahko elektroni lahko pridejo skozenj, zato se presevna mikroskopija veliko uporablja pri raziskovanju kovin. Iz uklonskih slik pridobimo informacije o kristalni zgradbi snovi.

2.2 Radiografija

Rentgenska radiografija

Rentgenska radiografija je neporušna metoda, s katero pridobimo številne koristne informacije. Kvalitetna rentgenska slika je v veliko pomoč pri konserviranju in restavriranju zlasti arheoloških predmetov iz kovine, slik na platnu, lesu in drugih nosilcih. Rentgenski žarki so elektromagnetno valovanje z zelo kratko valovno dolžino (10.000-krat krajšo od vidne svetlobe), zato imajo veliko sposobnost prodiranja skozi snov. Glede na intenziteto žarkov, sestavo kovine, debelino predmeta in njegovo ohranjenost prepuščeni rentgenski žarki na rentgenski film odtisnejo različne odtenke potemnitve. Zlasti plemenite kovine v manjši meri prepuščajo žarke in zato filma skoraj ne počrnijo, sledita jim bron in železo. Sence na posnetkih so najtemnejše pri marmorju, keramiki, slonovini ipd., saj te snovi slabo zadržujejo rentgenske žarke. Danes se uporabljajo rentgenski aparati z digitalnim zajemom rentgenske slike. Izjemno koristni so tudi mikrofokusni rentgenski aparati,

ker lahko pri nekajkratni povečavi opazujemo strukturo majhnih delov predmeta. V teh primerih je lažje tako shranjevanje kot obdelava slik, manjše pa so tudi doze sevanja.

Nevtronska radiografija (NR)

Tako kot rentgenska sodi tudi nevtronska radiografija med neporušne metode. Podobno kot z rentgenskimi žarki ali žarki gama lahko radiografsko preiskujemo predmete in materiale tudi s termičnimi nevtroni. Informacije, ki jih daje nevtronska radiografija (NR), pa so drugačne in običajno koristno dopolnjujejo klasično radiografijo. Predvsem velja, da so zlasti tehnično pomembne kovine (železo, baker, kositer, cink, svinec) in tudi nekovinski materiali (npr. keramika in steklo) za nevtrone bolj ali manj prozorni. Lahki materiali organskega izvora, predvsem tisti, ki vsebujejo vodik, pa so za nevtrone nepropustni oz. neprozorni. Tako za razliko od rentgenske tehnike nevtronska radiografija razkriva tiste dele predmeta, ki so izdelani iz organskih snovi (les, usnje, tekstilna vlakna, rastlinski materiali) oz. snovi, ki vsebujejo vodik in jih ni mogoče videti s prostim očesom, ker so skriti pod kovinskimi deli.

Računalniška tomografija (CT)

Računalniška tomografija je tehnika slikanja, ki temelji na merjenju absorpcije rentgenskih žarkov, računalnik pa iz dobljenih podatkov ustvari prikaz notranjosti. Z obdelavo podatkov dobimo tridimenzionalno sliko notranjosti predmetov, ki jo poljubno obračamo v različne smeri in tako natančno opazujemo vsebino.

2.3 Molekularne spektroskopske tehnike

Spektroskopija je veja znanosti, ki kvantitativno (koliko materiala) in kvalitativno (kateri materiali)

preučuje gradivo na osnovi absorpcijskega ali emisijskega spektra elektromagnetnega valovanja. Iz spektra sklepamo na zgradbo snovi. S spektroskopijo lahko primerjamo tudi interakcije med delci, kot so elektroni, protoni in ioni.

Infrardeče spektroskopije (infrardeča spektroskopija – IRS, Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija – FTIR, bližnja infrardeča spektroskopija – NIR)

Infrardeča svetloba je elektromagnetno valovanje z valovno dolžino, ki je večja od vidne svetlobe in manjša od mikrovalov. Infrardeče področje razdelimo na bližnje ($4000\text{--}12800\text{ cm}^{-1}$), srednje ($200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) in daljne ($10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$). Grafični prikaz sevanja je valovno število (ν), ki je recipročna vrednost valovne dolžine, izražena v cm^{-1} .

Obsevanje z infrardečo svetlobo različnih valovnih dolžin v vzorcu sproža sevanje posameznih funkcionalnih atomskih skupin, pri čemer vsaka molekula oddaja zanjo specifičen spekter. Območje spektra pod 1600 cm^{-1} imenujemo področje prstnega odtisa in ga uporabljamo za identifikacijo spojin, pri čemer so nam v pomoč referenčne baze vzorcev.

Infrardeče spektrometre delimo v dve skupini, v starejše disperzijske in novejšje Fourierjeve spektrometre. Razlika med starejšimi in FTIR spektrometri je v obdelavi podatkov, ki jih z matematično operacijo – Fourierjevo transformacijo spremenimo v spekter.

Bližnja infrardeča spektroskopija (NIR) je za razliko od srednje infrardeče spektroskopije manj uporabna za identifikacijo neznanih snovi. Tehnika omogoča neporušne, *in situ* analize.

Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je analitska tehnika, podobna IR-spektroskopiji. Za obsevanje vzorca uporabljamo laserski žarek, ki vzbudi molekularna nihanja. Tako v spektru vidimo karakteristične ramanske absorpcijske signale. Zagotavlja preproste, hitre in neporušne analize. Obsežne spektralne knjižnice v kombinaciji z napredno programsko opremo močno olajšajo identifikacije vzorcev. Za razliko od drugih tehnik molekulske spektroskopije lahko z ramanskimi spektri ugotovimo tudi kemične razlike v vzorcih, kot je npr. kristalna struktura.

UV-VIS spektroskopija

UV-VIS spektroskopija je tehnika, s katero opazujemo elektromagnetno valovanje, ki ga snov absorbira v območju ultravijolične ($200\text{--}400\text{ nm}$), vidne ($400\text{--}800\text{ nm}$) in bližnje infrardeče svetlobe ($700\text{--}1100\text{ nm}$) v raztopinah.

Jedrsko magnetna resonanca (NMR)

Jedrsko magnetna resonanca je tehnika, s katero raziskujemo magnetne momente atomskih jeder, ki so vzbujena z elektromagnetnimi valovi radijskih frekvenc. Pri tem se magnetne lastnosti snovi merijo posredno, preko absorbiranega in izsevanega elektromagnetnega sevanja. Z njo največkrat opazujemo jedra atomov vodika, izotopa ogljika ^{13}C in nekaterih drugih elementov, ki so v organskih molekulah najbolj pogosti.

V posebni obliki jo lahko uporabimo za tridimenzionalno slikanje notranjosti predmetov in celo človeškega telesa (magnetno resonančna tomografija), slika pa nam prikazuje gostoto prisotne vode oz. vodika.

Elektronska spinska resonančna spektroskopija (ESR)

Za spektroskopijo z elektronsko spinsko resonanco se pogosto uporablja sinonimni izraz elektronska paramagnetna resonanca (EPR). Osnovna načela so podobna kot pri jedrski magnetni resonanci (NMR), vendar s to razliko, da so pri elektronski spinski resonanci frekvence prehodov mnogo višje, pri čemer vzorec obsevamo z mikrovalovi (frekvenčno področje do 30 GHz). Je izjemno uporabna tehnika za identifikacijo različnih kamnin, v arheologiji pa se uporablja kot neporušna tehnika za datacijo kosti, zob in keramike. Pri tem podobno kot termoluminiscenca izkorišča učinek obsevanja z naravnimi izotopi.

2.4 Atomske spektroskopske tehnike

Pri atomskih spektroskopskih metodah pridobimo emisijske ali absorpcijske spektre elektromagnetnega valovanja, ti nam služijo za kvalitativno karakterizacijo in kvantitativno določanje vsebnosti posameznih elementov.

Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)

Atomska absorpcijska spektroskopija je tehnika za kvantitativno analizo na osnovi absorpcijskega spektra. Praškast vzorec (od 5 do 20 mg za bakrove zlitine ali 50 mg za keramiko) raztopimo v kislini in razpršimo v plamen s temperaturo med 2000 in 3000° C. Skozi uplinjen vzorec pošljemo svetlobo določene valovne dolžine in merimo absorpcijo. Na ta način pridobimo kvantitativno analizo elementov, prisotnih v plamenu.

Atomska emisijska spektroskopija (AES) z induktivno sklopljeno plazmo (ICP)

Pri tej metodi merimo intenziteto svetlobe, ki jo atomi oddajajo ob prehajanju iz vzbujenega stanja v nižje ali osnovno stanje. Tehnika emisijske spektroskopije je zelo učinkovita, če uporabljamo za vir vzbujanja plazmo (ICP), pri čemer dosegamo zelo visoke temperature, ki segajo od 6000 do 10000° C. Z uporabo plazemskih izvorov se je močno povečala občutljivost pri elementnih analizah (plazma 0,5–100 ppb v primerjavi z AES – 100 ppb). S to tehniko določamo kovinske elemente v vzorcih.

Induktivno sklopljena plazma z masnim spektrometrom (ICP-MS), induktivno sklopljena plazma z masnim spektrometrom in laserskim odparevanjem (LA ICP-MS)

Metoda ICP-MS deluje na podoben način kot atomska absorpcijska spektroskopija, pri kateri prihaja do atomizacije vzorca, raztopljenega v kislini (segrevanje, izparevanje in ionizacija). Masna spektrometrija z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi je ena izmed najpomembnejših tehnik za elementno analizo, saj omogoča veliko občutljivost oz. nizke meje zaznavnosti (1–0,01 µg/g) za večino elementov. S to tehniko lahko določimo vse elemente periodnega sistema z izjemo ogljika, vodika, dušika, kisika, fluora in žlahtnih plinov.

ICP skupaj z elementnim masnim spektrometrom in mikroporušnim vzorčenjem z lasersko ablacijo (LA-ICP-MS) omogoča analizo vsakega trdnega materiala, ki absorbira lasersko svetlobo. Zaradi obsevanja razmeroma majhne površine je primerna tudi za tiste vzorce, kjer

imamo na voljo le majhno količino materiala (npr. mikrostrukture).

2.5 Rentgenske spektroskopske metode

Rentgenski žarki in žarki gama so tako kot svetloba elektromagnetno valovanje. Toda v nasprotju z vidno svetlobo so ti žarki zelo prodorni, ker imajo zelo kratko valovno dolžino (10^{-8} do 10^{-12} m) in lahko prehajajo skozi predmete, ki za navadno svetlobo niso prozorni.

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

Temelji na obsevanju vzorca z žarkom visoko energijskih ionov, praviloma protonov, ki v atomih vzorca ustvarijo vrzeli. Pri zapolnitvi vrzeli z elektroni iz višjih elektronskih lupin se izsevajo rentgenski žarki z energijami, ki so značilne za posamezne elemente. Energija izsevanih rentgenskih žarkov označuje atome elementa v snovi in nam omogoča kvalitativne ter kvantitativne analize sestave vzorca oz. merilnega mesta. Metoda je neporušna, saj v žarek lahko postavimo celoten predmet in opravimo analize na izbranih mestih s površino, ki je manjša od 1 mm². Protoni z energijo 1–3 MeV prodrejo le nekaj 10 mikronov v globino. Ena izmed omejitev metode je, da z njo ni mogoče izmeriti elementov, ki so lažji od aluminija ali silicija. Občutljivost za lahke elemente pa izboljšamo tako, da ustvarimo helijevo atmosfero v interakcijskem območju.

Metoda protonsko vzbujenih žarkov gama (PIGE)

Metodo PIXE lahko dopolnimo z uporabo metode protonsko vzbujenih žarkov gama (PIGE). Protoni z dovolj veliko energijo v jedrih lahkinih atomov vzbudijo vrsto

reakcij, pri katerih se izsevajo žarki gama, ki imajo veliko energijo. Dodatna prednost metode PIGE je, da uporabljamo protone z energijo nad 3 MeV, ki prodrejo tudi do 100 mikronov globoko v predmet, žarki gama pa se v vzorcu skoraj ne absorbirajo. Rezultati torej ne kažejo zgolj stanja na površini (korozijo), temveč globinsko sestavo predmeta.

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Rentgenska fluorescenčna spektrometrija temelji na vzbujanju atomov z rentgenskimi žarki in žarki gama, ki v elementih vzorca povzročajo sekundarno ali fluorescenčno sevanje rentgenskih žarkov (XRF). Vzorci so lahko različni, največkrat pa so to barvne kovine in njihove zlitine. Z dodatnimi izboljšavami lahko s to metodo določimo tudi lažje elemente, npr. fosfor, žveplo in aluminij, z izjemo najlažjih elementov periodnega sistema, kot so vodik, helij in litij.

Metoda rentgenske difrakcije (XRD)

Z metodo XRD analiziramo uklonski spekter rentgenske svetlobe, ki se sipa oz. uklanja na posameznih atomih preiskovanega kristala. Običajno predstavlja porušno metodo, ki omogoča kvalitativno in kvantitativno analizo kristalnih struktur. Iz kristalne strukture lahko ugotovimo kemijsko sestavo, kar nam omogoča identifikacijo materiala.

2.6 Masna spektrometrija

Z masno spektrometrijo določamo strukturo molekul, izmerimo njihovo molekulsko maso in opredelimo kemijsko formulo. Masna spektrometrija je učinkovita tehnika za identifikacijo snovi na

osnovi analize ionov, nastalih iz osnovne molekule; sicer pa je masna spektrometrija zelo občutljiva analizna metoda.

Masna spektroskopija sekundarnih ionov (SIMS)

Kot vse druge oblike masne spektrometrije je tudi ta tehnika porušna, saj potrebujemo polirane zbruske. Pri tem postopku vzorec ali površino trdnih snovi v vakuumu obstreljujemo z ioni žlahtnih plinov. Del primarnih ionov prodre pod površino in odda svojo energijo atomom vzorca. Tisti atomi, ki so blizu površine vzorca, od primarnih ionov dobijo dovolj energije, da lahko zapustijo vzorec kot ioni ali nevtralni delci. Te sekundarne delce nato analiziramo z masnim spektrometrom. S to metodo je mogoče odkriti skoraj vse kemijske elemente, tudi vodik in njegove spojine. Njena prednost je tudi v tem, da z njo lahko analiziramo tako vzorce organskega kot anorganskega izvora ter tako pridobimo podatke o poreklu, uporabi, proizvodnji ipd. Slabost metode je, da ne dopušča natančne kvantifikacije.

Analiza stabilnih izotopov (SIA)

Je mikroporušna tehnika, ki se uporablja za ugotavljanje izvora kamnin, še posebej marmorja. Izvor marmorjev so včasih določali le po njihovem videzu, tipoloških analizah ter epigrafskih virih. Danes pa se pri tem upoštevajo tudi laboratorijske preiskave, ki dajejo mnogo realnejšo sliko. Da bi odkrili izvor predmeta, zdrobimo droben vzorec marmorja in ga raztopimo v kislini. Tako se sprosti ogljikov dioksid, z masno spektrometrijo pa nato ugotovimo količino posameznega izotopa. Z določanjem razmerja med svinčevimi izotopi ugotavljamo tudi izvor svinčevih

rud in drugih kovin, ki vsebujejo svinec kot primes (srebro, baker).

2.7 Kromatografija

Kromatografija združuje vrsto metod, ki jim je skupno ločevanje molekul po njihovi porazdelitvi med dve fazi. Stacionarna faza (trdna površina ali nemobilna tekočina) je nanesena na nosilec, mimo nje pa potuje mobilna faza (plin, tekočina). Do kromatografske separacije (ločitve) pride, ker se komponente mobilne faze različno dolgo zadržujejo na stacionarni fazi. Ločitev posameznih komponent v vzorcu nam omogoča analizo kompleksnih spojin, s katerimi se pri svojem delu srečujemo konservatorji-restavratorji.

Predstavlja mikroporušno tehniko, saj potrebujemo majhno količino vzorca. Najpogosteje se uporablja plinska kromatografija (GC), ki izkorišča različne vrste detektorjev, zlasti masni spektrometer (MS).

Tankoslojna kromatografija (TLC)

Pri tankoslojni kromatografiji stacionarno fazo tvori silikagel ali aluminijev oksid na nosilni plošči, za mobilno fazo pa se uporablja mešanica topil. Ločene sestavine se na plošči pokažejo v obliki madežev.

Plinska kromatografija (GC)

Je postopek ločevanja plinastih ali uplinjenih zmesi. Mobilno fazo predstavlja inertni plin (helij, argon ali dušik), ki odnaša vzorec v kromatografsko kolono, napolnjeno s trdnim nosilcem (aluminijev oksid, aktivno oglje itd.). Ločene sestavine na koncu kolone zazna detektor, pri čemer dobimo zapis, imenovan plinski kromatogram, v obliki različnih vrhov. Ti pomenijo točno določeno sestavino v vzorcu, iz tega pa lahko razberemo tako

kvalitativne kot kvantitativne informacije.

Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC)

Temelji na ločevanju in detekciji sestavin v tekoči fazi. Topljenec raztopijo v ustreznem topilu (heksan, metanol, acetonitril itd.), ki ga nato pod visokim pritiskom do 200 barov potiskajo skozi kovinsko kolono. Pri tem pride do ločevanja komponent, ki jih zazna detektor. Kromatogram nam omogoča tako kvalitativne kot kvantitativne informacije.

2.8 Jedrske metode

Nevtronska aktivacijska analiza (NAA)

Metoda temelji na določanju vsebnosti posameznih radionuklidov v vzorcu na osnovi njihove umetno vzbujene radioaktivnosti. Vzorcju po obsevanju v jedrskem reaktorju merijo aktivnost gama nastalih radionuklidov. Predstavlja starejšo in še vedno uporabno porušno metodo, saj za analizo potrebujemo od 50–100 mg vzorca. Gre za izredno občutljivo tehniko, ki prepozna do 65 elementov iz periodnega sistema. Hkrati pa je to metoda, s katero določamo elemente v sledovih, ki so nedosegljivi z drugimi kemijskimi metodami (uran, torij, jod, arzen, selen, vanadij, mangan). NAA se uporablja kot referenčna metoda za številne analize tehnike.

2.9 Datiranje

Dendrokronologija

Dendrokronologija je veda, ki se ukvarja z datiranjem lesa z merjenjem širine branik (letnega prirasta) v lesu. Je izrazito porušna metoda, saj za ugotavljanje starosti potrebujemo izjemno velik vzorec in

tudi večje število vzorcev (najmanj od 5–10). Za datiranje ni primeren les, ki ima manj kot 50 branik, analizo pa olajša tudi ohranjenost skorje, saj tako natančno vemo, kdaj je nastala branika pod njo. Širina branik je odvisna od vsakoletnih regionalnih in klimatskih razmer. Če širine zaporednih branik, ki obeležujejo letne priraste, prikažemo grafično in primerjamo z grafom referenčne kronologije, lahko vzorec lesa datiramo. Za pomembnejše vrste lesa so izdelane referenčne kronologije po geografskih območjih, ki služijo kot baze podatkov za obdelavo vseh bodočih vzorcev.

Datiranje z metodo radioaktivnega ogljika ¹⁴C

Je ena izmed osnovnih fizikalnih in tudi porušnih tehnik, ki jih uporabljamo za datiranje organskih (rastlinski in kostni ostanki) in tudi anorganskih materialov (karbonati). Temelji na merjenju količine ogljikovega izotopa ¹⁴C v nekoč živem organizmu. Ko organizem umre, presnova zastane, izmenjava plinov preneha in radioaktivni ogljik ¹⁴C, fiksiran v organizmu, le še razpada z znano hitrostjo, skladno z njegovo razpolovno dobo 5.730 ± 30 let. Primerjava med preostalo aktivnostjo ¹⁴C v fosilnem organskem materialu in modernimi standardi omogoča izračun starosti vzorca. Najnatančnejše rezultate dobimo za obdobje med 50.000 in 500 leti, z možno napako 2 %. V popolnih razmerah s to metodo lahko dosežemo natančnost do desetih let.

V zadnjih letih se na tem področju uporablja izpopolnjena metoda merjenja z akceleratorno masno spektroskopijo (AMS), za katero potrebujemo bistveno manjšo količino vzorca. Za absolutno datacijo je potrebnih več meritev, iz

katerih ocenimo povprečje in izločimo meritve, ki občutno odstopajo od drugih. Pri tej metodi je potrebno poudariti, da povzroča veliko težav in s tem napačnih datacij kontaminacija vzorca, zato so kritični vsi vzorci, ki so že bili konservirani-restavrirani.

Datiranje z metodo termoluminiscence (TL)

Je porušna metoda, pri kateri potrebujemo vzorec z maso od 30 do 100 mg. Vzorec v nekaj sekundah segrejemo od sobne temperature do 300–400 °C. Pri tem nastane svetloba (termoluminiscenca) osvobojenih elektronov, ki so bili ujeti v pasteh – napakah v kristalni strukturi minerala. Ujeti elektroni so v metastabilni fazi in se ob segrevanju snovi osvobajajo. Majhne količine radioaktivnih izotopov (uran 2–3 %, kalij, ...), ki se nahajajo v keramiki in okolišnji zemlji, z ionizirajočim sevanjem povzročijo prehod elektronov iz stabilnega v metastabilno stanje. Sčasoma se količina metastabilnih elektronov kopiči, iz njihovega števila, ki ga merimo z izsevom svetlobe, pa določimo starost. Z metodo termoluminiscence ni mogoče datirati vseh vrst keramike. Primerna je za določanje starosti terakote in drugih vrst nizko žgane keramike, ni pa uporabna za visoko žgano keramiko, pri kateri temperatura žganja presega 1000 °C: kamenino, beloprsteno keramiko, majoliko, fajanso in porcelan. Metoda prav tako ni primerna za nizko žgano keramiko, ker je v njej prisotna termoluminiscenca surove gline. Kljub omejitvam pa 95 % keramike lahko datiramo na ta način, vendar predmeti ne smejo biti predhodno rentgenizirani. Ta postopek namreč keramiko postara, kar so s pridom izrabljali tudi ponarejevalci.

3. Uporaba naravoslovnih metod po vrstah gradiva

3.1 Kovina

Naravoslovne preiskave kovinskih predmetov obsegajo fizikalno-kemijske analize, s katerimi določamo sestavo predmetov, in datacijske metode. Za naravoslovne raziskave arheoloških predmetov je v uporabi pojem arheometrija (naravoslovne raziskave in uporaba kemometričnih metod pri obdelavi pridobljenih podatkov).

V večtisočletni zgodovini uporabe različnih kovin se današnji raziskovalni problemi osredotočajo na naslednja vprašanja: iz katerih materialov so predmeti narejeni, kdaj so bili izdelani, kakšne tehnike za obdelave kovin so uporabljali naši predniki, od kod so pridobivali rudo za njihovo izdelavo itd.

Naravoslovne raziskave pa se danes v vedno večjem obsegu usmerjajo tudi na področje konservatorstva-restavratorstva, saj postajajo nepogrešljive pri raziskovanju vzrokov za propadanje kovin. Na podlagi njihovih izsledkov izbiramo ustreznejše in bolj izpopolnjene konservatorske in restavratorske postopke.

Optične preiskave

S preprostim pregledom pod mikroskopom ali binokularno lupo ugotovimo, kako je predmet sestavljen, kako so izdelani in okrašeni posamezni deli, v kolikšni meri je predmet že propadel in kakšni so korozijski produkti.

Rentgenska radiografija

Z rentgenskimi posnetki predmetov iz kovine pridobivamo informacije, ki so prostemu očesu nevidne – notranjo strukturo kovine, tehnologijo izdelave, dekoracijo, ohranjenost kovinskih delov, kot so luknje, žlebovi, kovinski vložki, lege

žebļjev, kovic, razpok, spajke in kovičenje. Zlasti pri arheoloških predmetih, ki so prekriti z debelimi sloji korozijskih produktov, rentgenski posnetek razkrije osnovne podatke o stanju predmeta pred konservatorsko-restavratorskim posegom in tehniko izdelave. Nepogrešljivi so rentgenski posnetki železnih predmetov, ki so okrašeni s tavširanjem ali kakšno podobno tehniko. Na podlagi rentgenskih posnetkov se odločimo tudi o poteku konservatorsko-restavratorskih postopkov, kar je nujno zlasti pri predmetih s slabo ohranjenim kovinskim jedrom. Rentgenska radiografija je izjemno uporabna v primerih, ko imamo skupek kovinskih predmetov, saj iz rentgenske slike lahko ugotovimo njihovo medsebojno lego.

Nevtronska radiografija (NR)

Z nevtronsko radiografijo dopolnjujemo informacije, ki smo jih pridobili z rentgensko radiografijo, saj sta obe metodi komplementarni. Metoda je izjemno koristna v

primerih, ko predvidevamo, da se znotraj kovinskih posod skrivajo organski materiali (les, usnje, tekstilna vlakna, rastlinski materiali). Prav tako se nevtronske radiografije poslužujemo pri kovinskih predmetih večjih debelin, ki so za rentgenske žarke neprepustni. (slika 2, 3)



Slika 3: Nevtronska radiografija kipa Ozirisa, ki je zalit s svinčom (Institut Jožefa Stefana, posnetek: Jože Rant, Zoran Milić)



Slika 2: Kipec Ozirisa (Narodni muzej Slovenije, foto: Zoran Milić)

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije je ena izmed najuporabnejših metod za pridobivanje kvantitativnih in kvalitativnih analiz. Rezultati vsebujejo podatke, ki jih uporabimo pri študiju delavniške pripadnosti in provenience analiziranih predmetov, pri razumevanju tehnoloških zakonitosti, ki so botrovali nastanku predmeta in pri raziskovanju avtentičnosti predmetov. S prenosnimi XRF napravami lahko analiziramo tudi večje in težje predmete.

Konservatorjem-restavradorjem pridobljeni podatki, zlasti o sestavi predmeta, omogočajo izbiro primernih postopkov. Zaradi svoje cenovne dostopnosti, enostavne uporabe in neporušnosti je ta metoda ena najpogosteje uporabljenih pri raziskovanju predmetov kulturne dediščine. Po drugi strani pa je njena slabost v tem, da z njo analiziramo zgolj površino predmeta in ne globine. Če je predmet patiniran, dobimo sestavo patine. Če je predmet prevlečen s tenko plastjo kovine (srebro, zlato, kositer), dobimo sestavo prevleke in le, če je ta tanka in sicer to najpogosteje tudi je, vidimo navzočnost kovin pod njo. Prav zaradi teh omejitev pri arheoloških predmetih analizirani vzorec večinoma ni reprezentativen za celoten predmet. Da bi se izognili tem težavam, lahko očistimo zelo majhno površino predmeta, npr. 1 mm². V tem primeru je rezultat, dobljen z analizo površine, enakovreden rezultatu, ki ga pridobimo z analizo vzorca iz izvrtine, če seveda predpostavimo, da je kovina homogena po vsej prostornini.

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov je neporušna. Zanj namreč ni potrebno jemati vzorcev, saj se analize opravljajo na izbranih točkah na samem predmetu. Izbrana merilna mesta na kovinskih predmetih najprej očistimo s poliranjem in tako pridemo do reprezentativnega vzorca. V primerjavi s tehniko XRF je ta metoda dražja in težje dostopna, saj potrebujemo pospeševalnik. Rezultati, ki jih pridobimo, služijo enakim namenom kot pri metodi rentgenske fluorescenčne spektrometrije (elementna sestava, ugotavljanje avtentičnosti predmetov itd.).

Prednost metode PIXE je v tem, da lahko hkrati izvajamo tudi druge spektroskopske metode, kot so analiza žarkov gama (PIGE) za določanje lahkih elementov ali metoda z Rutherfordovim sipanjem (RBS), s katero ugotavljamo debelino in zaporedje tankih plasti na površini. Podobne informacije lahko dobimo tudi z diferencialno metodo PIXE, pri kateri v izbrani točki izvedemo niz meritev z več vpadnimi energijami protonov in tako prodremo do različnih globin vzorca.

Metoda rentgenske difrakcije (XRD)

Metoda rentgenske difrakcije je še danes ena izmed najpomembnejših orodij za identifikacijo korozijskih produktov in patine na kovinskih predmetih.

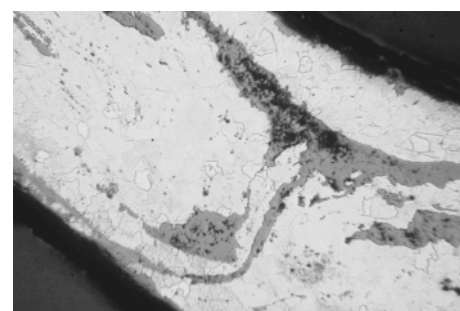
Metalografske analize

Metalografija je veda s področja metalurgije, ki se ukvarja z raziskovanjem kristalne zgradbe kovin in njihovih zlitin. Z metalografijo kvalitativno in kvantitativno opišemo ter ovrednotimo kovinsko strukturo z različnimi fizikalnimi in kemijskimi metodami, s katerimi pridobimo informacije o poteku izdelave predmetov, o vrsti nečistoč, toplotni obdelavi in načinu pridobivanja kovin iz rud. Predstavlja porušno metodo, pri kateri preiščemo samo del celotnega materiala, pri čemer vedno vzamemo čim bolj reprezentativen vzorec. Tega izrežemo iz preizkušanca ter ga primerno pripravimo. Pri jemanju vzorcev se mikrostruktura materiala ne sme spremeniti, vzorec mora imeti enake lastnosti kot pred analizo – razen dimenzij. Ker so preiskovalne metode porušne, mora biti cilj raziskav še toliko bolj jasno in natančno opredeljen. Vzorec lahko raziskujemo na dva načina: z optičnim mikroskopiranjem in

vrstičnim elektronskim mikroskopom. (slika 4, 5)



Slika 4: Poln obroček s fragmenta zgodnjesevrednjeveške verižnine, Gradišče nad Bašljem (Narodni muzej Slovenije, foto: Tomaž Lazar)



Slika 5: Feritna struktura obročka z jasno vidnim kovaškim zvarom, ki ga je že opazno načela korozija (siva barva), 30-kratna povečava (analiza in foto: Edwin Wood)

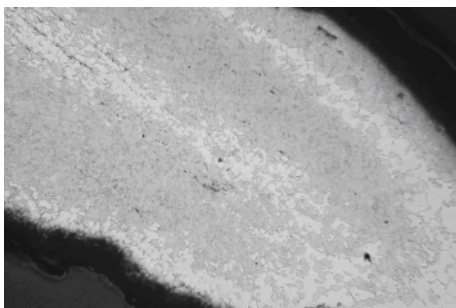
Optično mikroskopiranje

Svetlobna mikroskopija je osnovna metoda, s katero preiskujemo površino materialov. Njena prednost je v tem, da dobimo pregledno informacijo o celotni preiskani površini. Iz vidnih rezultatov lahko s poznavanjem zgradbe kovinskih gradiv sklepamo tudi o njihovi kemični sestavi, mehanskih lastnostih in podobno. (slika 6, 7)

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)



Slika 6: Kovičen obroček s fragmenta poznosrednjeveške verižnine, izkopan na Pustem gradu nad Lipnico (Gorenjski muzej, foto: Tomaž Lazar)



Slika 7: Metalografska analiza obročka pretežno kaže temnosivo martenzitno strukturo z belimi feritnimi pasovi; zelo redek primer verižnega oklepa, izdelanega iz kakovostnega jekla, ki je bilo načrtno toplotno obdelano, 30-kratna povečava (analiza in foto: Edwin Wood)

Predstavlja kvantitativno kemijsko analizo izjemno majhnih površin (zadošča desetinka mm² ali manj), s katero ugotavljamo koncentracije posameznih elementov v kovinskih zrnih oz. kristalnih fazah, ki so prisotni v vzorcu. Pri tej metodi predstavljajo svetlejša področja težje, temnejša pa lažje elemente. Po obliki in velikosti zrn lahko ugotovimo tehnike izdelave: ali je bila kovina ulita, kovana ali toplotno obdelana (kaljena). Prav tako je metoda primerna za določitev korozijskih produktov na kovinskih površinah.

Atomska emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES)

Z metodo ICP-AES določamo kemijsko sestavo kovin. Omogoča hitro kvantitativno in kvalitativno analizo velikega števila vzorcev. Prednost metode je v njeni izjemni občutljivosti, kar omogoča analizo elementov v sledovih. Zato je zelo pomembna za t. i. arheometalurške raziskave, ki se ukvarjajo z raziskovanjem izvora rud in ugotavljanjem tehnoloških

postopkov, kot so taljenje kovin, izdelava zlitin in ulivanje.

Primer: zakladna najdba z Drnovega

Novčna najdba Drnovo 2 je primer t. i. zakladne najdbe, saj je bilo v keramičnem loncu shranjenih okoli 900 srebrnih novcev ter nekaj kosov izjemnega srebrnega nakita. Zaradi bogate vsebine je keramični lonec tehtal več kot devet kilogramov. (slika 8)

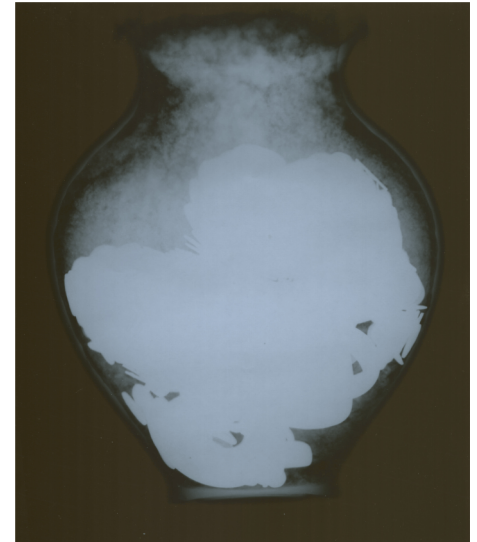


Slika 8: Novčna zakladna najdba Drnovo 2, odkrita na arheoloških izkopavanjih leta 2003 v Drnovem pri Krškem (arhiv Tica Sistem d.o.o.)

V celoti ohranjene zakladne najdbe so tudi v svetu prava redkost, zato so bile pred posegom v notranjost opravljene temeljite predhodne raziskave. Prva – klasična rentgenska radiografija – je bila opravljena na industrijskem rentgenskem aparatu na Inštitutu za metalne konstrukcije. Zaradi nenavadnosti materiala je bilo narejenih pet različnih posnetkov, za najboljšega pa se je izkazal tisti s krajšo časovno ekspozicijo in majhno napetostjo, na katerem je bil viden obris lonca, napolnjenega z novci v večjih skupinah in drugimi kovinskimi predmeti. **(slika 10)** Druga raziskava z računalniško tomografijo (CT), ki so jo opravili na Inštitutu za radiologijo Kliničnega centra v Ljubljani, je dala boljše rezultate. Tridimenzionalna slika

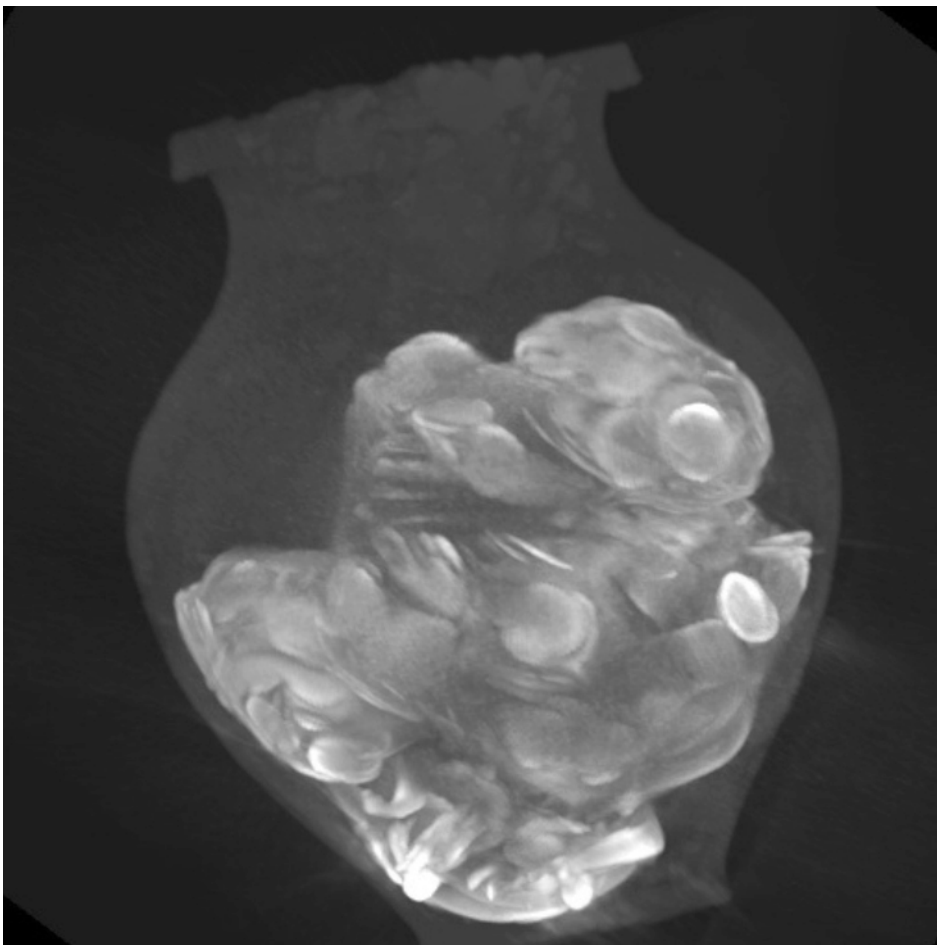
notranjosti lonca je pokazala šest večjih skupin novcev v mošnjičkih ter fibulam in zapestnicam podobne predmete. **(slika 9)**

Tretja raziskava – nevtronska radiografija, ki so jo opravili na Inštitutu Jožefa Stefana – pa je pokazala navzočnost organskih snovi: mošnjičkov iz tekstila ali usnja, v katere so bili zaviti novci. Po izpraznitvi lonca je bilo gradivo še dodatno raziskano. Z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE) so ugotovili, da so fibule izdelane iz bronca z velikim deležem kositra in prevlečene z debelo plastjo srebra. Metoda rentgenske fluorescenčne spektroskopije (XRF), s katero je bilo analiziranih 44 novcev, pa je pokazala, da so bili izdelani iz srebra in bakra. Raziskave zakladne



Slika 10: Posnetek notranjosti lonca z rentgensko radiografijo (Inštitut za metalne konstrukcije)

najdbe Drnovo 2 so primer dobrega interdisciplinarnega sodelovanja med arheologi, kustosi, konservatorji-restavratorji in strokovnjaki z različnih naravoslovnih področij. **(slika 11)**



Slika 9: Posnetek, narejen z računalniško tomografijo, je omogočil natančen prikaz notranjosti lonca še pred njegovo izpraznitvijo (Inštitut za radiologijo, Klinični center, Ljubljana, posnetek: Dean Pekarovič)

3.2 Keramika in porcelan

Keramiko delimo na visoko žgano (porcelan, kamenina, glazirana keramika), srednje žgano in nizko žgano oziroma na neporozno in porozno keramiko. Najpomembnejši elementi keramike so t. i. glineni materiali. S tem pojmom označujemo aluminijeve silikate, ki imajo to pomembno lastnost, da zadržujejo vodo. Glinenim materialom se pridružujejo tudi organske sestavine v obliki ogljika, rastlin in humusa. Pomemben sestavni del pa predstavlja železo, ki vpliva na barvo gline po žganju (zaradi prisotnosti hematita je glina po žganju rdeče barve).

Analitske metode običajno obsegajo petrografsko-mineraloške analize, s katerimi ugotavljamo primesi mineralov, kamnin ter živalskih in rastlinskih fosilov. Iz pridobljenih podatkov določamo izvorni material in temperaturo žganja. Te raziskave so pomembne predvsem za



Slika 11: Zaklad z Drnovega po zaključenih raziskavah in konservatorsko-restavratorskih postopkih (Narodni muzej Slovenije, foto: Matija Pavlovec)

keramične predmete iz starejših zgodovinskih obdobj in jih označujemo s pojmom arheometrične raziskave. Pri glaziranih predmetih se analize osredotočajo na ugotavljanje sestave glazur, pri raziskavah porcelana pa je v ospredju raziskovanje avtentičnosti predmetov. Z naravoslovnimi raziskavami pridobimo tudi podatke o starosti in kemijski sestavi keramike.

Optične preiskave

S preprostim pregledom keramike pod mikroskopom ali binokularno lupo lahko ugotovimo, kako so bili predmeti izdelani (kalup, oblikovanje na vretenu itd.), kakšna je struktura keramike in prisotnost različnih primesi. Na podlagi tega pregleda se odločimo, ali bi bilo koristno poseči po zahtevnejših preiskavah, pa tudi o nadaljnjih konservatorsko-restavratorskih postopkih.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

Predstavlja preprosto, hitro in neporušno raziskavo, ki nam na

predmetu, izdelanem iz keramike ali porcelana, pokaže nepravilnosti na površini in v barvni plasti, prisotnost organskih ter dodanih umetnih materialov, ki so običajno posledica preteklih restavratorskih posegov.

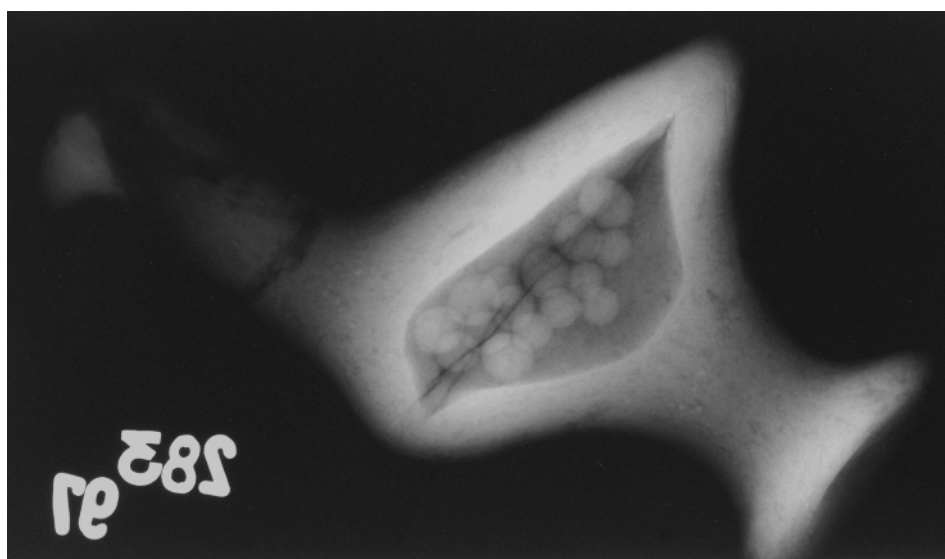
Rentgenska radiografija

Ker rentgenski žarki sežejo v globino, pokažejo nepravilnosti v

sestavi keramike: odstopanja v gostoti, dodatke, vložke, vrezane vzorce, odtise, grafitno dekoracijo in razpoke. (slika 12) Prav tako lahko z radiografijo ugotovljamo tehnologijo izdelave in pretekle restavratorske posege. Je izjemno pomembna in predvsem neporušna metoda pri preiskovanju zemeljskih potic z arheoloških izkopavanj, v katerih se pogosto nahajajo keramični predmeti. Z rentgenskimi posnetki ugotovljamo prisotnost in lego predmetov, kar je odločilnega pomena za načrtovanje nadaljnjih konservatorsko-restavratorskih postopkov.

Računalniška tomografija (CT)

Z računalniško tomografijo dobimo tridimenzionalno sliko notranjosti keramičnih predmetov, ki jo poljubno obračamo v različne smeri in tako natančno opazujemo vsebino. Računalniška tomografija je pravzaprav nadgradnja rentgenske radiografije, saj pridobimo tridimenzionalno sliko, s katero lažje prepoznamo vsebino in lego predmetov, ki se nahajajo v notranjosti. Prav tako je tehnika primerna za ugotavljanje tehnologije izdelave.



Slika 12: Rentgenski posnetek keramične prazgodovinske ropotulje (Inštitut za metalne konstrukcije, foto: Zoran Milić)

Petrografske in mineraloške analize

Optično mikroskopiranje

Z optičnim pregledom preseka lahko ugotovimo vrste mineralov in drugih elementov v glini, določene mineralne faze v keramiki, fosile, vsebnost plastičnih ali neplastičnih primesi, strukturo keramike ter delno tudi temperaturo žganja in minerale, ki so bili glini dodani pred žganjem.

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)

S preiskavami poliranih zbruskov ugotavljamo strukturalne in mikrostrukturalne lastnosti vzorca. Metoda se uporablja za ugotavljanje elementne sestave vključkov, ki se nahajajo v keramičnem vzorcu, kar nam omogoča identifikacijo vrste gline in njenega izvora.

Metoda rentgenske praškovne difrakcije (XRD)

Metoda je v večini primerov porušna, saj potrebujemo 3 do 5 g homogenega in uprašenega vzorca. Danes novi, izboljšani aparati že omogočajo neporušne analize na površini. Pri določenih temperaturah žganja namreč prvotni materiali gline in dodatkov razpadejo, iz njih pa nastanejo novi minerali. Tako lahko po njihovi prisotnosti oz. odsotnosti predvidevamo, kakšna je bila temperatura žganja.

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Iz meritev določamo glavne komponente v keramiki pa tudi variacije slednih elementov, ki nakazujejo uporabo gline iz različnih glinokopov, ki se pojavljajo pri istih tipih keramike in v različnih časovnih obdobjih. Prav tako je tehnika primerna za analizo glazur, saj z meritvami slednih elementov lahko dokažemo, da so

določene minerale, ki vplivajo na barvo glazure, pridobivali iz različnih nahajališč. Iz rezultatov lahko časovno opredelimo razlike v izdelovanju istega tipa keramike v različnih zgodovinskih obdobjih (npr. razlike med srednjeveškimi in novoveškimi kobaltno-modrimi glazurami).

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

S to metodo raziskujemo glazure, pigmente in glinene materiale. Pri porcelanu je tehnika zelo koristna za prepoznavanje različnih ponaredkov, kar je pomembno pri muzejskih odkupih predmetov. Ker nas pri keramiki zanimajo tudi koncentracije lahkih elementov, meritve izvajamo v vakuumu ali helijevi atmosferi ali pa metodo kombiniramo z meritvami žarkov gama (PIGE).

Atomska absorpcijska spektrometrija (AAS)

S to tehniko določamo glavne in sledne elemente, ki se nahajajo v keramiki. Preiskava se redkeje uporablja za porcelan, ker je raztapljanje vzorca zelo zahtevno. Iz tovrstnih raziskav lahko določimo tudi poreklo oz. izvor keramike.

Nevtronska aktivacijska analiza (NAA)

Metodo so v preteklosti koristno uporabljali za raziskovanje izvora keramičnih izdelkov. Danes jo v veliki meri nadomešča metoda induktivno sklopljene plazme (ICP).

Induktivno sklopljena plazma (ICP) z atomsko emisijsko spektroskopijo (AES)

ICP-AES je porušna emisijska spektroskopska tehnika, s katero določamo sestavo keramike ali natančneje glinenih materialov, ki so jih uporabili za njeno izdelavo. Iz pridobljenih rezultatov lahko ugotavljamo poreklo oz. izvor.

Datiranje z metodo termoluminescence (TL)

Sprva so to metodo uporabljali zgolj za datiranje žgane arheološke keramike, danes pa v veliki meri tudi tedaj, kadar sumimo, da gre za sodoben ponaredek originalnega predmeta. Metoda pa ni primerna za ugotavljanje pristnosti, če je časovni razmak premajhen, saj nam ne omogoča razlikovanja med keramiko, izdelano v 18. stoletju in njenimi reprodukcijami iz 19. stoletja.

Primer: raziskave neolitske in rimske keramike s Sermina pri Kopru

Na območju Sermina pri Kopru so ob arheoloških izkopavanjih v letih med 1987 in 1991 našli ostanke neolitske in rimske keramike. Da bi ugotovili, kakšne izvorne surovine in tehnologijo žganja so uporabljali takratni prebivalci, so raziskali 16 vzorcev neolitske keramike, ki so jo primerjali z že opravljenimi analizami rimske keramike. Kemijska sestava, ki temelji na določanju glavnih in slednih elementov, je bila določena z metodo ICP-AES (induktivno sklopljena plazma z atomsko emisijsko spektroskopijo), za določanje elementov redkih zemelj pa so uporabili metodo ICP-MS (induktivno sklopljena plazma z masno spektroskopijo). Na ta način so lahko določili izvorne sestavine, ki so značilne za določeno nahajališče.

Za ugotavljanje mineralne sestave so uporabili metodo rentgenske difrakcije, ki omogoča določitev temperature žganja.

Rezultati kemijske analize so pokazali, da je bila neolitska keramika izdelana iz dveh nekoliko različnih glin, kar je lahko posledica heterogenosti znotraj enega glinokopa, dodajanja talil, dopušča pa se tudi možnost, da so

pridobivali glino iz dveh različnih glinokopov. Mineralna sestava je pokazala, da je bila neolitska keramika žgana v dveh temperaturnih območjih med 600 in 700° C ter 700 in 800° C. Temperaturo žganja so določili zaradi prisotnosti kalcita in glinenih materialov, ki



dokazujejo žganje pri nizkih temperaturah pod 800° C. Rezultate, ki so jih pridobili z raziskavami neolitske keramike, so primerjali z raziskavami rimske keramike. Ugotovili so, da je bila rimska keramika žgana pri višjih temperaturah, in sicer je bila najnižja temperatura žganja rimske keramike primerljiva z najvišjo temperaturo pri neolitski keramiki. Rezultati potrjujejo uporabo boljše tehnologije in tudi bolj kvalitetne gline, saj je kemična sestava drugačna od tiste, ki so jo uporabljali za izdelavo neolitske keramike.

3.3 Staklo

Osnovna surovina za izdelavo stakla je kremenčev pesek, ki ga večinoma sestavlja silicijev dioksid. Glede na uporabo talil zgodovinsko ločimo natrijevo staklo (rimsko, beneško staklo), kalijevo ali gozdno staklo (izdelki pohorskih glažut) in svinčevo staklo, ki je bilo v uporabi od 18. stoletja dalje. (slika 13)

Sestavo stakla je mogoče določiti z različnimi analitskimi postopki. Kot pri drugih analizah je tudi pri staklu posebej pomembno, da že na začetku raziskav postavimo oziroma oblikujemo probleme in vprašanja, na katere želimo odgovoriti z analizami. Namen analiz je dvojen: iz grobe sestave stakla je mogoče sklepati o vrsti uporabljenih talil (oksidi alkalnih kovin, soda, pepelika itd.), ki so

Slika 13: Talilo natron so v rimskem obdobju pridobivali iz Egipta (Wadi el Natrun), spodaj kristal silicijevega dioksida (vir: <http://antiquity.ac.uk/projgall/shortland/>)



značilna za vrsto stakla, lahko pa ocenimo tudi, ali stekleni izdelki prihajajo iz točno določene delavnice. Z natančnejšimi analizami izmerimo primesi slednih elementov, zlasti iz skupine redkih zemelj, ki pomenijo prstni odtis, iz katerega lahko določimo izvor surovin.

Optične preiskave

Že pregled pod mikroskopom ali povečevalno lupo nam lahko razkrije marsikatero informacijo o stanju predmeta, sledovih izdelave (pihano, ulito, valjano staklo), poškodbah, dekoraciji, sami površini stakla, ki je lahko motna ali prozorna itd.

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)

Za razliko od metode PIXE je elektronski žarek pri SEM-EDS šibek in prodre le 1 μm globoko v snov. Meritve zato izvajamo na poliranem vzorcu v vakuumu. Detektor s tankim okencem zazna tudi rentgenske žarke z nizkimi energijami, vendar pa nam močno zavorno sevanje elektronov zmanjša občutljivost za srednje težke in težke elemente. S to metodo lahko izmerimo koncentracije lahkih elementov, kot so natrij, magnezij, aluminij, kisik in ogljik. Metoda je primerna za opredelitev avtentičnosti in izvora surovin ter za ugotavljanje stopnje propada stakla.

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Je zelo učinkovita tehnika za ugotavljanje sestave zgodovinskega stakla. Na ta način pridobimo informacije o surovem materialu ter tehnologiji izdelave stakla v različnih zgodovinskih obdobjih. Pri raziskavah rimskega stakla so s to metodo ugotavljali njegove glavne sestavine (silicijev dioksid, natrijev oksid in kalcijev oksid), primesi in sledne elemente. Z raziskavo slednih elementov (baker, kositer, svinec) so ugotovili, da ti vplivajo na barvo stakla (primesi železa – zelenkasta barva, baker in kobalt – modra, kositer – mlečna).

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

S to metodo pridobimo kvantitativne podatke o glavnih, manjših in slednih elementih. Pri raziskovanju stakla iz 15. in 16. stoletja iz zbirke Narodnega muzeja Slovenije so na ta način ugotovili, da predmeti pripadajo vrsti beneškega belega stakla, ki je v osnovi natrijevo staklo, pri čemer so za talilo

uporabljali pepel obmorskih rastlin, ki vsebuje več natrija kot kalija. To dokazuje, da so slovenske steklarne talila pridobivale z uvozom iz Benetk.

Občutljivost za lahke elemente, ki jih v steklu predstavljajo natrij, magnezij in aluminij, lahko izboljšamo tako, da meritve PIXE dopolnimo z meritvami protonsko vzbujenih žarkov gama (metoda PIGE).

Induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo in laserskim odparevanjem (LA ICP MS)

Omenjena tehnika je izredno občutljiva. Primerna je za merjenje elementov redkih zemelj, ki so v steklu prisotni v koncentracijah, ki so precej manjše od $1\mu\text{g/g}$. Tako majhnih vrednosti ne moremo določiti z rentgenskimi spektroskopskimi tehnikami. Metoda je mikroporušna, saj na površini stekla ostanejo kraterji ali raze v velikosti okrog $30\mu\text{m}$. Za konservatorje-restavratorje pa je pomembno, da nam ta metoda dopušča tudi stratigrafsko merjenje elementov. Na ta način lahko ugotovimo, do kakšne stopnje je steklo propadlo na površini.

Infrardeča spektroskopija (IRS), Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

Infrardeča spektroskopija je analitska tehnika, s katero pogosto raziskujemo vzroke za površinsko propadanje stekla. Za raziskovanje ustreznosti lepil, ki se uporabljajo pri konserviranju-restavriranju stekla, pa se je kot primernejša izkazala metoda FTIR.

Primer: pivski rog iz reke Ljubljanice

Pivski rog je izdelan iz prozornega zelenkastivega stekla. Okrašen je s členjenimi vodoravnimi rebri in nataljenim cikcakastim okrasom v

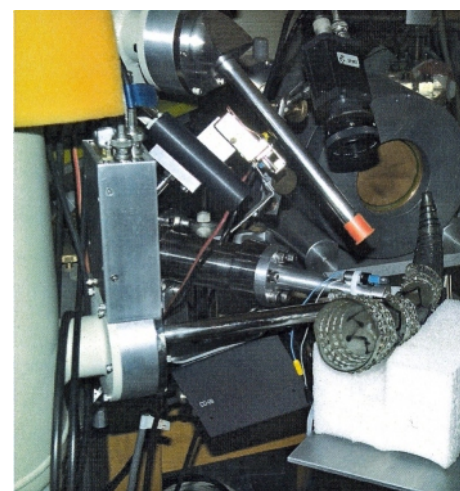
modri barvi ter tankimi svetlomodrimi steklenimi nitkami. Po obliki in slogu ima vzporednice v poznoantičnih pivskih posodah, podobno posodje pa so izdelovali tudi v času renesanse. (slika 14) Ker pa so v obeh obdobjih uporabljali steklo s povsem različno sestavo, so predvidevali, da bo predmet mogoče približno datirati glede na sestavo stekla.

bogat kremenčev pesek z morske obale, drugo pa natron (zmes natrijevega karbonata in bikarbonata), ki je deloval kot talilo in so ga pridobivali v izsušenih jezerih Egipta. V 9. stoletju so vzhodnosredozemski viri natrona postali težko dostopni, zato so v bizantinsko-islamskem svetu razvili nov postopek izdelave stekla, pri katerem so kot talilo uporabljali

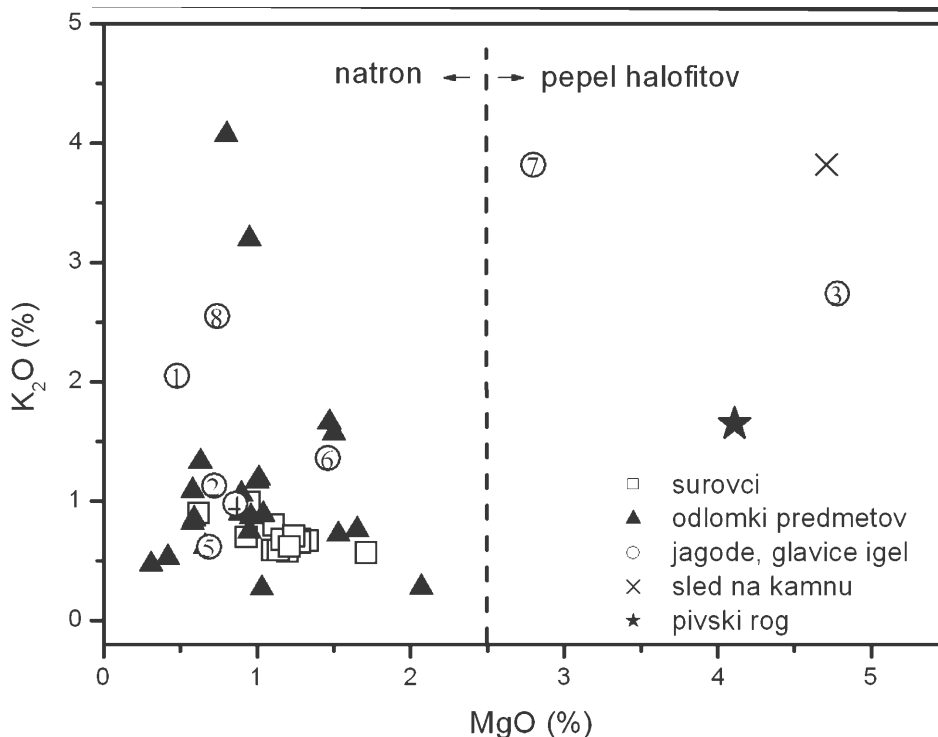


Slika 14: Pivski rog iz reke Ljubljanice (Narodni muzej Slovenije, foto: Tomaž Lauko)

Analiza je bila opravljena na Institutu Jožefa Stefana s kombinirano metodo PIXE-PIGE v zraku. Z vzbujenimi rentgenskimi žarki (metoda PIXE) so določili vsebnost srednje težkih in težkih elementov od silicija dalje, z vzbujenimi žarki gama (metoda PIGE) pa lahke elemente: natrij, magnezij in aluminij. (slika 15) V rimskem svetu so surovo steklo izdelovali na območju Egipta in Palestine. Surovce so nato s trgovino razširili do steklarskih delavnic po celotni državi. Rimsko steklo je v osnovi dvokomponentno. Eno komponento predstavlja s kalcijem



Slika 15: Analiza pivskega roga z metodo PIXE (Institut Jožefa Stefana, foto: Žiga Šmit)



Slika 16: Opredelitev talila v steklih z Gradišča nad Bašljem in v pivskem rogu iz Ljubljane (Institut Jožefa Stefana, avtor: Žiga Šmit)

pepel obmorskih rastlin (halofitov). Obe vrsti stekel ločimo med seboj po vsebnosti magnezijevega oksida (MgO). Stekla z manj kot 1,6 % MgO so izdelana z natronom, stekla z več kot 2 % MgO pa s pepelom obmorskih rastlin.

Rezultati meritev z metodo PIGE so pokazali, da vsebnost MgO znaša 4,11 %, kar kaže, da je bil pivski rog narejen iz stekla, pri katerem so kot talilo uporabili pepel obmorskih rastlin in torej ne ustreza poznoantičnemu steklu. Tudi vsebnost Al_2O_3 (0,90 %) je premajhna za rimsko steklo in kaže na vir kremenca z večjo čistostjo kot pri kremenčevem pesku. (slika 16) Taka sestava stekla sovпада z beneškim belim steklom (*vitrum blanchum*) in je tako zelo verjetno izdelek beneškega steklarstva iz 16. stoletja.

3.4 Tekstil

Naravoslovne raziskave tekstila se osredotočajo na raziskovanje strukture in lastnosti naravnih vlaken, med katera prištevamo celulozna vlakna rastlinskega izvora

(bombaž, lan, juta, konoplja itd.) in proteinska vlakna živalskega izvora, kot sta volna in svila. So dragocena pomoč pri raziskovanju in razumevanju tehnoloških procesov (tehnike tkanja), ki so botrovali izdelavi tekstila. Predmet naravoslovnih raziskav so tudi naravna in umetna barvila, v zadnjem desetletju pa se veliko pozornosti posveča tudi

raziskovanju vzrokov za propadanje tekstilnih vlaken.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

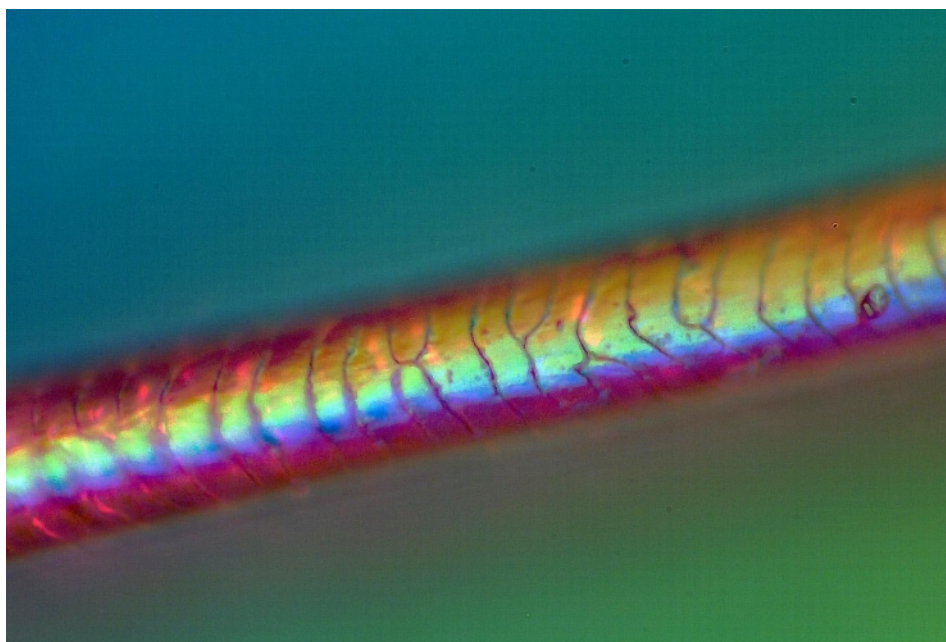
Že po UV fluorescenci lahko ugotovimo razlike med novim (dodanim) tekstilom, ki ima svetlejšo modrikasto fluorescenco, in starejšim tekstilom, ki ima rumenkasto fluorescenco. Identifikacija pa ni zanesljiva, če tekstil čistimo z novimi omakalnimi sredstvi, saj ta sredstva fluorescirajo v barvi, ki je značilna za novejši tekstil.

Optično mikroskopiranje

Optično mikroskopiranje tekstila uvrščamo med porušne oz. mikroporušne metode. Vzorce nitk dolžine 2 do 3 mm običajno vzamemo na poškodovanih in razcefranih mestih. Prepoznavanje vlaken opravimo z optičnim mikroskopom z več kot 40-kratno povečavo. Pri tem si pomagamo s tekočim parafinom ali vodo, s katerima pritrdimo vlakna na stekelca. (slika 17, 18, 19, 20) Pri 10-kratni povečavi opravimo identifikacijo preje, strukturo tkanin, način tkanja, potek votka in osnove ter gostoto tkanja.



Slika 17: Laneno vlakno, 200-kratna povečava, optični mikroskop (Narodni muzej Slovenije, foto: Zoran Milić)



Slika 18: Volneno vlakno, 200-kratna povečava, optični mikroskop (Narodni muzej Slovenije, foto: Zoran Milić)

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)

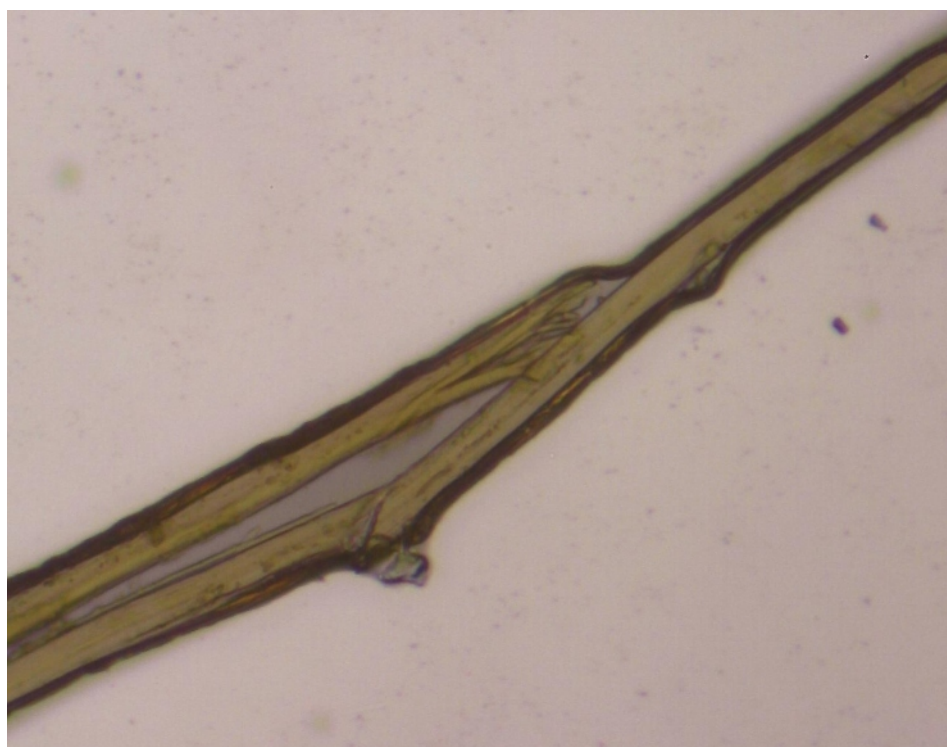
Posnetki s tem mikroskopom imajo dobro globinsko ostrino in omogočajo tridimenzionalni prikaz vlaken. Analiza nam izdaja informacije o morfološki strukturi vlaken, na katero vplivajo fotodegradacijski procesi, katerih posledica je manjša mehanska trdnost tekstila.

S tehniko SEM-EDS analiziramo elementno sestavo in tako pridobimo rezultate o prisotnosti in vrsti lužil, ki se nahajajo v barvilih. Prisotnost aluminija v tekstilu npr. lahko nakazuje na galunovec – lužilo, ki so ga uporabljali že pri barvanju koptskih tkanin.

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

Metoda se uporablja za raziskovanje barvil, ki vsebujejo kovinske elemente. Uporabljena je bila za raziskovanje svilene čipke, ki naj bi pripadala polihistorju Janezu Vajkardu Valvasorju. Glede na stare

recepture za barvanje tekstila so domnevali, da so za barvilo uporabili železov oksid in tanine drevesnih skorij. Metoda PIXE je te domneve potrdila, saj so izmerili visoke vrednosti železa. V tekstilu

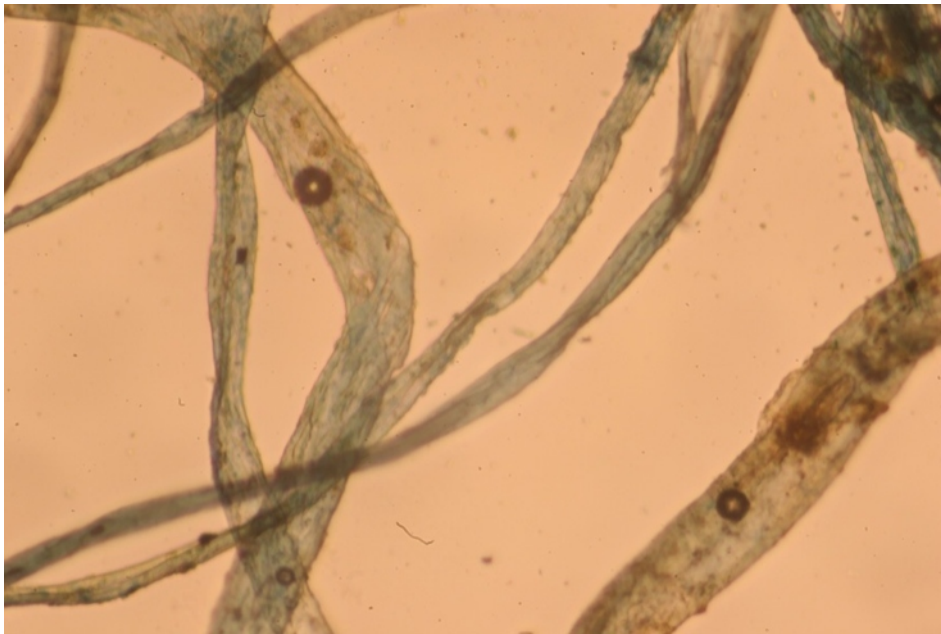


Slika 19: Svileno vlakno, 200-kratna povečava, optični mikroskop (Narodni muzej Slovenije, foto: Zoran Milić)

so pogosto prisotne tudi kovinske niti, s to metodo pa lahko analiziramo njihovo sestavo.

Infrardeča spektroskopija – IRS, Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija – FTIR, ramanska spektroskopija

S spektroskopskimi tehnikami pridobimo informacije o molekularni sestavi. Pomembne so za identifikacijo vlaken, barvil, lužil in tudi pri ugotavljanju stopnje degradacije tekstila. S primerjavo spektra znanega vzorca z neznanim vzorcem lahko identificiramo neznane snovi. Za primer: spektri naravnih vlaken živalskega izvora – volna, svila kažejo značilne proteinske vrhove. Čeprav sta obe vlakni kemijsko identični, ju po relativnih intenzitetah proteinskih vrhov lahko ločimo med seboj. Za analizo barvil je primerna neporušna tehnika FTIR, za boljše rezultate pa FTIR kombiniramo z ramansko spektroskopijo, s katero natančneje opredelimo vrsto prisotnega barvila.



Slika 20: Bombazno vlakno, 200-kratna povečava, optični mikroskop (Narodni muzej Slovenije, foto: Nataša Nemeček)

Kolorimetrija (UV-VIS spektroskopija)

Tehnika nam omogoča identifikacijo barvil, kar je koristno pri barvanju novih tekstilnih vlaken, ki jih uporabljamo za podlaganje. V tem primeru je metoda mikroporušna, saj je vzorec originalne niti potrebno raztopiti, s postopkom ekstrakcije pa izločimo barvilo.

Toplotne in termogravimetrične analize (TGA)

S toplotnimi in termogravimetričnimi analizami merimo maso vzorca, ki je izpostavljen segrevanju. Pri tem prihaja tudi do kemijskih in fizikalnih sprememb v tekstilnih vlaknih: izguba vlage, prožnosti, barve itd. Vse te spremembe primerjamo z referenčnim vzorcem, ki ga običajno predstavlja novo, istovrstno vlakno. Na ta način lahko ugotovljamo stopnjo ohranjenosti oz. degradacijo tekstilnih vlaken, kar je posledica staranja tekstila in tudi vpliva okoljskih dejavnikov (svetlobe, relativne vlage, temperature).

Kromatografske metode (tankoplastna kromatografija – TCL, plinska kromatografija – GC, visoko učinkovita tekočinska kromatografija – HPLC)

Kromatografija se uporablja za analizo topnih komponent v tekstilnih vlaknih (barvila). Za identifikacijo barvil v tekstilu je zlasti uporabna visoko učinkovita tekočinska kromatografija (HPLC), ki omogoča dobro ločitev barvil v tekstilnih vlaknih.

Primer: eneolitska preja z Ljubljanskega barja

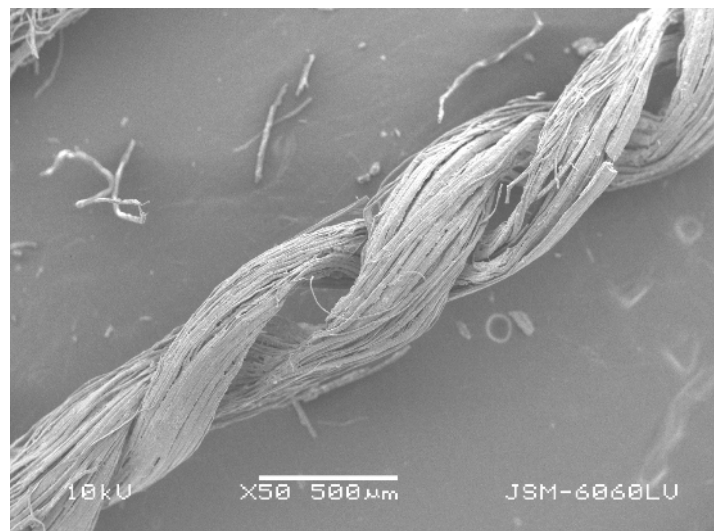
Na arheoloških izkopavanjih najdišča Stare gmajne na Ljubljanskem barju so leta 2007 našli ostanke preje, katere starost ocenjujejo na 5100 let. Izjemna najdba se je ohranila zahvaljujoč

anaerobnim razmeram. Tovrstne najdbe so v slovenskem prostoru izjemna redkost, zato so bile opravljene tudi nekatere naravoslovne raziskave.

Ob pridobitvi je bila najdba skoraj črne barve, kar je nakazovalo, da je bila koliščarska koliba uničena v požaru. (slika 21) Pooglenela vlakna so izjemno težavna za identificiranje pod optičnim mikroskopom. Šele mikroskopija SEM z velikimi povečavami je pokazala, da gre verjetno za celulozna vlakna. (slika 22) Predvidevanja, da gre za lanena vlakna, ki so jih gojili tudi v obdobju



Slika 21: Ostanki preje pred konservatorsko-restavratskim postopkom (Mestni muzej Ljubljana, foto: Goja Pajagić Bregar)



Slika 22: Elektronska vrstična mikroskopija (SEM) je pokazala, da je posamezna enota zoglele preje sestavljena iz dveh finih niti, spredenih s sukanjem v S-smeri (foto: D. Dorđević)

kolišč, so se izkazala za napačna in zato identifikacija rastlinske vrste ostaja še skrivnost, domnevajo pa, da preja prihaja iz družine trav (*Poaceae*). Spektroskopija FTIR je potrdila, da gre za vlakna celuloznega izvora. Med drugim je bilo opravljeno tudi merjenje pH, ki je pokazalo vrednost pH 7,4, kar nakazuje razloge za dolgotrajno ohranitev celuloznih vlaken. Z raziskavami ostankov preje so ugotovili, da naj bi jo uporabljali za izdelavo vrvi, verjetno tudi platna in finejših tekstilij. (slika 23, 24)



Slika 23: Preja s Starih gmajn po konservatorsko-restavratorskem postopku (Mestni muzej Ljubljana, foto: Tomaž Lauko)



Slika 24: Zaščitna embalaža za hranjenje preje (Mestni muzej Ljubljana, foto: Igor Ravbar)

3.5 Kamen

Raziskave kamna se osredotočajo na identifikacijo vrste kamnin, določanje njihovega izvora, ugotavljanje avtentičnosti, iskanje

vzrokov za njegovo propadanje, za konservatorsko-restavratorske potrebe (čiščenje, utrjevanje) itd. V grobem lahko analize kamna razdelimo na petrografsko-mineraloške, s katerimi določamo vrste kamnin ter petrofizikalne značilnosti (trdota, poroznost, absorpcija vode itd.). S kemijskimi analizami stabilnih izotopov pa ugotavljamo predvsem izvor kamna in njegovo starost.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

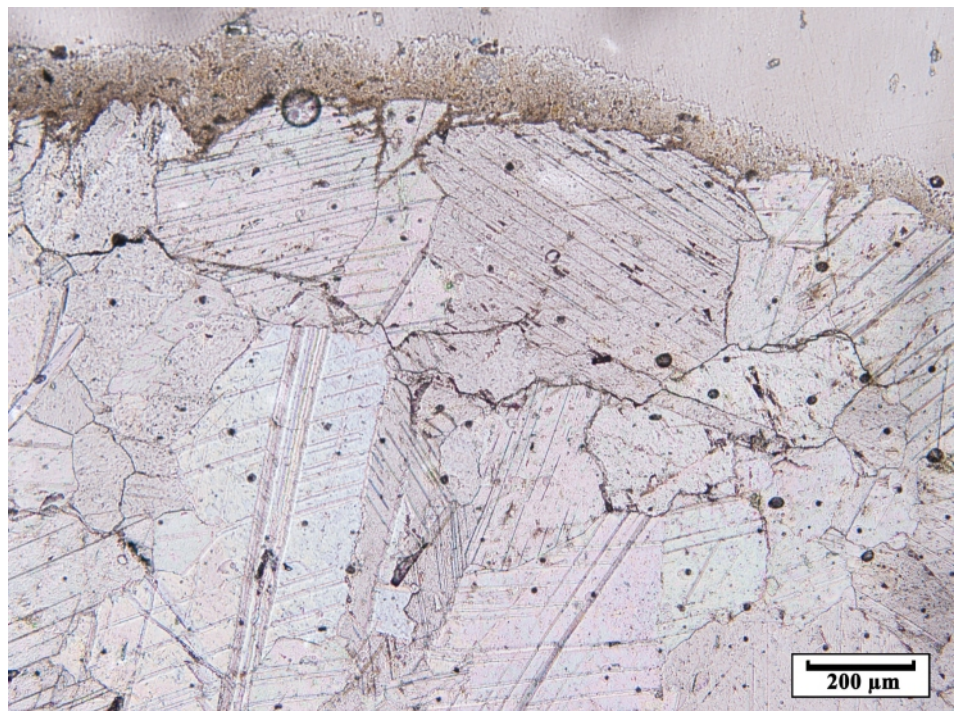
Nov marmor in apnenec nimata izrazite fluorescence, vendar pa ta s staranjem postaja izrazitejša. S preiskavami z UV fluorescenco ponavadi ugotavljamo, ali je bil predmet v preteklosti že restavriran, saj dodani materiali drugače fluorescirajo kot originalni. Metoda ni primerna za preiskovanje granita in peščenjaka, ki v procesu staranja ne pridobita značilne patine in zato tudi ne fluorescirata tako kot marmor, apnenec in alabaster.

Petrografske in mineraloške analize

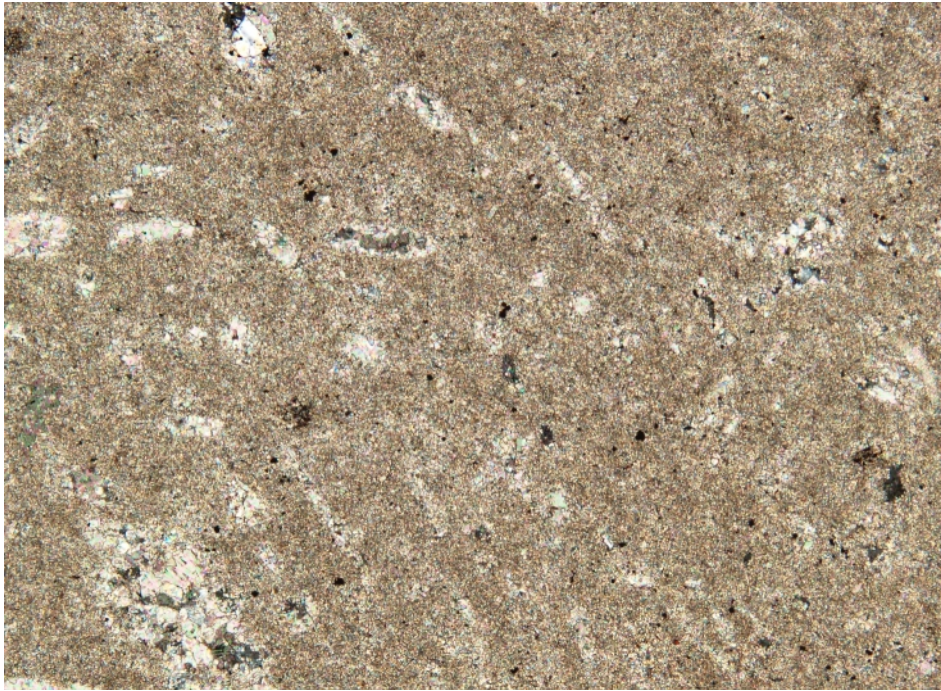
Optično mikroskopiranje

Optična mikroskopija je metoda, ki se uporablja za mineraloško, strukturno in kristalografsko identifikacijo kamnin.

Mikroskopiranje vzorcev kamnin, ki so odvzeti s kamnitih spomenikov, predstavlja porušno metodo. Vzorec pripravimo v obliki tankih ploščic oz. poliranih zbruskov, kar je primerno za apnenec (slika 26), peščenjak (slika 28), marmor (slika 25), granit in tudi mavec. Iz optičnih značilnosti, kot so barva, prosojnost oz. neprosojnost ugotavljamo mineralno sestavo, geološko poreklo, tehnike izdelave in nenazadnje tudi to, do kakšne stopnje je naravni kamen že propadel zaradi različnih dejavnikov. Zaradi lažjega ločevanja sestavin naravnega kamna, zbruske pogosto obarvamo z organskimi barvili: npr. z alizarinom S – rdečim barvilom, na podlagi katerega



Slika 25: Poliran zbrusek carrarskega marmorja z Robbovega vodnjaka, optična mikroskopija v presevni svetlobi (arhiv Restavratorskega centra, foto: Sabina Kramar)



Slika 26: Poliran zbrusek mikrosparitnega apnenca z Neptunovega vodnjaka v Polhovem Gradcu, optična mikroskopija v presevni svetlobi (arhiv Restavratorskega centra, foto: Sabina Kramar)

ločimo apnenec od dolomita.

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)

Preiskava poliranih zbruskov pri velikih povečavah omogoča pogled v mikrostrukturo in kemijsko sestavo. V zadnjem desetletju se je tehnika izkazala za primerno pri raziskovanju procesov, ki vplivajo na propadanje kamnitih spomenikov na prostem.

Metoda rentgenske praškovne difrakcije (XRD)

Rentgenska difrakcija je porušna metoda, ki se uporablja za kvalitativno in kvantitativno mineraloško analizo kamnin. Z njo lahko analiziramo tudi produkte različnih procesov, ki so posledica propadanja naravnega kamna (npr. kristalizacija topnih soli).

Nevtronska aktivacijska analiza (NAA)

Nevtronska aktivacijska analiza je kvalitativna in kvantitativna

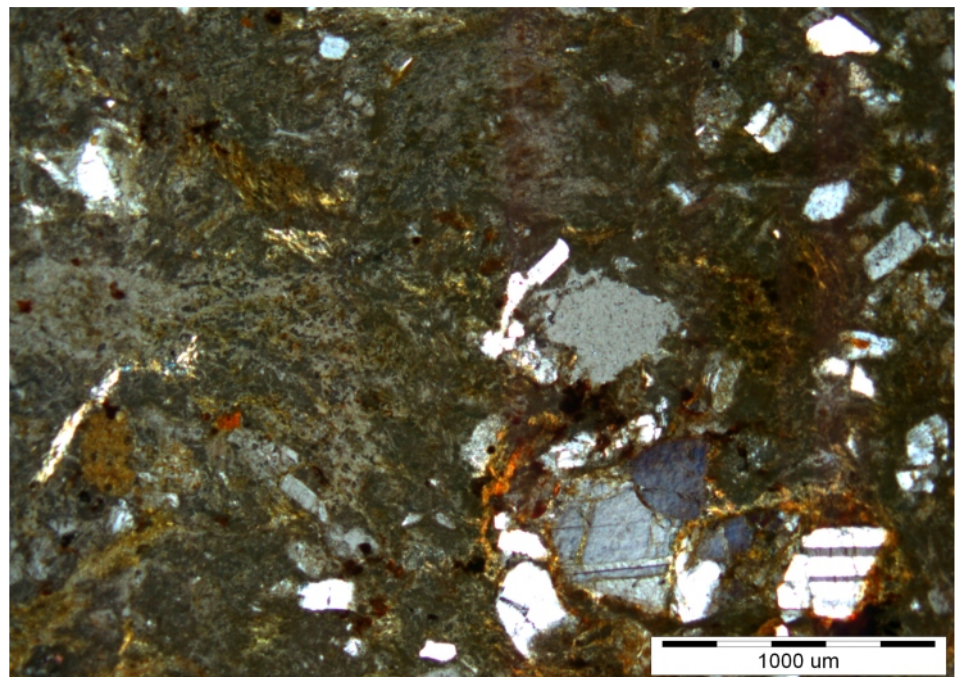
metoda, s katero določimo vrsto in količino posameznega elementa v sledovih, ki se nahajajo v preiskovanem vzorcu. Je primerna tehnika za ugotavljanje izvora spomenikov.

Induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo (ICP-MS)

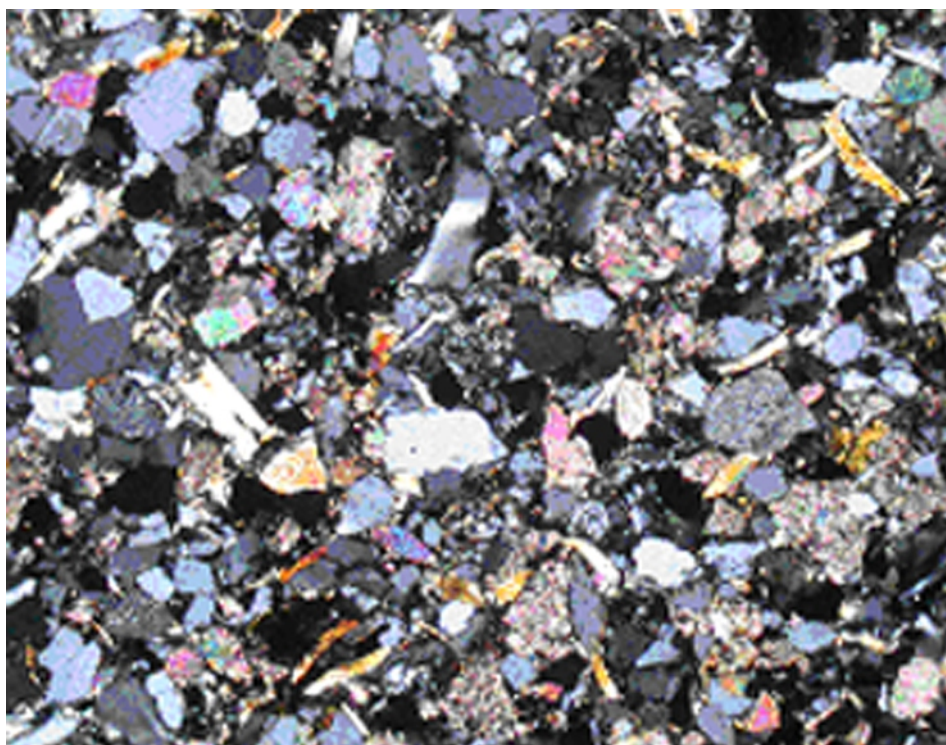
Je novejša metoda, ki je izpodrinila starejšo in dražjo nevtronsko aktivacijsko analizo. Te analize nam omogočajo določanje izvora posameznih kamnin.

Analiza stabilnih izotopov (SIA)

Tudi arheologi posegajo po masnem spektrometru – npr. pri ugotavljanju izvora marmorja. Z analizo stabilnih izotopov lahko ugotovimo, kje so pridobili določen marmor. Ogljik in kisik se v marmorju pojavljata v več stabilnih izotopih, med katerimi sta za ugotavljanje izvora pomembna zlasti ^{13}C in ^{18}O . Njuno razmerje se skozi čas ne spreminja. Delež obeh izotopov je v marmorju iz istega kamnoloma vedno enak in drugačen od marmorja iz drugih kamnolomov. Če denimo analiza stabilnih izotopov pokaže, da so marmor za kip, o katerem trdijo, da izvira iz stare Grčije, pridobili v kamnolomu v Italiji, je zelo verjetno, da imamo opraviti s ponaredkom.



Slika 27: Poliran zbrusek vulkanskega tufa z arheološkega najdišča Mošnje, optična mikroskopija v presevni svetlobi (arhiv Restavratorskega centra, foto: Sabina Kramar)



Slika 28: Poliran zbrusek vunduškega peščenjaka, optična mikroskopija v presevani svetlobi (foto: Vanja Kastelic, Sabina Kramar)

Elektronska spinska resonanca (ESR)

Metoda se uporablja za raziskovanje marmorja. Predstavlja hitro, mikroinvazivno metodo, za katero potrebujemo okoli 100 mg vzorca, ki se med preiskavo ne uniči in ga je mogoče uporabiti tudi za druge analitske tehnike. Z njo identificiramo marmor in določamo njegov izvor.

3.6 Papir

Iluminirani rokopisi, knjige, likovna dediščina na papirju in drugi historični dokumenti so pomemben del kulturne dediščine. Nosilci pisane besede segajo od papirusa, pergamenta – katerega glavna sestavina je kolagen – do papirja, ki je večinoma iz celuloze. Predmet naravoslovnih raziskav so tudi črnila. Za razliko od črnih na osnovi ogljika imajo železotaninska črnila, ki so jih uporabljali do začetka 20. stoletja, izrazite korozijske lastnosti in so zato predmet obširnih

raziskav. Pri raziskovanju arhivske in knjižne dediščine smo omejeni na dosegljive, izvedljive in dopustne neporušne ali mikroporušne metode na originalnih predmetih. S preiskavami želimo pridobiti čim več podatkov o sestavi nosilcev, tehnikah izdelave in vzrokih za nastale poškodbe.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

Z uporabo UV svetlobe pri delih iz papirja je potrebna previdnost, saj večja izpostavljenost pripomore k hitrejšemu propadu tako nosilca kot uporabljenih pigmentov. S to tehniko bolje razlikujemo med različnimi barvami, ki so si pri vidni svetlobi preveč podobne. Prav tako so v UV svetlobi izrazitejša preslikave, lepila in tudi nekatere vrste poškodb, zlasti plesen.

Infrardeča reflektografija (IRR)

V infrardečem območju so dobro vidne podslikave, izvedene v

tehniko oglja ali grafita, ki zelo dobro absorbirata infrardeči del spektra. Tudi čitljivost rokopisov in drugih dokumentov je veliko boljša. Z infrardečo fotografijo lahko razlikujemo med pigmenti in črnili, ki so pri vidni svetlobi videti identični. Tak primer sta sepia in železotaninsko črnilo.

Radiografija

Radiografija z rentgenskimi ali bolj občutljivimi žarki beta odkriva spremembe v gostoti materiala. Pri radiografiji beta preiskovani predmet vstavimo med radioaktivno ploščo in film. Slabost radiografije beta je v tem, da je čas osvetljevanja zelo dolg in lahko traja od 5 do 20 ur. Na ta način dobimo negativ, na katerem so dobro vidni vodni žigi pa tudi plesen. Podobne rezultate pridobimo z rentgensko radiografijo z mehкими žarki 5–10 keV.

Optično mikroskopiranje

Z optičnim mikroskopiranjem papirja pri polarizirani svetlobi pridobimo kvalitativne analize. Na ta način ugotavljamo tip vlaken in tehnologijo izdelave. Pri kvalitativni mikroskopski analizi vlaken si pomagamo tudi s histokemičnimi metodami (flouroglicinol za lignin, jodovica za škrob). Za uspešno identifikacijo potrebujemo 0,5 cm² materiala, vendar pa pogosto tako velikega vzorca ni mogoče pridobiti.

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM)

Preiskava poleg lastnosti vlaken pokaže tudi poškodbe, ki so posledica razgradnje. Iz teh analiz lahko določimo vrste vlaken (npr. celulozna vlakna) in tudi vrsto rastlin, iz katere so bila pridobljena (npr. lan, konoplja...). (slika 29, 30)



Slika 29: Primer ampelografskega gvaša bratov Kreuzer, na papirju, izdelanem iz celuloznih vlaken (Arhiv republike Slovenije, foto: Lucija Planinc)

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Metodo uporabljamo za raziskovanje črnih v srednjeveških iluminiranih rokopisih. Njihova izdelava je bila namreč velika skrivnost. Na ta način so odkrili sestavo različnih črnih na osnovi ogljika z dodatki bakra, svinca itd. Iz njihove pestrosti so ugotovili, da so pisarji sestavo črnih pogosto spreminjali. Prav tako je metoda primerna za ugotavljanje prisotnosti kovinskih nečistoč v papirni masi oz. v polnilih.

Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE)

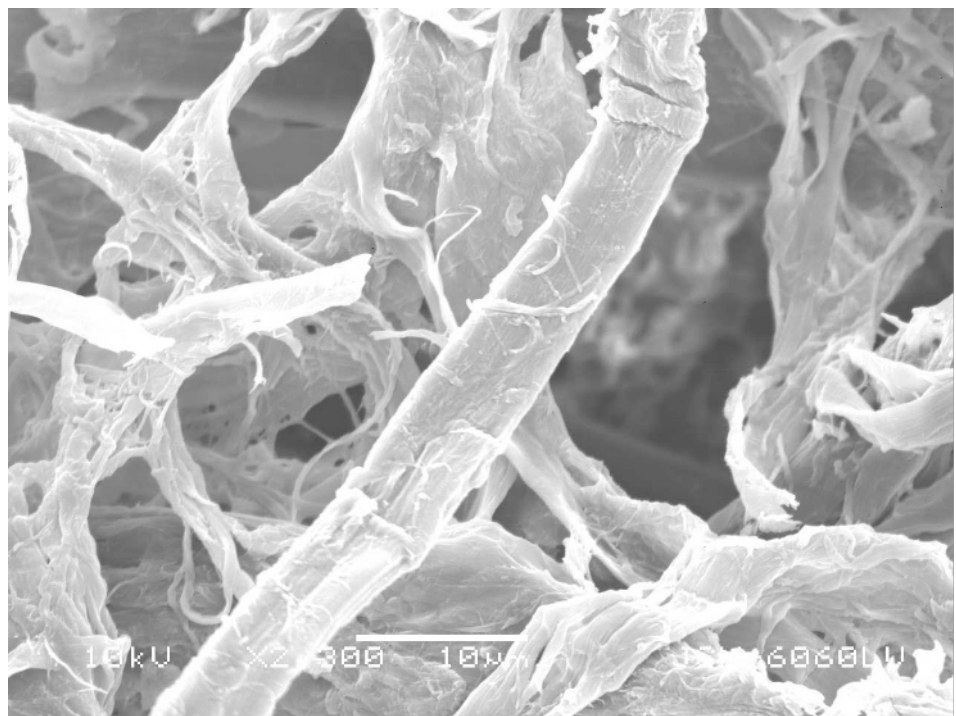
Tehnika je zelo uporabna pri raziskavah železotaninskega črnila, ki so ga v Evropi uporabljali od 11.

do 20. stoletja. Raziskave s to tehniko so pokazale, da črnilo poleg železa običajno vsebuje tudi druge ione kovin prehoda, ki prav tako kvarno vplivajo na papirni nosilec, izrazito razdiralen učinek pa naj bi imel baker. Ti rezultati so vplivali, da se je razvoj postopka za uspešno stabilizacijo črnih z železa preusmeril tudi na druge kovine. V primerjavi z metodo XRF je PIXE primernejša za kvalitativno analizo pigmentov v iluminiranih rokopisih. To metodo so med drugim uporabili za raziskovanje

avtentičnosti Galilejevih rokopisov, Gutenbergove Biblije in Vinlandskega zemljevida.

Infrardeča spektroskopija – IRS, metoda totalnega odboja in Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija – ATR-FTIR, metoda bližnje infrardeče spektroskopije – NIR, ramanska spektroskopija

S spektroskopsko tehniko ATR-FTIR raziskujemo in ugotavljamo prisotnost klejenja (želatina, kolofonija itd.) in sestavo polnil (kalcijev karbonat, kaolin...). Uporablja se pri preiskavah vzorcev z majhno propustnostjo svetlobe (na primer temni materiali – črni ogljik) in pri vzorcih, pri katerih se določena snov nahaja le v sledovih. Metoda bližnje infrardeče spektroskopije (NIR) omogoča neporušne analize lastnosti papirja, kot so kislost, mehanske lastnosti itd. Z neporušno ramansko spektroskopijo raziskujemo



Slika 30: SEM posnetek degradiranih vlaken konoplje in lana (celulozna vlakna enoletnih rastlin), v papirju Kreuzerjevega gvaša Rdeča portugalka, pri 2.300-kratni povečavi (NTF UL, foto: M. Leskovšek)

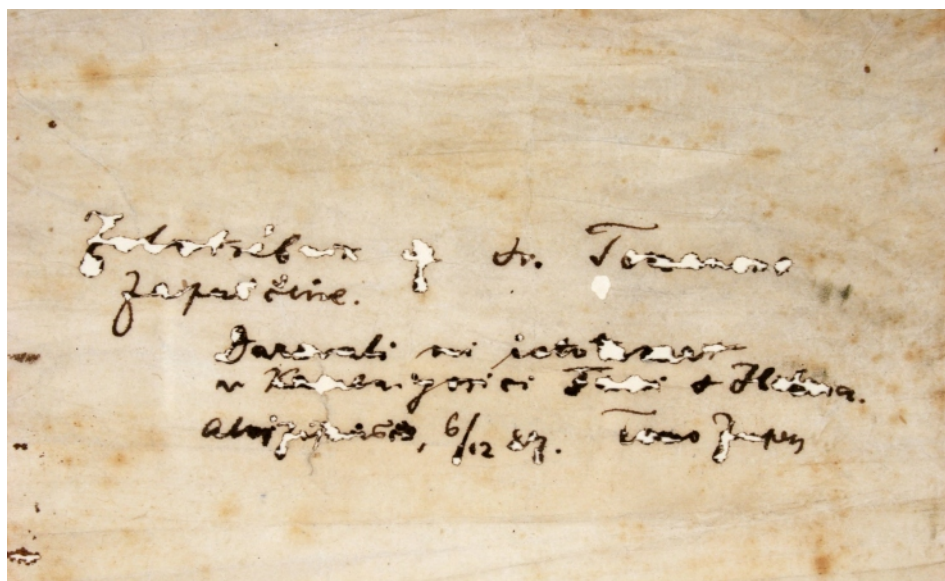
sestavine železotaninskih črnih in pigmente na akvarelnih risbah.

Plinska kromatografija, sklopljena z masno spektrometrijo – GC-MS, tekočinska kromatografija visoke ločljivosti – HPLC

Plinska kromatografija, sklopljena z masno spektroskopijo nam omogoča visoko ločljivost tistih snovi, ki so v vzorcu prisotne v majhnih koncentracijah. Dopolnjuje nam identifikacijo pigmentov (indigo – indigotin, žafran), ki so jih uporabljali v iluminiranih rokopisih.

Primer: stabilizacija železotaninskih črnih

Korozivne lastnosti železotaninskega črnila poleg neprecenljivih umetniških risb ogrožajo tudi druge zbirke pisne kulturne dediščine. (slika 29) Zato so slovenski znanstveniki, vključeni v evropski raziskovalni projekt InkCor, našli rešitev v prvi učinkoviti metodi na nevodni osnovi. Da bi preprečili škodljivo delovanje črnih na papir, so raziskovalci želeli najprej spoznati njihovo natančno sestavo, kar ni bila lahka naloga, saj je za pripravo tega črnila obstajala cela vrsta receptov. Da bi prišli problemu do dna, so številna črnila v zgodovinskih pigmentih analizirali s protonsko vzbujeno emisijo rentgenskih žarkov (PIXE). Rezultati so bili presenetljivi, saj so s to metodo poleg železa odkrili še vrsto drugih ionov kovin prehoda – baker, mangan, kobalt itd. Z razvojem novih tehnik kemijske analize so ugotovili, da imajo sledovi bakra zaradi bistveno višje katalitske aktivnosti v papirju potencialno mnogo bolj razdiralen učinek kot železo, zato so razvoj postopka za stabilizacijo z železa preusmerili še na druge kovine. Za stabilizacijo so



Slika 31: Škodljivo delovanje železotaninskega črnila na papir (Narodni muzej Slovenije, foto: Irma Langus Hribar)

uporabili antioksidante, kakršna sta vitamina A in E, ki učinkovito preprečujeta oksidativne poškodbe v človeškem organizmu. Za predmete kulturne dediščine je eden izmed velikih izzivov tudi iskanje takšnih učinkovin, ki ne bodo spremenile videza dokumentov. Tako so sestavili mešanico baze in antioksidanta, ki ne spremeni videza gradiva, hkrati pa tudi do desetkrat podaljša njegovo obstojnost. V prihodnje pa se nam obeta, da bodo metodo preverili tudi na svili in usnju, ki ju ogrožajo podobni sovražniki, kot jih najdemo v železotaninskih črnilih.

3.7 Les in pohištvo

Z uporabo naravoslovnih metod pri raziskovanju lesa in pohištva pridobimo informacije o zgodovinskih tehnikah in materialih, ki so jih uporabljali pri njihovi obdelavi. Za raziskovanje tehnologije izdelave so izjemno uporabne spektroskopske metode in kromatografija, s katerimi preiskujemo lepila, politure in veziva. Po izsledkih raziskav izbiramo primerne konservatorsko-

restavratorske postopke. Za datiranje arheološkega lesa iz najstarejših obdobij sta najpomembnejši metodi dendrokronologija in metoda z radioaktivnim ogljikom.

Mikroskopiranje

Mikroskopsko določanje je smiselno takrat, ko nismo prepričani, za katero vrsto lesa gre. Identifikacija vrste lesa pri pohištvu je pogosto težavna, če je les prebarvan (t. i. tehnika flodiranja), v arheologiji pa imamo pogosto opraviti z zoglenelimi ostanki lesa. Potrebujemo vzorec v velikosti 5x5x5 mm, ki naj v prečnem prerezu vsebuje vsaj dve braniki. Tako omogočimo pogled na tri različne prereze: prečnega, radialnega in tangencialnega. Vzorec pred rezanjem potopimo v parafin ali polietilenglikol, za rezanje pa uporabimo mikrotom z jeklenimi noži. V nadaljevanju vzorec obarvamo, izbira barvila pa je odvisna od tega, katere celice želimo obarvati. Z vizualnim pregledom spoznavamo tudi površinsko obdelavo pohištva.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

Z UV fluorescenco običajno raziskujemo vrste uporabljenih politur. Fosilne smole imajo različno fluorescenco in intenziteto. Sintetični materiali običajno oddajajo blede modro svetlobo. Damar in mastiks v beneškem terpentinu z dodatkom sušičih olj oddajata rumenkasto svetlobo, za šelak sta značilni oranžna ali rumena fluorescenca.

Dendrokronologija

Metoda je primerna za raziskave lesenih arhitekturnih konstrukcij, oltarjev, lesenih plastik in pohištva, pri katerih odvzem vzorca ne vpliva na celovitost umetnine. V veliki meri se uporablja tudi v arheologiji, zlasti za določanje starosti kolišč. Za pomembnejše vrste lesa z različnih geografskih območij so izdelane referenčne kronologije, ki služijo kot baze podatkov za obdelavo vseh bodočih vzorcev. (slika 30) Na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani so sestavili kronologijo lesa jelke in macesna za datiranje iz zadnjega tisočletja. Metoda je zlasti pomembna za datiranje arheološkega lesa. Poleg kronologij dreves in zgodovinskih objektov so bile doslej sestavljene tudi hrastove in jesenove kronologije koliščarskih naselbin na Ljubljanskem barju. Za starejša arheološka obdobja je priporočljivo, da pridobljene izsledke primerjamo z rezultati metode radioaktivnega ogljika. Dendrokronološke raziskave pri pohištvu so težavne, ne samo zaradi njihove porušnosti, temveč tudi zato, ker je les večkrat prežagan in lepljen iz več kosov, ki imajo manjši presek.

Pirolizna plinska kromatografija (Py-GS)

Je zelo uporabna pri identifikaciji naravnih smol, voskov in sušičih

olja. S kromatografijo uspešno ločujemo in identificiramo komponente v voskih ter določamo vrsto sušičih olj (laneno, makovo, orehovo). Omogoča nam tudi analize sestave sintetičnih smol.

Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

Tudi s to tehniko raziskujemo sestavine raznovrstnih premazov na zgodovinskem pohištvu (npr. razlikovanje med politurami na osnovi damar ali mastiks smole).

Datiranje z metodo radioaktivnega ogljika ¹⁴C

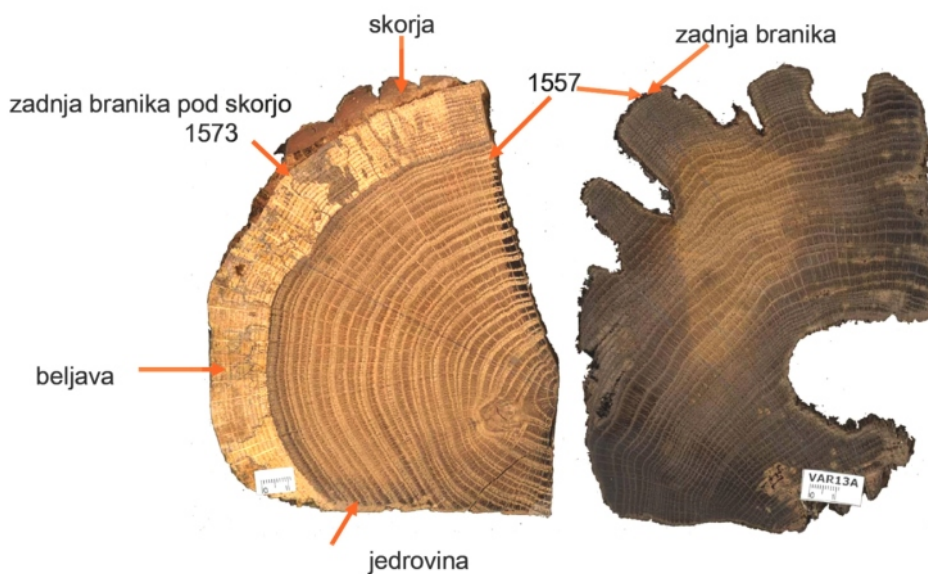
Z ugotavljanjem vsebnosti radioaktivnega ogljika merimo, kdaj je material nehal rasti in ne kdaj so ga v resnici uporabili za izdelavo samega predmeta. Če recimo za pohištvo uporabimo les, ki prihaja od zelo starega drevesa, lahko to pomeni napačno datacijo o resnični starosti pohištvenega kosa tudi za nekaj desetletij. Pri arheološkem materialu je oglje zelo primerno za datiranje z metodo radioaktivnega

ogljika, pri čemer moramo paziti, da vzorca ne kontaminiramo s sodobnim ogljikom. Slabost te metode pa je, da z njo ne moremo zanesljivo datirati lesa s starostjo nekaj sto let.

Primer: prazgodovinsko leseno kolo s kolišča Stare gmajne na Ljubljanskem barju

Zgodaj spomladi leta 2002 so na arheološkem najdišču na Starih gmajnah odkrili kolo z osjo, prvo te vrste v tem delu Evrope. Kolo s premerom približno 70 cm je sestavljeno iz dveh jesenovih plošč, ki ju povezujejo štiri hrastove letve. Na sredini kolesa je štirikotna odprtina za os, kar dokazuje, da gre za model voza z vrtljivo osjo. Hrastova os je dolga približno 120 cm. (slika 31)

Da bi pridobili natančnejše podatke o starosti, so pri kolesu in osi odvzeli vzorec drevesne zgradbe lesa in ga datirali z dendrokronološko in radiometrično metodo. Pri analizi širin branik na kolesu so izmerili 77 branik. Ker ni bilo mogoče pridobiti dovolj



Slika 32: Vzorec lesa dveh hrastovih tramov. Levi primerek vsebuje beljavo in skorjo, datum zadnje branike pod skorjo je 1573. Desni primerek ne vsebuje niti skorje niti beljave. Letnica zadnje branike je 1557 (Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, foto: Katarina Čufar)

velikega vzorca, kot ga zahtevajo dendrokronološki postopki, so merjenje opravili ročno, brez merilne mize in računalnika. Po opravljenih meritvah so grafe sinhronizirali z vsemi razpoložljivimi kronologijami naselbine Stare gmajne, vendar statistično zanesljivo relativno datiranje kolesa ni uspelo.

Za absolutno datiranje so izbrali metodo z radioaktivnim ogljikom, za način merjenja pa akceleratorско masno spektroskopijo (AMS), ki za analizo zahteva manj kot 1 g suhe snovi. Pridobljene datacije so primerjali s starostjo naselbine in ugotovili, da se starost kolesa ujema z mlajšo poselitveno fazo. Tako je leseno kolo najverjetneje staro približno 5150 let, kar ga uvršča med najstarejše tovrstne najdbe v Evropi in na svetu.

3.8 Organski materiali (kost, roževina, slonovina)

V muzejskih zbirkah hranimo veliko predmetov organskega izvora, pri katerih pogosto zaradi premalo izrazitih vizualnih značilnosti ne moremo določiti vrste materiala. Zato so naravoslovne preiskave koristna pomoč pri identifikaciji

kosti, roževine, slonovine in drugih organskih materialov. Pri raziskovanju arheoloških predmetov organskega izvora pa je za datiranje pomembna predvsem metoda radioaktivnega ogljika.

Optične preiskave in mikroskopiranje

Že s preprostim pregledom pod mikroskopom ali binokularno lupo z 20-kratno povečavo lahko pri slonovini opazimo značilne vzorce. Ti na presekih tvorijo konkavne in konveksne linije, ki se stikajo pod kotom 73°. Vendar pa za natančno izmero kotov potrebujemo prerez vzorca, kar pri predmetih kulturne dediščine skorajda ni mogoče, zato je tudi identifikacija izjemno težavna. Tudi razlikovanje med kostjo in roževino pod mikroskopom ni preprosto, zlasti če imamo pred seboj arheološki material, ki je v zemlji že toliko propadel, da je na površini izgubil svojo značilno strukturo. Prav tako je težko prepoznati ponaredke iz plastičnih mas, ki so se dragocenejšim organskim materialom približale tako po barvi kot strukturi in teži.

Ultravijolična fluorescenca (UVF)

Prisotnost minerala hidroksiapatita v kosti in slonovini povzroča značilno modro belo fluorescenca, ki postane s starostjo materiala bolj rumenkasta. Plastične imitacije večino UV svetlobe absorbirajo. Želvodina fluorescira rumeno in rjavo.

Metoda rentgenske difrakcije (XRD)

Rezultati rentgenske difrakcije so odkrili, da mineral hidroksiapatit, ki se nahaja v slonovini, proizvaja značilen difrakcijski vzorec.

Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija – FTIR, ramanska spektroskopija, metoda bližnje infrardeče spektroskopije – NIR

Pri raziskavah slonovine so z neporušno ramansko spektroskopijo v kombinaciji z metodo FTIR sprva ločevali med pravo slonovino in njenimi ponaredki, kasneje pa so na ta način uspeli določiti razlike med moderno afriško ter azijsko slonovino in okli mamuta ter razlike med starejšimi in novejšimi primerki slonovine. Na ta način kustosi pridobijo podatke o trgovskih poteh v različnih zgodovinskih obdobjih, konservatorji-restavratorji pa se po izsledkih raziskav odločijo za uporabo primernih postopkov. V zadnjem obdobju se je kot koristna izkazala tudi metoda bližnje infrardeče spektroskopije (NIR), ki je neporušna, *in situ* analitska tehnika za identifikacijo muzejskih predmetov, ki so izdelani iz slonovine, kosti, roževine ali njihovih sodobnejših imitacij iz plastike. Glede na kemijsko sestavo so v spektrih slonovine in kosti majhne razlike (kolagen), očitnejše pa so v spektrih roževine (keratin) in seveda plastičnih mas (npr. nitroceluloza).



Slika 33: Rekonstrukcija bakrenodobnega enoosnega voza (Mestni muzej Ljubljana, foto: Tomaž Lauko)

Datiranje z metodo radioaktivnega ogljika ^{14}C

Datiranje s to metodo se večinoma uporablja za določanje starosti arheoloških artefaktov, ki vsebujejo ogljik. V zadnjih letih je na tem področju izrazita uporaba novejšega in izpopolnjenega načina merjenja z akceleratorno masno spektroskopijo (AMS), ki so jo uporabili tudi za datiranje piščali iz Divjih bab I. Metoda je mikroporušna in zahteva majhne velikosti vzorcev v obliki izvrtin, iz katerih izločimo kostni kolagen, ki tvori okrog 15–17 % kostne mase, ostali netopni del pa zavržemo.

Primer: koščena piščal iz Divjih bab I

V paleolitskem jamskem najdišču Divje babe I (450 m) v dolini Idrije so med izkopavanji leta 1995 v peti mousterijski plasti našli stegenico mladega jamskega medveda, ki ima na zadnji strani štiri umetne luknje: dve celi in dve polovični. (slika 32) Jamo, ki je bila sicer brlog jamskih medvedov, so v času zadnje poledenitve uporabljali kot zatočišče tudi ljudje, najprej neandertalci in zatem kromanjonci. Ker so bili vzorci premajhni za tradicionalno metodo z radioaktivnim ogljikom, so za meritve uporabili akceleratorno masno spektrometrijo (AMS). Za datacijo tako starih vzorcev je izjemno pomembna njihova priprava: že kontaminacija z nekaj promili sodobnega ogljika »pomladi« 80.000 let star vzorec za približno 30.000 let. Metoda je porušna, saj potrebujemo vzorec oziroma izvrtino s premerom 4–5 mm, iz katere izločimo kostni kolagen z ekstrakcijo. Pri metodi AMS ekstrakt kolagena vložimo v kremenovo cev in žgemo pri 900° C. Dobljeni ogljikov dioksid prečistimo in zreduciramo v grafit, ki ga vložimo v ionski izvor aparature



Slika 34: Originalna najdba iz Divjih bab I (Narodni muzej Slovenije, foto: Tomaž Lauko)

AMS. Ta nato neposredno določa razmerje med koncentracijo radioaktivnega in stabilnega ogljika. Starost piščali je bila določena na 46.000 let.

Najnovejše datacije, pridobljene iz preiskav medvedjih zob z metodo elektronske spinske resonance (ESR), pa postavljajo plast s piščaljo v čas med 60.000 in 50.000 let pr. n. št. Glede na takšno starost je piščal lahko pripadala samo neandertalcu, saj v tem času v Evropi ni nobenih znakov o prisotnosti kromanjonca.

3.9 Plastika in sodobni materiali

Z naravoslovnimi metodami določamo vrsto plastike, starost, stopnjo razgradnje in izhodišča za konservatorsko-restavratorske postopke. Preiskave pa nam omogočajo tudi ločevanje ponaredkov, izdelanih iz plastičnih mas. Če je plastika nastala pred letom 1905, gre verjetno za naravni polimer ali polysintetični material (nitroceluloza, acetatna celuloza, kazein formaldehid), medtem ko po letu 1920 sledimo dramatičnemu porastu pravih plastičnih mas (bakelit, polivinil klorid, poliamid itd.).

V grobem je plastika mešanica polimerov, plastifikatorjev, polnil in drugih dodatkov. Za uspešno identifikacijo plastičnih mas je najpomembnejše prepoznavanje polimera. Danes obstaja okoli 50 skupin polimerov, medtem ko je različnih dodatkov na tisoče.

Metoda vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS)

Predstavlja neporušno, kvalitativno analizo dodatkov, ki se nahajajo v plastiki, pri čemer elektroni sežejo 2–3 μm v globino. Na ta način lahko identificiramo samo polnila na površini ali tik pod površino vzorca.

Metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS)

Neporušna metoda se uporablja za odkrivanje magnezija, aluminija, silicija in železa, ki so prisotni v polnilih. Polnila, ki jih dodajajo polimerom, izboljšujejo njihove fizikalne in tehnične lastnosti. Običajno so polnila sestavljena iz anorganskih (kalcijev karbonat, magnezijev karbonat itd.) in organskih materialov (lesna moka, najlon itd.).

Metoda totalnega odboja in Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija – ATR-FTIR, ramanska spektroskopija, metoda bližnje infrardeče spektroskopije – NIR

Za identifikacijo polimerov je najprimernejša metoda FTIR. Ob koncu devetdesetih so razvili tehniko ATR-FTIR, pri kateri predhodna priprava vzorca ni potrebna. Vzorec položimo na kristal diamanta ali germanija s premerom 2 mm in ga obsevamo, pri čemer žarki prodrejo le 2 μm v globino. Za uspešno identifikacijo prisotnega polimera so na voljo izčrpne referenčne knjižnice vzorcev. V zadnjem obdobju se za neporušno identifikacijo polimerov uporablja tudi ramanska spektroskopija, pri kateri laserski žarek prodre nekaj milimetrov globoko v vzorec. Posebna previdnost je potrebna pri analizi temnejših vzorcev, saj jih laserski žarek lahko požge. Metoda bližnje infrardeče spektroskopije (NIR) se je izkazala kot primerna pri prepoznavanju plastičnih ponaredkov dragocenih materialov (npr. slonovine).

Plinska kromatografija z masno spektroskopijo (GS-MS)

Tehnika GC-MS služi kvantitativni identifikaciji plastifikatorjev. Z njo lahko merimo tudi hlapne sestavine, ki so prisotne v plastifikatorjih.

Termogravimetrična analiza (TGA)

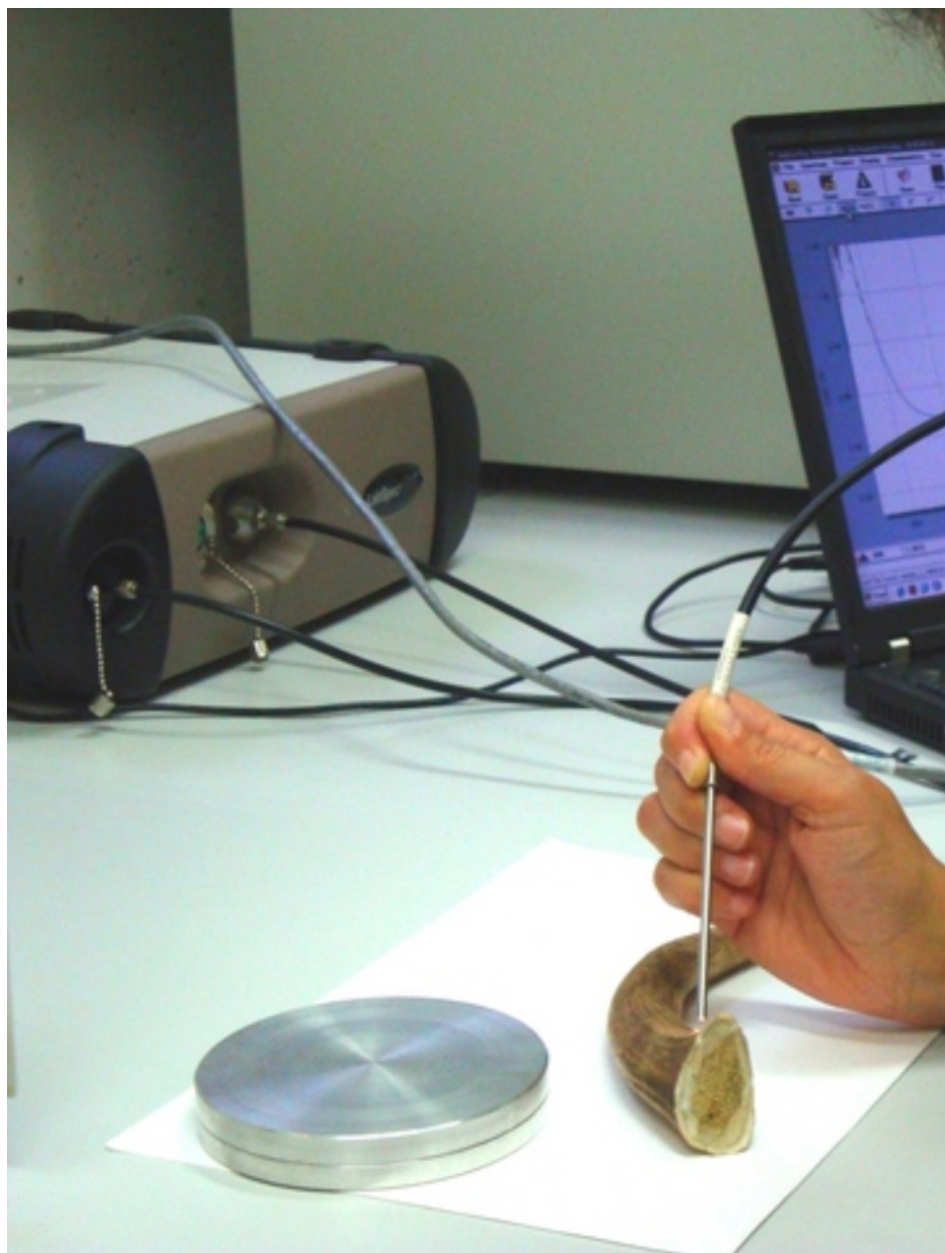
S to metodo merimo spremembe v teži, ki nastajajo ob segrevanju vzorca. Predstavlja porušno metodo, ki zahteva 100 mg vzorca in kratkotrajno – enourno segrevanje, pri katerem temperatura lahko naraste tudi do 1500° C.

Temperatura, pri kateri vzorec izgubi 50 % prvotne teže, služi za identifikacijo polimerov in plastifikatorjev.

Primer: identifikacija slonovine, kosti, roževine in plastičnih mas z metodo bližnje infrardeče spektroskopije (NIR)

Muzejski konservatorji-restavratorji in kustosi imamo pogosto opravka s predmeti iz slonovine, roževine, kosti in njihovih plastičnih imitacij, pri katerih zaradi pomanjkanja specifičnih znanj in premalo izrazitih vidnih značilnosti ne moremo določiti vrste materiala. Zato smo za njihovo preiskovanje

uporabili neporušno, *in situ* tehniko bližnje infrardeče spektroskopije (NIR). (slika 33) Ker metoda še ni bila preizkušena na tovrstnem materialu, je bilo potrebno najprej ustvariti referenčno bazo podatkov, s katero smo preverjali rezultate preiskav na 40 predmetih iz slonovine, kosti, roževine in na videz podobnih plastičnih mas iz zbirke Oddelka za zgodovino in uporabno umetnost Narodnega muzeja Slovenije. Večina

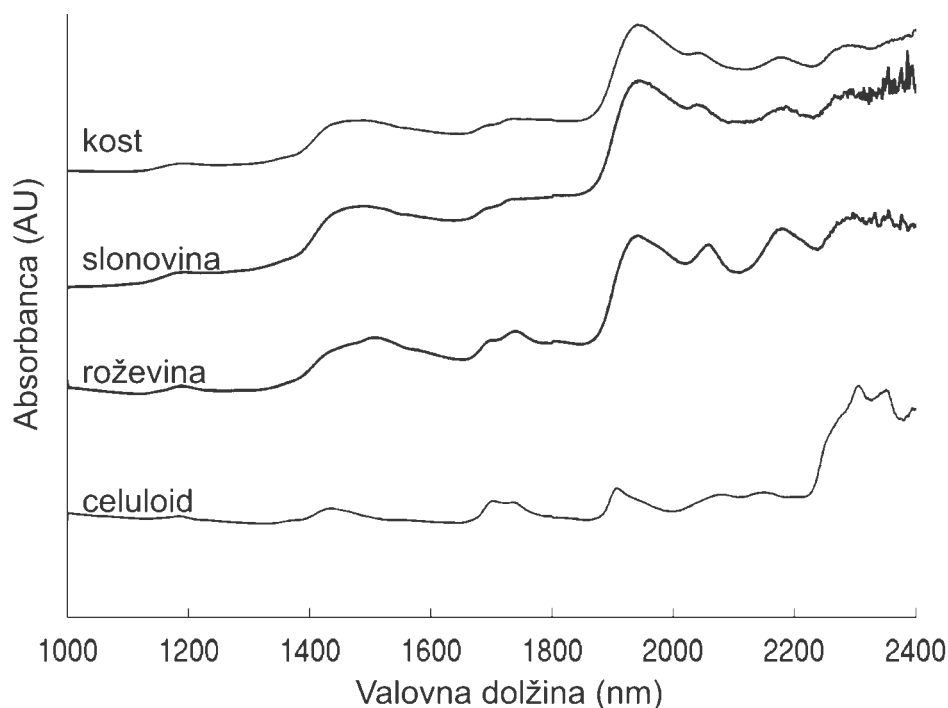


Slika 35: S prenosnim instrumentom je delo preprosto in raziskave lahko opravimo zunaj laboratorijev (foto: Matija Strlič)

analiziranih predmetov iz zbirke izvira iz 19. stoletja. (slika 34) Metodo bližnje infrardeče spektroskopije smo želeli preizkusiti predvsem za prepoznavanje ponaredkov slonovine. Ta dragoceni material so v drugi polovici 19. stoletja začele nadomeščati cenejše imitacije iz plastičnih mas, predvsem nitroceluloza. To je bila ena najzgodnejših tovrstnih surovin, ki se je dragoceni slonovini približala tako po barvi in strukturi kot tudi po teži. Kot zanimiv se je izkazal predmet iz sredine 20. stoletja, za katerega smo domnevali, da je izdelan iz plastike. Iz posnetega spektra pa smo ugotovili, da je v resnici izdelan iz slonovine. Pridobljeni rezultati so vsekakor dokazali primernost tehnike za hitro razlikovanje med predmeti, izdelanimi iz kosti, roževine in slonovine ter njihovimi posnetki iz plastičnih mas. (slika 35)



Slika 36: Predmeti z Oddelka za zgodovino in uporabno umetnost, analizirani z metodo NIR (Narodni muzej Slovenije, foto: Nataša Nemeček)



Slika 37: S kemometričnimi metodami razlikujemo na pogled podobne spektre (avtor: Matija Strlič, Linda Csefalvayova)

4. Preglednica s kratkim opisom naravoslovnih metod

VRSTA MATERIALA	METODA	PORUŠNA	NEPORUŠNA	REZULTATI
KOVINA	Optične preiskave		X	Osnovne informacije o predmetu (ohranjenost, poškodbe, tehnika izdelave).
	Rentgenska radiografija		X	Notranja struktura kovine, tehnologija izdelave, ohranjenost.
	Nevtronska radiografija		X	Prisotnost organskih materialov in pregledovanje debelih plasti kovine ter Pb in Au.
	XRF-EDS (metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije)		X	Kvalitativna in kvantitativna sestava zlitin.
	PIXE (metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov)		X	Kvalitativna in kvantitativna sestava zlitin
	XRD (metoda rentgenske difrakcije)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Identifikacija korozijskih produktov in patine.
	Metalografske analize	X (nekaj mm ² vzorca)		Ugotavljanje vrste nečistoč, vrsta toplotne obdelave, tehnologija izdelave.
	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Informacije o tehniki izdelave in kemijski sestavi korozijskih produktov.
	ICP-AES (atomska emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo)	X (1–5 mg vzorca)		Kemijska sestava, iz katere sklepamo o izvoru kovin in tehnoloških postopkih.
KERAMIKA	Optične preiskave		X	Osnovne informacije o predmetu (ohranjenost, poškodbe, tehnika izdelave).
	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Nepravilnosti na površini, prisotnost umetnih oz. kasneje dodanih materialov.
	Rentgenska radiografija		X	Nepravilnosti v sestavi keramike, tehnologija izdelave, pretekli restavratorski posegi.
	CT (računalniška tomografija)		X	Tridimenzionalna slika notranjosti predmetov.

	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Tehnika izdelave, analiza mikroelementov in opredelitev izvora ter vrste uporabljene gline.
	XRD (metoda rentgenske difrakcije)	X (3–5 g uprašenega vzorca)	X (predmeti manjši od 60 cm)	Določanje temperature žganja.
	XRF-EDS (metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije)		X	Kvalitativna analiza glazur, pigmentov in črepa ter ugotavljanje izvora gline.
	PIXE (metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov)		X	Identifikacija glazur, pigmentov ter uporabljenih glinenih materialov.
	AAS (atomska absorpcijska spektrometrija)	X (50 mg vzorca)		Ugotavljanje porekla oz. izvora keramike.
	NAA (nevtronska aktivacijska analiza)	X (50 mg vzorca)		Ugotavljanje porekla oz. izvora keramike.
	ICP-AES (induktivno sklopljena plazma z atomsko emisijsko spektroskopijo)	X (20–50 mg vzorca)		Ugotavljanje porekla oz. izvora keramike in vrste glinenega materiala.
	TL (datiranje s termoluminiscenco)	X (30–100 mg vzorca)		Datiranje keramike vrste terakota in drugih vrst nizko žgane keramike.
STEKLO	Optične preiskave		X	Osnovne informacije o predmetu (ohranjenost, poškodbe, tehnika izdelave).
	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Ugotavljanje avtentičnosti, izvora predmetov ter stopnje propada stekla.
	XRF-EDS (metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije)		X	Kvalitativna in kvantitativna sestava, tehnologija izdelave.
	PIXE (metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov)		X	Kvantitativna analiza sestave stekla, ugotavljanje izvora surovega materiala.
	LA ICP MS (induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo in laserskim odparevanjem)	X (50 mg vzorca)	X (predmeti velikosti do 5 cm)	Ugotavljanje izvora surovega materiala in stopnje propada stekla.
	FTIR (Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)	X (nekaj µg vzorca)	X (optična vlakna)	Ugotavljanje vzrokov za propadanje stekla, raziskovanje ustreznosti lepil.

	ICP-MS (induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo)	X (50 mg vzorca)		Ugotavljanje izvora kamna.
	SIA (analiza stabilnih izotopov)	X (20–50 mg vzorca)		Ugotavljanje izvora marmorja.
	ESR (elektronska spinska resonančna spektroskopija)	X (100 mg vzorca)		Ugotavljanje izvora ter vrste marmorja.
PAPIR	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Ugotavljanje preslikav in vrste poškodb.
	IRR (preiskave z infrardečo reflektografijo)		X	Ugotavljanje prisotnosti podslikav, razlikovanje med pigmenti in črnili.
	Radiografija (rentgenski žarki in žarki beta)		X	Spremembe v gostoti materiala.
	Optično mikroskopiranje	X (najmanj 0,5 cm ²)		Ugotavljanje vrste vlaken in tehnologije izdelave.
	SEM (vrstična elektronska mikroskopija)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Določanje vrste vlaken in poškodb, ki so posledica razgradnje.
	XRF-EDS (metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije)		X	Določanje sestave črnili.
	PIXE (metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov)		X	Določanje sestave črnili, kvalitativna analiza pigmentov, ugotavljanje avtentičnosti.
	ATR-FTIR (metoda totalnega odboja in Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)		X	Ugotavljanje prisotnosti klejenja, določanje vrste in sestave polnil.
	Kromatografija	X (1–2 mm ²)		Identifikacija pigmentov, raziskovanje degradacije papirja.
LES IN POHIŠTVO	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Razlikovanje med vrstami politur.
	Mikroskopiranje	X (vzorec velikosti 5x5x5 mm)		Določanje vrste lesa.
	Dendrokronologija	X (izvrtina s premerom 8 mm)		Datacija.
	Kromatografija	X (1–2 mm ²)		Identifikacija naravnih smol, voskov in sušičih olj.

TEKSTIL	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Razlike med starim in kasneje dodanim tekstilom.
	Optično mikroskopiranje	X (2–3 mm dolge niti)		Identifikacija preje, način tkanja, potek votka in osnove ter gostota tkanja.
	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Ugotavljanje fotodegradacijskih procesov, vrsta uporabljenih lužil.
	PIXE (protonsko vzbujeni rentgenski žarki)		X	Ugotavljanje prisotnosti barvil, ki vsebujejo kovinske elemente.
	FTIR (Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)	X (nekaj μg vzorca)	X (optična vlakna)	Identifikacija vlaken, barvil, lužil ter ugotavljanje stopnje degradacije tekstila.
	Ramanska spektroskopija	X (samo v omejenih primerih zahteva nekaj μg vzorca)	X (metoda je v osnovi neporušna)	Vrsta prisotnega barvila.
	UV-VIS spektroskopija	X (2–3 mm dolge niti)		Identifikacija prisotnih barvil, pomoč pri konserviranju-restavriranju.
	TGA (toplotne in termogravimetrične analize)	X (5–10 mg vzorca)		Ugotavljanje degradacije tekstilnih vlaken.
	Kromatografija	X (1–2 mm^2)		Identifikacija barvil.
KAMEN	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Razlike med novim in starejšim marmorjem ter apnencem, prisotnost kasneje dodanih materialov.
	Optično mikroskopiranje	X (nekaj mm^2 vzorca)		Ugotavljanje mineralne sestave, geološkega porekla, tehnike izdelave.
	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Raziskovanje procesov, ki botrujejo propadu kamna.
	XRD (metoda rentgenske difrakcije)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Ugotavljanje mineralne sestave kamnin ter procesov, ki botrujejo propadu kamna.
	NAA (nevtronska aktivacijska analiza)	X (1 g vzorca)		Ugotavljanje izvora.

	FTIR (Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)	X (nekaj µg vzorca)	X (optična vlakna)	Ugotavljanje sestave smolnih premazov na pohištvu.
	Datiranje z metodo radioaktivnega ogljika ¹⁴ C	X (10–20 g vzorca)		Datiranje.
ORGANSKI MATERIALI (kost, roževina, slonovina)	UVF (ultravijolična fluorescenca)		X	Po barvi fluorescenčne svetlobe, je mogoče razlikovati med kostjo, slonovino in roževino.
	Optične preiskave in mikroskopiranje	X (vzorec velikosti do 1 cm ²)	X	Osnovne informacije o predmetu (ohranjenost, poškodbe, tehnika izdelave).
	XRD (metoda rentgenske difrakcije)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Hidroksiapatit proizvaja značilen difrakcijski vzorec.
	FTIR (Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)	X (nekaj µg vzorca)	X (optična vlakna)	Razlikovanje med slonovino in njenimi ponaredki, razlikovanje med afriško in azijsko slonovino.
	NIR (metoda bližnje infrardeče spektroskopije)		X	Ugotavljanje razlik med slonovino, kostjo in roževino.
	Datiranje z metodo radioaktivnega ogljika ¹⁴ C	X (izvrtina s premerom 4–5 mm)		Datiranje.
PLASTIKA IN SODOBNI MATERIALI	SEM-EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov)	X	X (predmeti manjši od 60 cm)	Identifikacija polnil.
	XRF-EDS (metoda rentgenske fluorescenčne spektrometrije)		X	Identifikacija polnil.
	ATR-FTIR (metoda totalnega odboja in Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija)		X	Identifikacija polimera.
	NIR (metoda bližnje infrardeče spektroskopije)		X	Prepoznavanje ponaredkov iz plastičnih mas.
	Kromatografija	X (1–2 mm ²)		Identifikacija plastifikatorjev.
	TGA (termogravimetrične analize)	X (5–10 mg vzorca)		Identifikacija polimerov in plastifikatorjev.

Zahvala

Avtorica se za koristne napotke zahvaljuje Zoranu Miliću, dr. Žigi Šmitu, Ivo Nemcu, dr. Matiji Strliču in dr. Tomažu Lazarju.

Prav tako se zahvaljujem vsem, ki so prijazno odstopili fotografije za pričujoči članek: dr. Alenki Miškec, dr. Tomažu Lazarju, Zoranu Miliću, mag. Goji Pajagić Bregar in Poloni Bitenc iz Narodnega muzeja Slovenije, Sabini Kramar iz Restavratorskega centra, dr. Žigi Šmitu s Fakultete za matematiko in fiziko, dr. Jedert Vodopivec iz Arhiva republike Slovenije in dr. Katarini Čufar z Biotehniške fakultete.

5. Literatura

Paul Craddock, *Scientific investigation of copies, fakes and forgeries*, Oxford 2009.

M. Mark Pollard, Carl Heron, *Archaeological Chemistry*, Cambridge 1996.

Enrico Ciliberto, Giuseppe Spoto, *Modern Analytical Methods in Art and Archeology*, New York 2000.

Barbara Stuart, *Analytical Techniques in Materials Conservation*, Chichester 2007.

G. A. Wagner, Thermoluminescence Dating, *Handbooks for Archaeologists*, No. 1, Strasbourg 1983.

Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural heritage (ur. Dudley Creagh, David Bradley), Volume 2, Oxford 2007.

Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials (ur. Koen H. A. Janssens, René Grieken), Oxford 2004.

Gilberto Artioli, *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*, Oxford 2010.

Julian Henderson, *The science and archaeology of materials: an investigation of inorganic materials*, London 2000.

Blaž Šeme, Ustvarjalnost, inovativnost in varovanje kulturne dediščine, *Argo*, 53/1, Ljubljana 2010.

Kovina

Zoran Milić, Jana Šubic Prisljan, Uporaba rentgenskih žarkov v arheologiji in arheološki konservaciji, *Argo*, 40/2, 1997, str. 91, 92.

Zoran Milić, Jože Rant, Uporaba nevtronske radiografije pri konserviranju rimskega bodala, *Argo*, 40/1, 1997, str. 136–137.

Zoran Milić, Konserviranje in restavriranje rimskega meča z leseno nožnico iz reke Ljubljance, *Arheološki vestnik* 56, Ljubljana 2000, str. 187.

Žiga Šmit in Primož Pelicon, Analysis of copper-alloy fittings on Roman *gladius* from river Ljubljana, *Arheološki vestnik*, 51, Ljubljana 2000, str. 187.

Žiga Šmit, Janka Istenič, Viktor Gerdun, Zoran Milić, Ana Maldenovič, Arheometrične analize fibul skupine Alesia s slovenskih najdišč, *Arheološki vestnik*, 56, 2005, str. 228–232.

Dimitrij Kmetič, Jana Horvat, Franc Vodopivec, Metalografske preiskave rimskega republikanskega orožja z Gradu pri Šmihelu, *Arheološki vestnik*, 55, Ljubljana 2004, str. 291–312.

Alenka Miškec, Miran Pflaum, Nedestruktivne naravoslovne raziskave zakladne najdbe z Drnovega, Naravoslovne raziskave premične arheološke dediščine v Sloveniji 1998–2008, *Argo*, 53/1, 2010, str. 74–76.

Neva Trampuž Orel, Arheometalurške raziskave v Sloveniji. Zgodovina raziskav prazgodovinskih barvnih kovin, *Arheološki vestnik*, 50, Ljubljana 1999, str. 407–429.

Andrej Paulin, Neva Trampuž Orel, Metalurške raziskave pri arheometalurških projektih Narodnega muzeja Slovenije, *Materiali in tehnologije*, 37/2, 2003, str. 251, 252.

Keramika

Romuald Zlatunič, Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike, *Histria archaeologica*, 36/2005, str. 96–107.

Y. Sha, P. Q. Zhang, Blue and White Porcelain Analyzed by External Beam PIXE, *X-Rays for Archaeology* (ur. M. Uda, G. Demortier), Dordrecht 2005, str. 173–179.

Nina Zupančič, Metka Munda, Raziskave neolitske in rimske keramike s Srmina pri Kopru, *RMZ-Materials and Geoenviroment*, Vol. 53. No. 1, 2006, str. 49.

Nina Zupančič, Analize gline in opek, *Ilovica pri Vranskem*, Ljubljana 2006, str. 253–254.

Steklo

Irena Lazar, Analize antičnega stekla – Brez pravih vprašanja ni pravih odgovorov, Naravoslovne raziskave premične arheološke dediščine v Sloveniji 1998–2008, *Argo*, 53/1, 2010, str. 84.

Žiga Šmit, Spektroskopske analize stekla, *Steklo iz 15. in 16. stoletja*, Ljubljana 2007, str. 169–173.

Timotej Knific, Srednji vek, Pivski rog, *Ljubljana - kulturna dediščina reke*, Ljubljana 2008, str. 114.

Žiga Šmit, David Jezeršek, Timotej Knific, Janka Istenič, Raziskave zgodnjerednjeveškega stekla z ozemlja Slovenije, Naravoslovne raziskave premične arheološke dediščine v Sloveniji 1998–2008, *Argo*, 53/1, 2010, str. 87.

Tekstil

Ágnes Tímár-Balázsy, Dinah Eastop, *Chemical principles of textile conservation*, Oxford 2005, str. 381–409.

Scientific analyses of ancient and historic textiles, AHRC Research centre for textile Conservation and textile Studies, First Annual Conference 13–15 July 2004, London 2005, str. 6, 7.

Goja Pajagič Bregar, Pixe metoda za analiziranje drevnog tekstila iz grobnica, *Diana*, 10, Beograd 2004/2005, str. 146.

Žiga Šmit, Analiza fragmenata tkanina metodom PIXE, *Diana*, 10, Beograd 2004/2005, str. 147, 148.

Paul Garside, Paul Wyeth, Identiffication of cellulosic fibres by ftir spectroscopy, *Studies in Conservation*, 48, London 2003, str. 269–275.

Goja Pajagič Bregar, Raziskave in konserviranje preje z Ljubljanskega Barja, Koliščarska naselbina Stare Gmajne in njen čas (ur. Anton Velušček, založba ZRC), *Opera Instituti Archaeologici Sloveniae*, Ljubljana 2009, str. 309–318.

Eva Ilc, Tekstil 3.6, Priročnik, Skupnost muzejev Slovenije, Ljubljana 2000, str. 4.

Kamen

Richard Newmann, Overview of Current Scientific Research on Stone Sculpture, *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, Washington 2001, str. 59–67.

Papir

Mario Braun, Dokumentiranje i nedestruktivne metode ispitavanja stanja papira, *Konserviranje i restauriranje papira 4 – Grafički material*, Ludberg 2004, str. 79, 80.

Jedert Vodopivec, Ampelografski gvaši bratov Kreuzer: Analiza in celostna zaščita, *Argo*, 52/1–2, Ljubljana 2009, str. 64, 65.

Jana Kolar, Matija Strlič, Miloš Budnar, Jasna Malešič, Vid Simon Šelih, Jure Simčič, Stabilisation of corrosive iron gall inks, *Acta Chimica* 50, 2003, str. 763–770.

Tanja Trafela, Matija Strlič, Jana Kolar, Dirk Andreas Lichtblau, Manfred Anders, Danijela Pucko Mencigar, Boris Pihlar, Non-destructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation, *Analytical Chemistry*, 79, 2007, str. 6319–6323.

Les in pohištvo

Katarina Čufar, Tom Levanič, Dendrokronologija kot metoda za datiranje lesa/Dendrochronology as a method for dating wood, *Les v restavraciji/Wood in the process of restoration*, Ljubljana 2000, str. 32, 33.

Sneža Tecco Hvala, Razvoj in aplikacija dendrokronologije v arheologiji na slovenskem prostoru, *Arheo*, 15, Ljubljana 1992, str. 64–70.

Mija Oter Gorenčič, Dendrokronologija in umetnostnozgodovinsko raziskovanje, *Umetnostna kronika*, 10/2006, Ljubljana 2006, str. 16–19.

Miladi Makuc Semion, Priprave na konservatorsko-restavratorski poseg, konserviranje in restavriranje lesenega nosilca (transport, preiskave, dezinfekcija, čiščenje, utrjevanje), *Lesena plastika II (skripta)*, Ljubljana 2010, str. 8.

Anton Velušček, Katarina Čufar, Martin Zupančič, Prazgodovinsko leseno kolo z osjo s kolišča Stare gmajne na Ljubljanskem barju, Koliščarska naselbina Stare gmajne in njen čas (ur. Anton Velušček, založba ZRC), *Opera Instituti Archaeologici Sloveniae*, Ljubljana 2009, str. 217–221.

Organski materiali

Radiokarbonsko datiranje kosti in oglja iz Divjih Bab I, *Mousterienska koščena piščal in druge najdbe iz Divjih Bab I v Sloveniji* (ur. Ivan Turk, Znanstvenoraziskovalni center SAZU), Ljubljana 2007, str. 52–55.

Howell G. M. Edwards, Dennis W. Farwell, Jacci M. Holder, Emma E. Lawson, Fourier Transform-Raman Spectroscopy of Ivory: A Non-destructive Diagnostic Technique, *Studies in Conservation*, 43, 1998, str. 9–16.

Nataša Nemeček, Linda Cséfalvayová, Matija Strlič, Identifikacija roževine, slonovine in kosti z metodo bližnje infrardeče spektroskopije (NIR), Naravoslovne raziskave premične arheološke dediščine v Sloveniji 1998–2008, *Argo*, 53/1, 2010, str. 114.

Plastika

Yvonne Shashoua, *Conservation of Plastics, Materials Science, Degradation and Preservation*, Oxford 2008, str. 134–144.