

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii



pod redakcją
Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki



WYDZIAŁ
ARCHEOLOGII

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii

pod redakcją

Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki

Poznań 2021

Mikroprzeszłość
Badania specjalistyczne w archeologii

Recenzje:
dr hab. Maria Lityńska-Zajac, prof. IAE PAN
dr hab. Marek Nowak, prof. UJ

Redakcja:
Aldona Kurzawska
Iwona Sobkowiak-Tabaka

Opracowanie techniczne i skład komputerowy:
Bartłomiej Gruszka

Korekta językowa:
Agnieszka Gruszka

Projekt okładki i rycin poprzedzających rozdziały:
Przemysław Matejko

ISBN: 978-83-946591-8-9

<https://doi.org/10.14746/WA.2021.1.978-83-946591-8-9>

Monografia jest dostępna online w Repozytorium Uniwersytetu im A. Mickiewicza w Poznaniu
<https://repozytorium.amu.edu.pl/>

Wydział Archeologii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Publikacja dofinansowana z Projektu Wydziału Archeologii nr DEC/19/WArch/2021

Copyright by Faculty of Archaeology Adam Mickiewicz University in Poznań and authors

Poznań 2021

Nakład:
200 egz.

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
Andrzej Michałowski	
Wprowadzenie	7
Aldona Kurzawska, Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Palinologia	13
Piotr Kołaczek, Monika Karpińska-Kołaczek, Sambor Czerwiński, Katarzyna Marcisz, Mariusz Lamentowicz	
Archeobotanika	31
Magdalena Moskal-del Hoyo	
Dendroarcheologia	67
Henryk P. Dąbrowski	
Mikroskamieniałości okrzemkowe	89
Monika Rzodkiewicz	
Wioślarki	115
Izabela Zawiska	
Archeoentomologia	131
Marcin Kadej, Szymon Konwerski, Agata Hałuszko	
Archeomalakologia	155
Aldona Kurzawska	
Izotopy stabilne węgla ($\delta^{13}\text{C}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w archeomalakologii	181
Karina Apolinarska	
Archeozoologia	199
Jarosław Wilczyński	

Antropologia fizyczna	219
Dorota Lorkiewicz-Muszyńska, Julia Sobol, Wojciech Kociemba, Anna Hyrchała, Mariusz Glapiński	
Archeogenetyka	249
Maciej Chyleński	
Mikromorfologia	277
Karolina Leszczyńska, Michał Jankowiak	
Petroarcheologia	297
Piotr Gunia, Ewa Lisowska	
Surowce krzemionkowe – możliwości badań	315
Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Traseologia	333
Katarzyna Pyżewicz	
Ceramika – badania petroarcheologiczne	353
Piotr Gunia, Marta Krueger, Ewa Lisowska	
Ceramika – badania osadów organicznych wnętrza naczyń	367
Marta Krueger	
Tekstylnia	387
Maria Cybulska, Anna Drązkowska	
Archeometalurgia	407
Marcin Biborski, Mateusz Biborski	
Mikroskopy stosowane w archeologii	431
Piotr Gunia, Ewa Lisowska, Aldona Kurzawska	
Ręczny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) w archeologii	443
Michał Krueger	
Wykaz autorów	451



Mikroskopy stosowane w archeologii

Piotr Gunia, Ewa Lisowska, Aldona Kurzawska

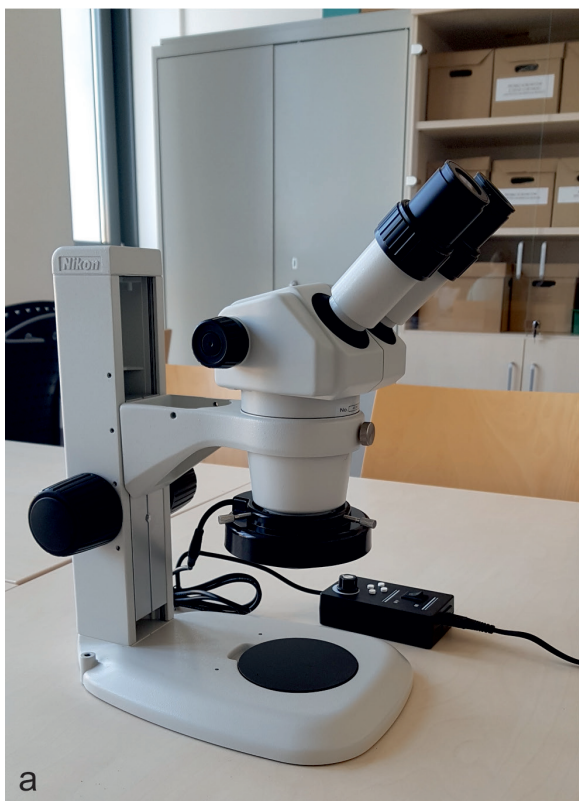
Zastosowanie różnych technik mikroskopowych zarówno w badaniach zabytków archeologicznych, jak i w badaniach dawnego środowiska naturalnego ma na celu uzyskanie powiększonego obrazu niewielkich obiektów i interesujących nas detali. W wielu dziedzinach wspierających badania archeologiczne, w laboratoriach, stosowane są urządzenia optyczne pozwalające dokładnie zobrazować badane przedmioty, próbki czy preparaty. Dzięki temu uzyskujemy w skali mikroskopowej różne informacje, np. o kształcie, rozmiarze, strukturze czy morfologii i topografii badanych obiektów. Często umożliwiają one zarówno identyfikację interesującego nas materiału, jak i rozpoznanie cech specyficznych dla badanych artefaktów. Mikroskopy wykorzystywane do specjalistycznych badań archeologicznych ze względu na zastosowany rodzaj promieniowania i metody obrazowania możemy podzielić na dwa podstawowe rodzaje. Są to mikroskopy optyczne i elektronowe (Bartoszek i Rosowski 2017).

MIKROSKOPY OPTYCZNE

Mikroskopy optyczne/światłne to jedno z podstawowych sprzętów laboratoryjnych, umożliwiające sprawną pracę przy obserwacji i identyfikacji

obiektów oraz wykonanie niezbędnych mikropomiarów. Wyposażone w aparat, kamerę oraz – w wersji cyfrowej – podłączone do komputera pozwalają na bardzo sprawną i szybką dokumentację obserwowanych obiektów oraz ich szczególnych cech.

Najważniejszymi elementami mikroskopu są obiektyw i okular. Obserwowany obiekt zostaje powiększony poprzez okular i przez obiektyw. Wielkość powiększenia to iloczyn powiększeń tych dwóch elementów, a zależy przede wszystkim od zdolności rozdzielczej danego mikroskopu, którą ograniczają parametry samego obiektywu. Parametry określonego mikroskopu dostosowujemy zarówno do obserwowanych obiektów, jak i typu wykonywanej pracy. Kluczowe są tu: rodzaj zastosowanych powiększeń i ich zakres, głębokość ostrości (stosunek powiększenia do rozdzielczości), apertura numeryczna obiektywu, jakość zastosowanej optyki oraz rodzaj wybranego oświetlenia. Współczesne mikroskopy posiadają elementy sterowane za pomocą zaawansowanej elektroniki. Dodatkowe możliwości zostały uzyskane również przez zastosowanie detektorów cyfrowych, dzięki którym obraz poddawany jest obróbce graficznej, a jego jakość uzależniona jest od oprogramowania i parametrów komputera sterującego mikroskopem.



Ryc. 1. a – mikroskop stereoskopowy w Laboratorium Analiz Mikroskopowych w Archeologii ArcheoMikroLab na Wydziale Archeologii UAM; b - mikroskop laboratoryjny/biologiczny w Ośrodku Studiów Pradziejowych i Średniowiecznych Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Poznaniu. Fot. A. Kurzawska

MIKROSKOP STEREOSKOPOWY

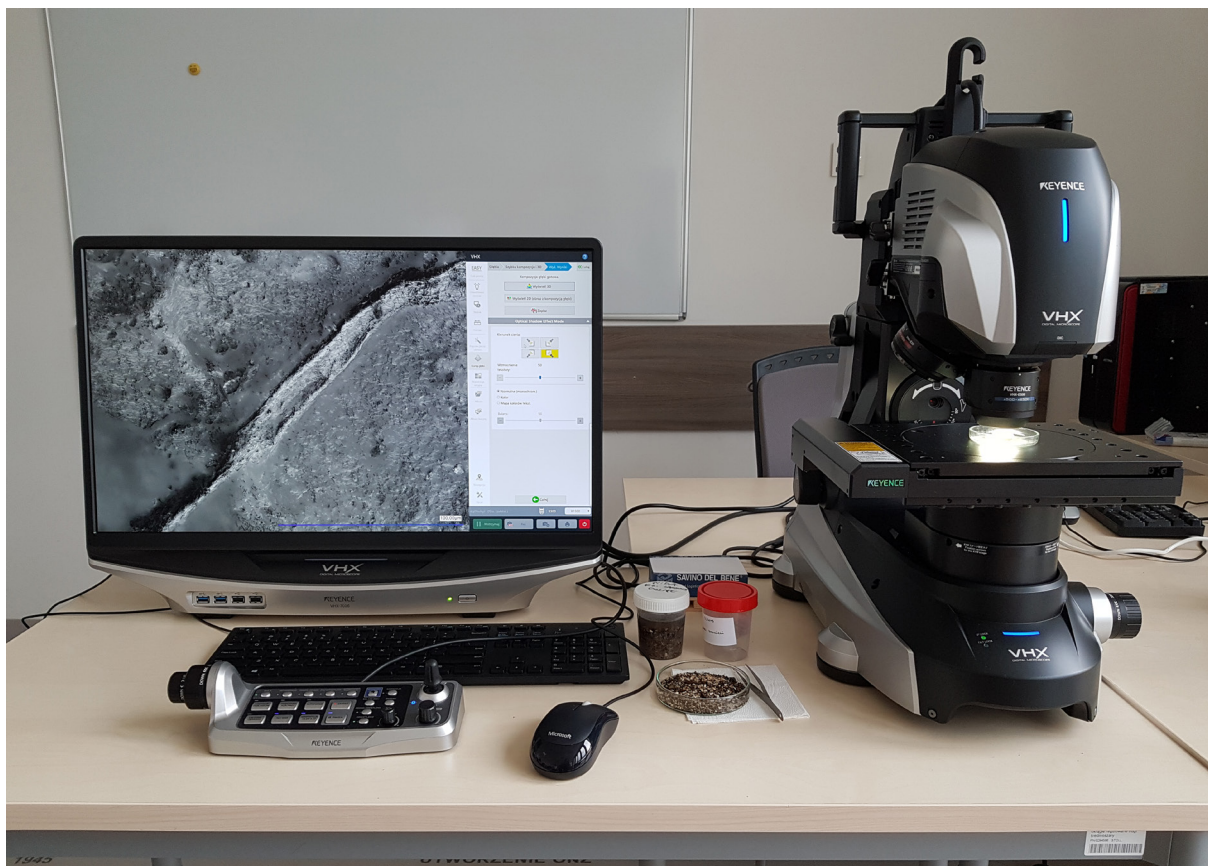
Mikroskop stereoskopowy, zwany często binokulem, pozwala na obserwację obiektów w świetle odbitym (ryc. 1a). Jest to podstawowy mikroskop stosowany w bardzo wielu dyscyplinach opisywanych w tym tomie (np. w archeobotanice, dendroarcheologii, archeoentomologii, archeomalakologii, badaniu ceramiki czy tekstyliów).

Jakość tego sprzętu uzależniona jest przede wszystkim od wyżej wspomnianych parametrów, które powinny być dostosowane do wielkości obserwowanych obiektów. W przypadku tego mikroskopu bardzo istotna jest tzw. odległość robocza. Jest to odległość między przednią soczewką obiektywu a najwyższym punktem obiektu, kiedy jest on obserwowany. Zwykle odległość ta zmniejsza się wraz ze wzrostem powiększenia. Odległość robocza decyduje o użyteczności mikroskopów stereoskopowych zwłaszcza w przypadku oglądania obiektów, którymi poruszamy i które obserwujemy z różnych stron. Tego typu mikroskop

w wersji podstawowej ma zazwyczaj niewielkie rozmiary i jest wygodnym narzędziem badawczym, a zakres jego powiększeń umożliwia wstępną obserwację i weryfikację badanych próbek i obiektów. Przykładowo, mogą to być: drobne szczątki roślin i zwierząt, odciski ziarniaków, odciski tkanin, włókien na ceramice, ślady pozostałości substancji organicznych na zabytkach. Weryfikacja za pomocą binokularu służy też selekcji próbek do dalszych analiz. Mikroskop stereoskopowy, który jest wyposażony dodatkowo w system dokumentacji obrazu (kamerę czy aparat cyfrowy), jest przeznaczony do sprawnej rejestracji obserwowanych obiektów i stosowany jest również w bardzo wielu dziedzinach nauki (nie tylko w archeologii).

MIKROSKOP LABORATORYJNY

Za pomocą biologicznych mikroskopów laboratoryjnych w świetle przechodzącym obserwowane są cienkie, przezroczyste preparaty biologiczne



Ryc. 2. Mikroskop cyfrowy Keyence VHX-7000 w Laboratorium Analiz Mikroskopowych w Archeologii ArcheoMikroLab na Wydziale Archeologii UAM. Fot. A. Kurzawska

(ryc. 1b). Są one wcześniej odpowiednio przygotowywane i znajdują się na szkiełku podstawowym, które umieszcza się na stoliku roboczym mikroskopu. Preparaty można obserwować w różnych powiększeniach, w zależności od wybranego obiektywu. Obiektywy umieszczone są na odpowiednim uchwycie (tzw. rewolwerowym), który umożliwia szybką ich zmianę w celu zmiany powiększenia obserwowanego obiektu znajdującego się w preparacie. Tego typu mikroskopy wykorzystywane są najczęściej w badaniach preparatów biologicznych zawierających makroskopowo niewidoczne szczątki roślin oraz ziarna pyłku (por. Kołaczek i in. w tym tomie; Moskal-del Hoyo, w tym tomie).

MIKROSKOPY CYFROWE

Osobną kategorią mikroskopów świetlnych stanowią obecnie mikroskopy cyfrowe, które dają szerokie możliwości obserwacji. Wśród nich mamy

bardzo dużą różnorodność związaną z jakością uzyskanego obrazu, od prostych i małych urządzeń podłączanych do komputera, o stosunkowo niewielkich powiększeniach (często wykorzystywanych w terenie czy do szybkich kontrolnych obserwacji) poprzez zaawansowane technologicznie mikroskopy z możliwością obserwacji obiektów w świetle odbitym lub przechodzącym, z szerokim zakresem powiększeń, skanowaniem 2D i 3D, z pełną głębią ostrości oglądanego obszaru, możliwością łączenia obrazów, powiększeniach rzędu 2500× i wieloma innymi zaawansowanymi funkcjami w jednym urządzeniu (ryc. 2). Zdecydowaną zaletą tych mikroskopów jest połączenie bardzo dobrej jakości obrazu uzyskanego w świetle odbitym lub przechodzącym z ich natychmiastową dokumentacją w postaci wykonanych cyfrowo obrazów, na które dodatkowo można nanieść pomiary i dokonać ich zmian, jak w każdym pliku graficznym. Praca z tego typu mikroskopami pozwala na szybką i wysokiej jakości analizę wizualną oglądanych obiektów.

MIKROSKOP METALOGRAFICZNY

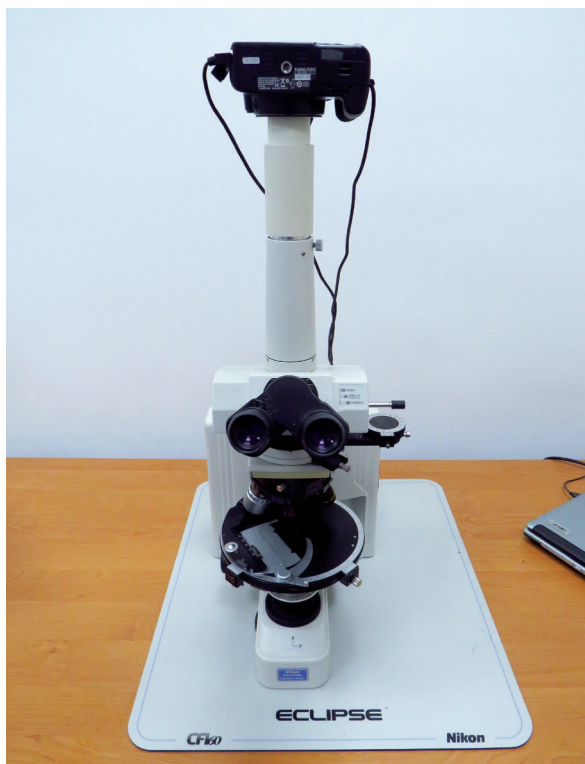
To mikroskop wykorzystywany do badań nieprzezroczystych próbek w świetle odbitym, w jasnym polu. Wyposażony jest w stolik roboczy oraz obiektywy osadzone na uchwycie rewolwerowym. Używany jest do badania struktury metali i ich stopów (z wykorzystaniem tzw. zgładów metalograficznych), wykrywania mikropęknięć w metalach, dokonywania pomiarów, obliczania udziału fazowego, obserwacji wrostków, wtrąceń, skaz i wielu istotnych, z punktu widzenia metalurgii, cech materiałowych (por. Biborski, w tym tomie). Wykorzystywany jest również w badaniach traseologicznych, np. krzemieni i zabytków wykonanych z kości lub poroża (por. Pyżewicz, w tym tomie) oraz oznaczania węgla drzewnych.

MIKROSKOP POLARYZACYJNY

To mikroskop wykorzystywany najczęściej w badaniach petrograficznych, ale również służy identyfikacji włókien w badaniach tekstyliów (test Herzoga) (por. Cybulska i Dążkowska, w tym tomie) oraz identyfikacji skrobi (ryc. 3). Analizy można prowadzić tu w świetle przechodzącym lub odbitym. Istotnymi częściami tego mikroskopu są dwie płytki umożliwiające uzyskanie wiązki światła spolaryzowanego, czyli tzw. nikole, z których jedna (polaryzator) znajduje się przed badanym preparatem, a druga (analyzer) na drodze promieni świetlnych bezpośrednio kierowanych do oka obserwatora.

Do innych elementów wyposażenia mikroskopu polaryzacyjnego należą: stolik obrotowy z noniusem i skalą umożliwiającą odczyt kątów w zakresie od 0° do 360°, zestaw soczewek do uzyskiwania światła zbieżnego (badania konoskopowe) oraz okular z podziałką wykorzystywany do pomiarów wielkości ziaren (kryształów) po uprzedniej jego kalibracji za pomocą tzw. płytki mikrometrycznej. Niektóre mikroskopy wyposażone są w specjalny uchwyt (tzw. stolik krzyżowy) umożliwiający zmianę położenia obserwowanego preparatu jedynie w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach (Bolewski i Jaskólski 1951).

Obserwacje mikroskopowe skał w świetle przechodzącym wykonywane są pod różnymi powiększeniami. Tradycyjnie przyjętą praktyką jest badanie preparatu najpierw w świetle zwykłym (niespolaryzowanym,



Ryc. 3. Mikroskop polaryzacyjny w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Fot. P. Gunia

tylko przy włączonym analizatorze, przy jednym nikolu), a następnie w świetle spolaryzowanym (po wprowadzeniu w bieg promieni świetlnych polaryzatora i analizatora, tj. po skrzyżowaniu obu nikoli). Podczas obserwacji mikroskopowej z użyciem tylko analizatora (nikole równoległe) określa się: pokrój, sposób wykształcenia i wielkość kryształów (ziaren) minerałów, wielkość kątów pomiędzy śladami płaszczyzn łupliwości lub ścianami kryształów, barwę i pleochroizm, przybliżone wartości współczynnika załamania światła (oznaczane np. metodą reliefu lub smugi Beckego) i inne (Heflik i Parachoniak 1979).

Pod skrzyżowanymi nikolami oznacza się: przynależność minerału do grupy optycznej (izotropowe, anizotropowe), sposób wygaszania światła przez kryształ (proste, skośne, symetryczne), ocenę wartości dwójłomności minerału na podstawie barw interferencyjnych, szczegóły morfologii kryształów (ziaren) oraz rodzaj i charakter zbliżniaczeń w kryształach (zrosłe, przerosłe, polisintetyczne itp.) oraz inne (Heflik i Parachoniak 1979). Szczegółowe dane dotyczące cech morfologiczno-optycznych minerałów skałotwórczych oraz kryteriów klasyfikacji odmian skał według kryteriów Międzynarodowej

Unii Nauk Geologicznych (ang. *International Union of Geological Sciences*, IUGS) można znaleźć w literaturze specjalistycznej poświęconej tym zagadnieniom (Borkowska i Smulikowski 1973; Ryka i Maliszewska 1982; Manecki i Muszyński 2008).

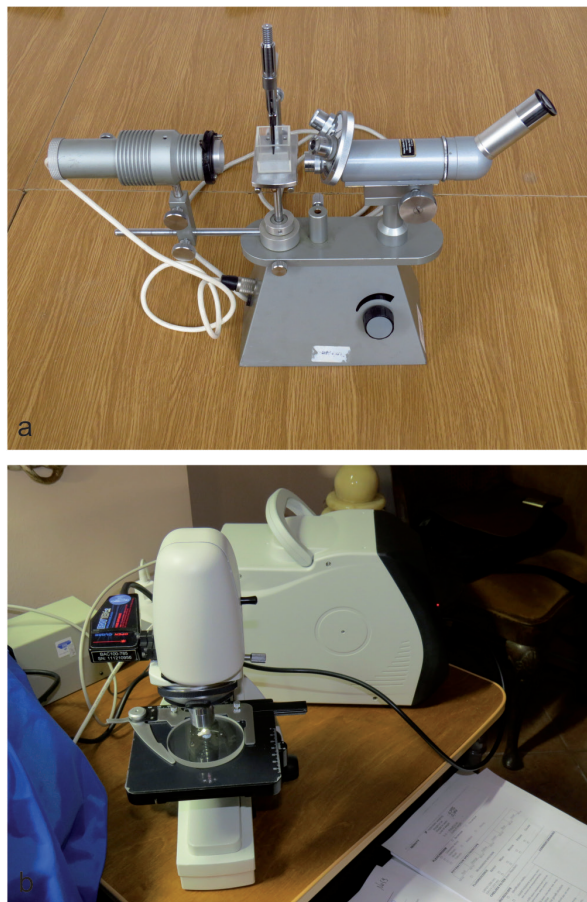
MIKROSKOP GEMMOLOGICZNY

Mikroskopowe badania gemmologiczne prowadzone są w celu oznaczenia cech jakościowych kamieni szlachetnych i ozdobnych (ryc. 4a). Pozwalają one na odróżnienie naturalnych kamieni jubilerskich od naśladownictw wykonanych ze szkła lub produktów otrzymanych drogą syntezy. Mikroskopy wykorzystywane do badań gemmologicznych mają pionowy lub poziomy układ osi optycznej. W skład dodatkowego wyposażenia tych instrumentów wchodzi zwykle: specjalne uchwyty nożycowe umożliwiające zmianę położenia kamienia jubilerskiego podczas badań, lampa halogenowa emitująca promieniowanie w dwóch zakresach ultrafioletu (SUV i LUV) przeznaczona do badań luminescencji, naczynie ze szkła żaroodpornego z cieczą immersyjną (np. jodek metylenu), w którym po umieszczeniu wewnątrz kamienia możliwe jest dokładne oznaczanie cech morfologiczno-optycznych wrostków i inkluzji kamieni jubilerskich (Gunia 1996). Dodatkowymi akcesoriami tych mikroskopów są również filtry służące do badań w świetle spolaryzowanym, okular z filtrem dychroskopowym do badań pleochroizmu oraz rurkowy spektroskop służący do badań widm absorpcyjnych kamieni jubilerskich w zakresie widma widzialnego światła białego. Podczas prowadzenia badań spektralnych jest on często umieszczany w miejscu okularu (Webster i Anderson 1983).

Niektóre mikroskopy gemmologiczne mają również oprzyrządowanie umożliwiające oświetlenie badanych okazów w różnych kierunkach lub odpowiednie przesłony do uzyskania częściowego oświetlenia (np. potrzebnego do badań metodą ciemnego pola).

Wśród badań mikroskopowych luźnych oszlifowanych kamieni jubilerskich można wyróżnić:

- badania własności optycznych (przynależności do grupy optycznej, obecności anomalii optycznych, pleochroizmu, określenia charakteru optycznego na podstawie figur konoskopowych itp.);
- badania charakteru wrostków i inkluzji (rodzaj inkluzji, fazowość, naturalne – syntetyczne,



Ryc. 4. Mikroskop gemmologiczny w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego (a). Mikroskop sprzężony ze spektrometrem Ramana przeznaczony do badań kamieni jubilerskich (zdjęcie ilustracyjne) (b). Fot. P. Gunia

ocena charakteru rozmieszczenia barwnika, charakteru mikropęknięć i ubytków związanych z poprawianiem jakości kamienia);

- wyznaczanie wartości współczynnika załamania światła (metodą immersyjną lub metodą pomiaru bezpośredniego; Webster 1976).

W zależności od potrzeb stosuje się różne techniki pracy na mikroskopie gemmologicznym. Najczęściej preferowane są obserwacje w świetle przechodzącym, kiedy światło przenika bezpośrednio przez kamień. W powiększonym obrazie mikroskopowym widoczne są wówczas: ciemne wrostki naturalne, pęcherzyki gazowe typowe dla szkła, mikropęknięcia i inne. Podczas prowadzenia badań metodą tzw. ciemnego pola, kiedy to część pola obserwacji jest słabiej oświetlona, można dostrzec drobne, nieprzezroczyste inkluzje. W przypadku badań w świetle rozproszonym (np. za pomocą matówki),

przedmiotem analiz mogą być struktury o strefowej zmienności zabarwienia (pasma i linie przyrostu w kamieniach naturalnych czy krzywoliniowe pasma przyrostu w kamieniach syntetycznych, „strugi” szklistej substancji w imitacjach z barwnego szkła i inne). Użycie tzw. matówki w badaniach za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego polega na wprowadzeniu w bieg promieni świetlnych powyżej oświetlacza specjalnej płytki (ww. matówki), która pozwala na zmniejszenie intensywności oświetlenia preparatu, co finalnie stwarza możliwość lepszej obserwacji morfologii powierzchni ziaren i kryształów. W świetle skośnym lub odbitym bada się przeważnie jakość szlifów kamieni i wad znajdujących się na jego powierzchni (np. rysy ze szlifowania, ubytki i pęknięcia) (Gunia 1996). Dzięki tej metodzie można również odczytywać inskrypcje znajdujące się na kamieniach w zabytkowych wyrobach jubilerskich, ślady traseologiczne powstałe podczas szlifowania kamieni czy wiercenia otworów w paciorkach (Gunia 2013).

Do innych, rzadziej wykorzystywanych technik mikroskopii gemmologicznej należą: oświetlenie punktowe światłem spolaryzowanym oraz oświetlenie w kierunku równoległym do górnej płaszczyzny oszlifowanego kamienia o szlifie fasetkowym (Gunia 1996).

MIKROSKOPY ELEKTRONOWE

Skaningowy mikroskop elektronowy

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) (ryc. 5) daje możliwość dokładnego obrazowania mikrostruktur powierzchniowych różnych obiektów o niewielkich rozmiarach (ryc. 6). Stosowana jest obecnie w wielu dziedzinach nauki. Badanie SEM polega na skanowaniu powierzchni próbki wiązką elektronów ukształtowaną przez układ mikroskopu. Dzięki odchyleniu i formowaniu wiązki elektronów przez cewki i magnetyczne soczewki otrzymujemy sygnał z powierzchni próbki, który dociera do detektora. Najważniejszymi częściami mikroskopu elektronowego są scyntylator i fotopowielacz. Pierwszy z nich przekształca energię elektronów wtórnych w impulsy świetlne, które w dalszej kolejności są wzmacniane przez fotopowielacz, następnie sygnał uzyskany z detektora steruje jasnością obrazu na monitorze

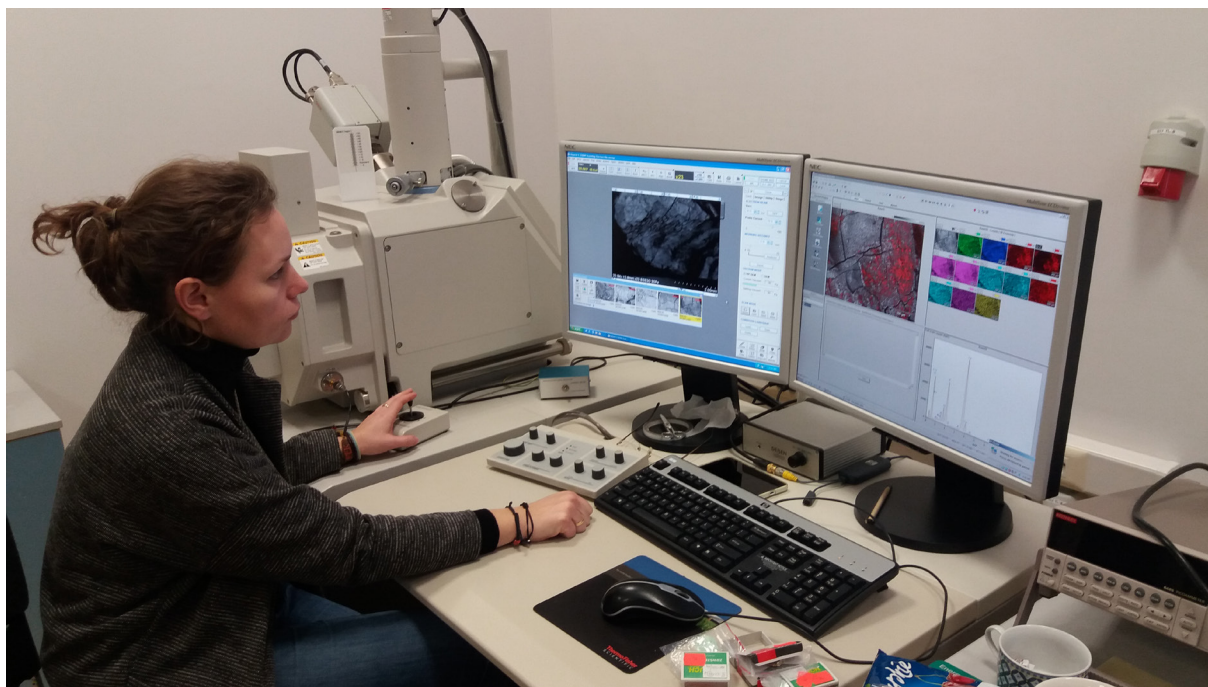
(Barbacki 2003). Konwencjonalny SEM wymaga obrazowania próbek w próżni, ponieważ atmosfera gazowa szybko się rozprzestrzenia i tłumi wiązki elektronów.

Z użyciem mikroskopu elektronowego badane są różne sygnały. Sygnał BSE (ang. *backscattered electrons*, BSE) to emisja elektronów wstecznie rozproszonych, co oznacza, że część elektronów wiązki pierwotnej ulega rozproszeniu wstecznemu (sprężyste rozpraszanie przez atomy próbki) blisko powierzchni próbki. Zdolność ta zależy od liczby atomowej (Z) pierwiastków i wraz z jej wzrostem rośnie. W ten sposób można uzyskać informację na temat chemicznego zróżnicowania próbki (Wróbel i in. 2005).

Innego rodzaju sygnałem jest emisja od niskoenergetycznych elektronów wtórnych (ang. *secondary electrons*, SE). Wówczas to pozostałe elektrony wiązki pierwotnej absorbowane przez próbkę zostają rozproszone sprężysto w przypowierzchniowych warstwach atomów, tracąc swoją energię. Powoduje to emisję sygnału pochodzącego od niskoenergetycznych elektronów wtórnych (SE). Dzięki temu na ekranie monitora pojawia się dokładny, trójwymiarowy obraz topografii powierzchni próbki, co sprzyja uzyskaniu dużej głębi ostrości oraz pozwala na wykonanie dokładnych pomiarów wielkości różnych obiektów, ocenę cech morfologii, porowatości oraz czasem grubości w zakresie powiększeń od 50 do 50 000 razy (Słowik 2012).

Mikroskopia skaningowa daje też możliwość wykonania punktowych, ilościowych analiz składu chemicznego próbek. Służą do tego sygnały pochodzące od charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego z powierzchni próbki. Wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego następuje podczas „wybijania” elektronów z wewnętrznej powłoki (K, L, M) atomu próbki. Powstałe wtedy wolne miejsce po wybitym elektronie zajmowane jest przez elektron z powłoki o wyższej energii. Różnica energii elektronów między tymi dwoma poziomami powoduje powstanie promieniowania rentgenowskiego (elektromagnetycznego) w zakresie długości fali od 0,7 Å do 110 Å. W celu określenia stężenia pierwiastków w próbce dokonuje się porównania zakresu uzyskanego promieniowania ze wzorcem o ustalonym składzie chemicznym (Hałas i Szymański 1965).

Promieniowanie rentgenowskie służące do interpretacji składu chemicznego próbki może być wykrywane dwoma metodami mikroanalizy



Ryc. 5. Skaningowy mikroskop elektronowy na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM. Fot. A. Kurzawska

rentgenowskiej. Pierwszym sposobem jest pomiar długości fali (ang. *wavelength dispersive spectrometry*, WDS), a drugim pomiar energii (ang. *energy dispersive spectrometry*, EDS lub *energy dispersive X-ray analysis*, EDX).

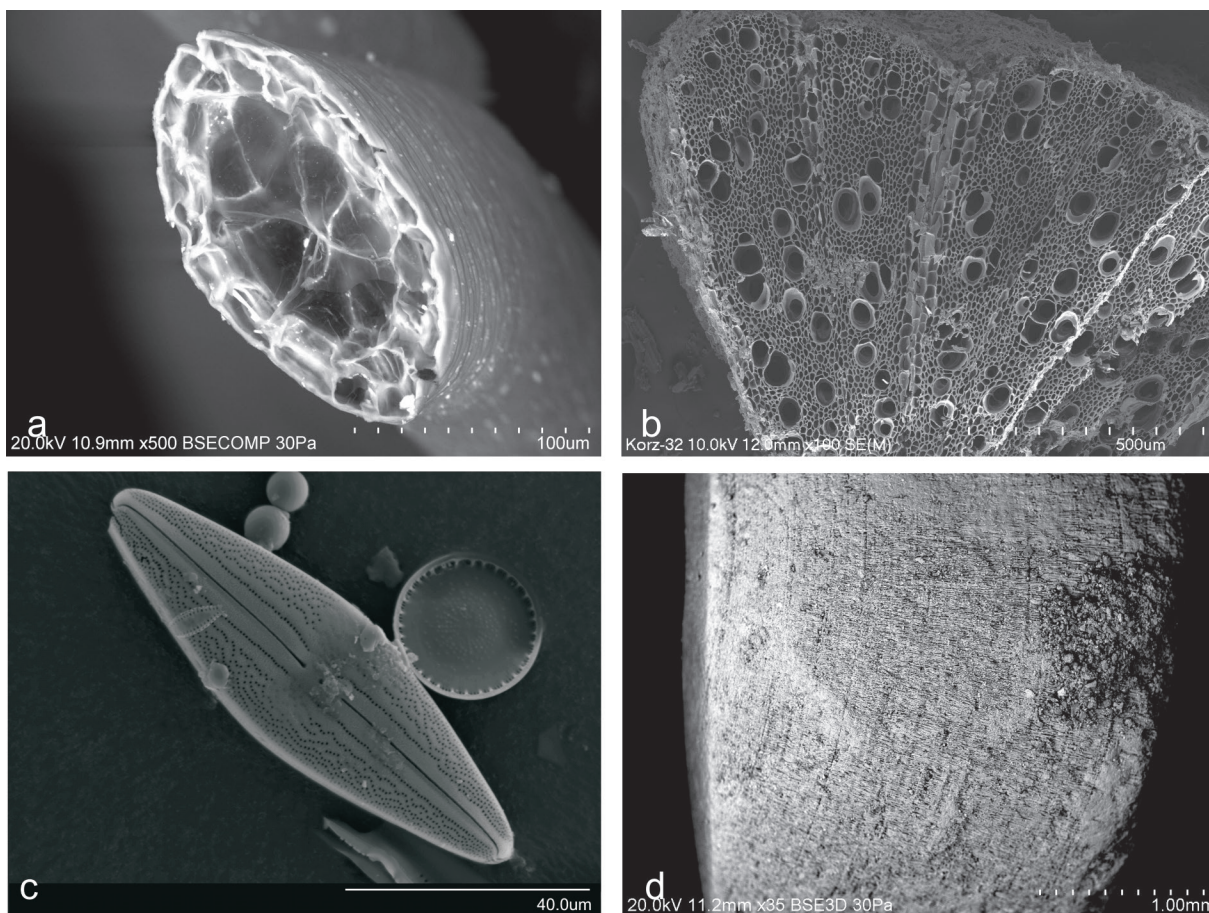
Do punktowych oznaczeń składu różnych zabytków najczęściej wykorzystuje się technikę EDS z uwagi na to, że ilościowe wyniki analiz danego punktu można otrzymać w kilkanaście sekund. Sprzyja temu odpowiednia kalibracja detektora, a uzyskane dane przetwarzane są w odpowiednim programie korekcyjnym mikroanalizy. Jest to technika szybsza, ale mniej dokładna niż dłuższe trwające pomiary WDS. Wyniki analiz wykonanych techniką SEM-EDS mogą być przedstawiane w formie wykresu widma energetycznego obrazującego wyniki analizy jakościowej pokazującego jakie pierwiastki znajdują się w próbce. Dane ilościowe z analiz zwykle są prezentowane w postaci tabel z kolumnami zawierającymi zawartości poszczególnych pierwiastków w % atomowych lub przeliczonych na 100% w formie tlenkowej (Słowik 2012). Zastosowanie odpowiednich algorytmów komputerowych pozwala też na przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej: punktu, linii oraz wybranego obszaru (mapa rozkładu 2D) próbki. Analizę składu chemicznego próbek techniką EDS

można wykonać dla wszystkich pierwiastków o liczbie atomowej większej od liczby atomowej boru (Słowik 2012).

Mikroskop katodoluminescencyjny

Obserwacja obiektów archeologicznych z wykorzystaniem mikroskopów CL opiera się na zjawisku katodoluminescencji. Jest to emisja światła przez ciała stałe w wyniku wzbudzenia ich strumieniem elektronów (Marshall 1988). W przypadku materiałów zabytkowych metoda ta stanowi uzupełnienie wyników badań z użyciem mikroskopu polaryzacyjnego. Dzięki obserwacji i interpretacji obrazów i widm CL można dostrzec cechy próbki, które są niewidoczne podczas zwykłej obserwacji petrograficznej w powiększeniu.

Interpretacja obrazów i widm CL w kontekście badań petrograficznych zabytków kamiennych jest szczególnie przydatna do: odtworzenia składu skał zawierających kryptokrystaliczne węglany w tle, rozpoznawania cech morfologii budowy kryształów (np. budowa zonalna, warstwowa lub sektorowa skałeni i niektórych minerałów akcesorycznych), ustalania pierwotnych cech teksturalnych skał klastycznych (uziarnienie, obtoczenie, rodzaje



Ryc. 6. Przykładowe mikrofotografie SEM: a – włos sarny, przekrój; b – gałązka *Rubus* sp. – jeżyny lub maliny, ze stanowiska wczesnośredniowiecznego w Korzkwi (VI-VII w.); c – okrywa okrzemki *Anomoeoneis sphaerophora* f. *costata* (Kützinger) Schmid; d – paciorek z belemnitu, Stryków, stan. 30. Zdjęcia (a), (c) i (d) wykonano SEM Hitachi S-3700N na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM, zdjęcie (b) wykonano SEM Hitachi S-4700 w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego. Próbkę na zdjęciu (b) i (c) napyłono złotem. Fot. M. Mrozek-Wysocka (a, d), M. Moskal-del Hoyo (b), M. Rzodkiewicz (c)

wypełnienia w interstycjach szkieletu ziarnowe-
go itp.) oraz charakteru spękań i zmian wtórnych
w powłokach wietrzeniowych (Sikorska 2000; 2005;
Richter i in. 2003).

Mikroskopowe badania katodoluminescencyjne mogą być również stosowane do wstępnych analiz dawnych malatur, pigmentów i materiałów wiążących. Nie bez znaczenia jest również użycie tej metody w przypadku badań zabytkowych kamieni szlachetnych i ozdobnych (Sikorska 2000). Poddane analizom CL substancje zabytkowe, świecą pod mikroskopem w różnokolorowych odcieniach. Przy stosowaniu katodoluminescencji warto szybko i sprawnie dokumentować obraz mikroskopowy, ponieważ w próbce zachodzi zjawisko „wyświecania” minerałów, które po dłuższej ekspozycji nie są już tak wyraźnie widoczne jak na początku.

Mikroskop ramanowski

Bardzo perspektywiczną metodą mikroskopii dla badań archeometrycznych i petrograficznych jest mikrospektrometria ramanowska (ryc. 4b). Jest to spektroskopia polegająca na pomiarze promieniowania rozproszenia Ramana, czyli nieelastycznego rozpraszania fotonów. Może być stosowana zarówno do gazów, cieczy, jak i ciał stałych. Technika ta jest komplementarna do spektroskopii w podczerwieni. Warunkiem pojawienia się pasma ramanowskiego jest jednak konieczna zmiana polaryzowalności cząsteczki w czasie drgania normalnego.

Do wzbudzenia efektów rozproszenia służą laserowe źródła światła o niewielkiej mocy. W zależności od rodzaju badanej substancji (organiczne lub nieorganiczne) wykorzystywane są lasery emitujące

promieniowanie z zakresu widzialnego lub bliskiego nadfioletu o długościach fal: 780 nm, 633 nm, 532 nm i 473 nm.

W badaniach archeometrycznych, szczególnie petroarcheologicznych, wykorzystywane są ramanowskie mikroskopy konfokalne. Praca w trybie konfokalnym daje możliwość ogniskowania promieni lasera na różnej głębokości wewnątrz próbki i otrzymywanie informacji z wyznaczonej głębokości lub z kilku poziomów równocześnie (ang. *depth profiling*). Mikroskopy konfokalne w analizie widmowej umożliwiają rejestrację widm absorpcyjnych na określonym poziomie głębokości preparatu. Konfokalne mikroskopy ramanowskie stosuje się przeważnie do badań obiektów o budowie warstwowej i dzięki zastosowaniu tych urządzeń można określić widma wibracyjne każdej z badanych warstewek podczas jednego ustawienia urządzenia. Obecnie najczęściej stosuje się tę technikę w badaniach elementów elektronicznych składających się z napyłanych warstewek o różnym składzie (np. pamięci komputerowe, obwoły scalone). W archeologii można ten rodzaj analizy zastosować do badań poszczególnych warstw malarskich obrazów, zabytkowych fresków oraz do określenia sposobów złocenia i malowania np. ceramiki. W gemmologii metodę tą stosuje się dość powszechnie do określenia liczby faz i składu wrostków znajdujących się w kamieniach szlachetnych. Ważną zaletą tej metody jest możliwość badania struktury wewnętrznej przedmiotów bez ich uszkodzenia. Inny sposób analizowania obiektów polega na mapowaniu powierzchni próbki (ang. *mapping*), a następnie – dzięki zastosowaniu zautomatyzowanego stolika mikroskopowego – umożliwia rejestrację mapy poszczególnych widm wzbudzanych faz na zaznaczonym wcześniej obszarze.

Interpretacja wyników mikroskopowych badań ramanowskich polega na określeniu przesunięcia pików ramanowskich (w cm^{-1}) oraz ich intensywności na uzyskanym spektrogramie. Następnie dane te przesyłane są w formie arkusza kalkulacyjnego do baz danych, z których otrzymujemy informację zwrotną o strukturze badanej substancji. Przykładowo, identyfikacja minerałów na podstawie interpretacji uzyskanych widm wibracyjnych odbywa się zwykle za pomocą programu CrystalSleuth, który sprawdza informacje w międzynarodowej

bazie wzorców RRUFF. Istnieją również dostępne specjalistyczne komputerowe bazy danych dotyczące widm wibracyjnych różnych substancji znajdujących w artefaktach podczas badań archeometrycznych.

W pracy Smitha i Clarka (2004) znalazły się informacje na temat baz danych dotyczących widm włókien roślinnych, pigmentów mineralnych i organicznych, współczesnych pigmentów syntetycznych oraz pigmentów stosowanych do barwienia szkliwa lub glazury. Archeologiczne bazy danych dotyczące substancji organicznych obejmują widma różnych rodzajów gum, wosków oraz lakierów, żywic oraz klejów i spoiw.

PODSUMOWANIE

Wykorzystanie mikroskopów w badaniach specjalistycznych, laboratoryjnych ma bardzo duży potencjał poznawczy. Zależy on jednak zarówno od znajomości sprawnej obsługi posiadanych urządzeń, jak i doświadczenia badacza w pracy z konkretnym materiałem. Niezwykle ważne we wszelkich badaniach specjalistycznych są różnego typu kolekcje porównawcze bazy cyfrowe zdjęć – mikroobrazów – wykonane na wysokiej jakości urządzeniach. Są to zazwyczaj fotografie prób, preparatów, obiektów o charakterystycznych cechach. Wszelkie odkrywane na stanowiskach archeologicznych materiały są zmienione przez czas i różnią się często od ich współczesnych odpowiedników. Tworzenie baz danych dla materiałów ze stanowisk archeologicznych w wiodących dla danej dziedziny ośrodkach naukowych, przy wykorzystaniu wysokiej klasy mikroskopów, i ich udostępnianie byłoby pomocne w pracy wielu specjalistów, ale również osób uczących się identyfikacji różnych materiałów.

Uzupełnieniem dla badań mikroskopowych mogą być analizy wykorzystujące sprzęt do instrumentalnych badań składu chemicznego i właściwości fizycznych oraz różne źródła promieniowania. Obecnie do najpopularniejszych metod należą metoda dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction*, XRD), w której określa się fazy mineralne występujące w próbce, metoda derywatograficzna (DTA) pozwalająca m.in. na ustalenie temperatury wypału naczyń, metoda instrumentalnej

neutronowej analizy aktywacyjnej czy też spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) wspomagana w niektórych wypadkach jeszcze ablacją laserową (LA-ICP-MS).

LITERATURA

- Bartoszek, N., Rosowski, M. 2017. Techniki mikroskopowe w badaniach biologicznych. *Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski* 9-10: 12–21.
- Barbacki, A. 2003. *Mikroskopia elektronowa*. Poznań.
- Bolewski, A., Jaskólski, S. 1951. *Oznaczanie minerałów*. Państwowy Instytut Geologiczny, Prace Specjalne 2. Warszawa.
- Borkowska, M., Smulikowski, K. 1973. *Minerały skałotwórcze*. Warszawa.
- Gunia, P. 1996. *Gemmologia praktyczna dla geologów*. Wrocław.
- Gunia, P. 2013. Wyniki badań gemmologicznych wczesnośredniowiecznych kamieni jubilerskich z Ostrowa Tumskiego we Wrocławiu, (w:) E. Lisowska (red.), *Wydobywanie i dystrybucja surowców kamiennych we wczesnym średniowieczu na Dolnym Śląsku*. Wrocław, 295–308.
- Hałas, A., Szymański, H. 1965. *Mikroskopy elektronowe*. Warszawa.
- Heflik, W., Parachoniak, W. 1979. Badania w świetle przechodzącym, (w:) A. Bolewski, W. Żabiński (red.), *Badania minerałów i skał*. Warszawa, 59–117.
- Maneck, A., Muszyński, M. 2008. *Przewodnik do petrografii*. Kraków.
- Marschall, D.J. 1988. *Cathodoluminescence of Geological Materials*. London-Boston.
- Richter, D.K., Götze, T., Götze, J., Neuser, R.D. 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology (Review Article). *Mineralogy and Petrology* 79 (3/4): 127–166.
- Ryka, W., Maliszewska, A. 1982. *Słownik petrograficzny*. Warszawa.
- Sikorska, M. 2000. Od gemmologii do archeologii śladami katodoluminescencji, (w:) *Streszczenia referatów, Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, Polskie Towarzystwo Geologiczne, Oddział Wrocławski* 2, Wrocław, 53–55.
- Sikorska, M. 2005. *Badania katodoluminescencyjne minerałów*. Instrumentalne Metody Badań Geologicznych 59.
- Słowik, G. 2012. Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych, (w:) J. Ryczkowski (red.) *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*. Rzeszów, 219–243.
- Smith, G., D., Clark, R., J., H. 2004. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science* 31: 1137–1160.
- Webster, R. 1976. *Practical Gemmology*. Washington.
- Webster, R. Anderson, B.W. 1983. *Gems, their sources, descriptions and identification*. London-Boston.
- Wróbel, B., Zienkiewicz, K., Smoliński, D. J., Niedojadło, J., Świdziński, M. 2005. *Podstawy mikroskopii elektronowej, Skrypt dla studentów biologii*. Toruń.

