Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 17

ISIS

Lektorálták: Bóna István
Görbe Katalin
Kissné Bendefy Márta
Kovács Petronella
Kriston László
Szatmáriné Bakonyi Eszter
Tóth Attila Lajos
Zala Judit

Román fordítás: András-Tövissi Júlia
András Zsombor-Adorján
Derzsi Eszter
Márton Krisztina
Puskás Éva
Sîrbu Andrea
Szász Erzsébet

Angol fordítás: Jakab Anna-Mária
Kissné Bendefy Márta
Kovács Petronella
Kürtösi Brigitta Mária
Tóth Eszter

A román szövegek átolvasásában közreműködött: Cristi Ispas

Címlapterv: Biró Gábor

A borítón: elől: Hatkaréjos áttöréssel díszített kötés, Prága 1872
hátul: Hatkaréjos áttöréssel díszített kötés, Budapest, 1877

© *Minden jog fenntartva*

Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 17

Alapították:
Károlyi Zita
Kovács Petronella
2000

Felelős kiadó:
Miklós Zoltán
©Haáz Rezső Múzeum 2017
Székelyudvarhely – 535600 RO
Haberstupmf-villa, Bethlenfalvi út 2-6. szám

ISBN 978-606-8445-23-6

ISIS

Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 17

Szerkesztette:
Kovács Petronella

Haáz Rezső Múzeum
SZÉKELYUDVARHELY

2017

Pásztázó elektronmikroszkóp energia-diszperzív röntgen-analizátorral (SEM-EDX) anyagvizsgálati módszer alkalmazhatósága régészeti textilek szál- és színezékvizsgálatában I.

Békési-Gardánfalvi Magdolna – Hofmann Tamás – Fehér Sándor

1. Bevezetés

Múzeumi textilek restaurálása során gyakran felmerül a kérdés, hogy a tárgy aktuális színe vajon megegyezik-e annak eredeti megjelenésével. A talajban töltött idő, a nem megfelelő tárolási körülmények, a használat, valamint a korábbi beavatkozások eredményeként a textil eredeti színének megállapítása gyakran jelent nehézséget a szakemberek számára. A régészeti textilek a legrövidebb élettartamú tárgyi emlékeink közé tartoznak; általában kisebb-nagyobb töredékek formájában maradnak meg. Ezen anyagok lebomlását a tárgy és környezete között lejátszódó fizikai, kémiai és biológiai folyamatok határozzák meg, melyek eredményeként a színt „hordozó" szálasanyag is erősen degradálódik. A régészeti textilek általában barnás színűek, amikor a restaurátorműhelybe kerülnek. Ilyen esetben meghatározni eredeti megjelenésüket, a színezék azonosítása nélkül szinte lehetetlen. A színezék és a textil színe fontos információkat hordozhat a tárgy készítéstechnikájáról, eredetéről és koráról, továbbá segítséget nyújthat a restaurálás, konzerválás kapcsán (tisztítás, kiegészítés). Kiemelt jelentőségű tárgyak, leletek esetében elengedhetetlen az eredeti szín meghatározása azok rekonstruálásához.

A szín minél pontosabb meghatározásához a jellemzően szerves színezék azonosításán túl a szervetlen komponensek meghatározása is fontos, mivel a természetes színezékek nagy részét pác színezékként használták. Munkánk során arra kerestük a választ, hogy különböző korú régészeti textilminták esetén azok szálasanyagának típusa, valamint szervetlen anyagai milyen eredménnyel határozhatók meg pásztázó elektronmikroszkóppal kapcsolt energia-diszperzív röntgen-analizátorral.

2. Pásztázó elektronmikroszkóp energia-diszperzív röntgen-analizátorral (SEM-EDX)

Az első pásztázó elektronmikroszkópok (scanning electron microscope, SEM) a kereskedelmi forgalomban az 1960-as években jelentek meg. Az elmúlt évtizedek során a SEM elterjedt eszközzé vált az anyagvizsgálatok területén. Összehasonlítva az optikai mikroszkópokkal, az elektronmikroszkópok drágábbak, nehezebb a használatuk, viszont számos előnnyel is rendelkeznek, melyek nélkülözhetetlenné teszik használatukat a biológiában, ásványtanban s egyéb anyagvizsgálati területeken – például műtárgyak vizsgálata során.

Az elektronmikroszkópok előnyei[1]:

- Kisebb részletek figyelhetők meg, elérhető akár egymilliószoros nagyítás is.
- Jobb az elektronmikroszkópos képek mélységélessége.
- A vizsgálandó minta előkészítése egyszerű (nem minden esetben szükséges).
- A vizsgálat gyors, egy mintatartóra egyszerre több minta is felvihető.
- A nagy energiájú elektronok által a mintában gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás detektálásával és szétválogatásával kis térfogatból (néhány μm^3) megmérhető az anyag kémiai összetétele is.

Az elektronmikroszkópiában a minta gerjesztésére nagy energiájú (10-30 kV) elektronnyalábot használnak. Az elektronmikroszkópok két nagy csoportra oszthatók felépítésük szerint: pásztázó–(SEM) és transzmissziós („átvilágításos") elektronmikroszkópokra (TEM). Pásztázó elektronmikroszkópokkal vastag, az elektronnyaláb számára áthatolhatatlan mintákat is vizsgálhatunk, és többek között az anyagról visszaverődő, valamint a benne képződő sugárzásokat detektálva jutunk a nagy nagyítású képhez.

Felületi, morfológiai vizsgálatok (SEM)

Pásztázó elektronmikroszkóppal egyrészről elektromosan vezető vagy vezető réteggel (arany vagy szén nanofilm) bevont minták vizsgálata végezhető el, ahol a mintakamra nagy vákuum alatt van. A mikroszkóp kis vákuum üzemmódban is működik (low vacuum, LV), ekkor a mintakamrában kis vákuumot állítanak be (10-100 Pa). Ebben az esetben a vizsgálandó anyag nem igényel előkészítést. A morfológiai megfigyeléseket másodlagos elektron (SE) vagy visszaszórt elektron (BSE) detektorral végzik.

Pontszerű elemanalízis (EDX/EDS/EDAX)

A képalkotáson kívül lehetőség van a vizsgált anyag felületi elemösszetételének meghatározására, a hozzá csat-

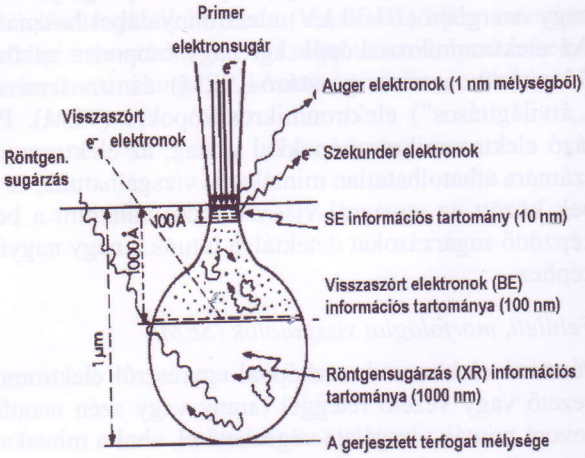
[1] http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0033_SCORM_MFFAT6101/sco_32_01.htm (a letöltés dátuma: 2016. 12. 05.)

lakozó energia-diszperzív röntgen-analizátorral (EDX). Az elektronsugaras mikroanalízis annak a röntgensugárzásnak a mérésén alapul, amelyet a vizsgálandó mintában a mikroszkóp elektronnyalábja keltett. A gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza arra az elemre jellemző, amely kibocsátotta, intenzitása pedig a kibocsátó elem koncentrációjával arányos. A detektálás történhet Si(Li) vagy SDD detektorral, majd az intenzitásokból számítógépes program ad kémiai összetétel értékeket.

2.1. Elektronsugár – anyag kölcsönhatás

A SEM széleskörű felhasználhatósága az elektron - szilárd test kölcsönhatások változatosságából ered (1. ábra), mely kölcsönhatások alapvetően két részre oszthatók: az elektronnyaláb elektronjainak rugalmas vagy rugalmatlan szóródására a minta atomjain, közelebbről a héj-elektronok vagy a mag elektromos terében. A SEM által használt energiatartományban a lehetséges négy kombináció közül kettő bír jelentőséggel:

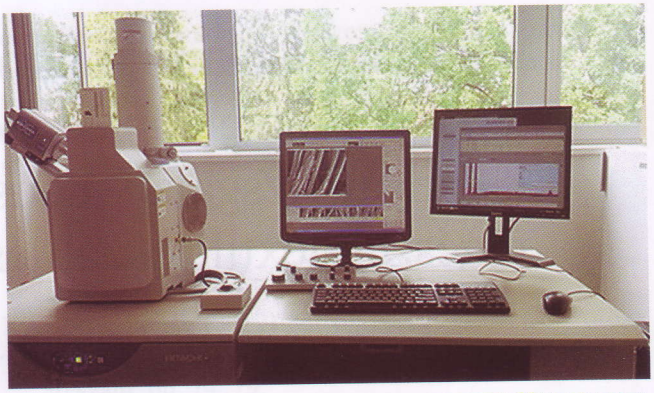
- a rugalmas szórás a magon, mely meghatározza a sugár által gerjesztett térfogatot[2] és a visszaszórást (visszaszórt elektron kép), valamint
- a rugalmatlan szórás a héj elektronjain, ami a SEM analitikai jeleinek a többségét eredményezi. Ezek közül az elektronsugaras mikroanalízis gyakorlatában a szekunder elektronok és a röntgensugárzás játszik meghatározó szerepet.



1. ábra. A kimenő jelek információs tartományai a gerjesztett térfogaton belül.(Forrás: http://epa.oszk.hu/00400/00402/00008/pdf/ISIS_2009_013-024.pdf (2017. 04- 03.).

Visszaszórt (back-scattered, BSE) elektronok

Az eredeti nyalábból a gerjesztett térfogat felület közeli részében nagyszögű szórást szenvedett elektronok, melyek kilépnek a mintából. Irányuk a minta domborzatára, intenzitásuk a gerjesztett térfogat átlagos rendszámára jellemző.



1. kép. A SEM-EDX vizsgálatokhoz használt HITACHI S-3400N, Quantax EDX berendezés (Gardánfalvi M. felvétele).

Szekunder (másodlagos, SE) elektronok

Kis energiájú elektronok, melyek rugalmatlan kölcsönhatás során jönnek létre, amikor a primer elektron (vagy BSE) ütközik a minta atomjának egy elektronjával és kiszakítja azt a helyéről. Mennyiségük nagymértékben függ a vizsgált felület döntöttségétől. Energiájuk kicsi (max. 50 eV), ezért csak a minta felületének közelében keletkező elektronok tudnak kilépni a mintából. Összegyűjtve felületi információt adnak a SEM-ben.

Röntgen-fotonok – karakterisztikus röntgensugárzás

A mintából a primer elektronnyaláb elektront üthet ki, atomjainak belső héjáról. Az így létrejött elektronhiány magasabb energiájú elektronpályáról betöltődik, miközben a két héj energia-különbségének megfelelő energiájú röntgen-foton keletkezik. Ez röntgensugárzás formájában detektálható. Az elektronhéjaik közötti energiakülönbségek (a kisugárzott energia) jellemzőek az egyes atomokra, ezek alapján az atomok azonosíthatók – meghatározható az anyagi összetétel/elemösszetétel.

2.2. Az elektronmikroszkóp felépítésének rövid bemutatása, képalkotás, kémiai összetétel meghatározása

Az *elektronágyú* állítja elő a működéshez szükséges elektronnyalábot. Mivel a nagy energiára felgyorsított (15–25 KeV) elektronok is erősen szóródnak, teljesen elnyelődnek néhány cm vastag levegőrétegen történő áthaladáskor, így nagy vákuum (10^{-5}–10^{-10} mbar) szükséges az elektronmikroszkópban ahhoz, hogy az elektronnyaláb elérjen a vizsgálandó mintához, illetve az ágyú ne menjen tönkre. Ennek megvalósításához egy elővákuum- és nagyvákuum szivattyúból álló *vákuumrendszert* használnak. Az *elektronoptikai lencserendszer* fókuszálja a minta felületére az elektronágyúból kilépő elektronnyalábot. A *pásztázó elektronika* végzi az elektronnyaláb mozgatását – működése azon alapul, hogy egy töltéssel rendelkező részecske mozgása megváltozik elektromos vagy mágneses térben.

---

2 A detektált sugárzások nem egy pontból, hanem általában néhány µm³-es térfogatból érkeznek, ez a gerjesztési térfogat.

Detektorok és megjelenítés

A mintán történő pásztázással szinkronban történik a detektált jel megjelenítése a képernyőn. A mintából kilépő különböző elektronok és elektromágneses sugárzások detektálásához a mikroszkóp mintaterébe ezek mérésére alkalmas detektorokat helyeznek. A detektorok jelét használják fel a képalkotáshoz, valamint a kémiai elemösszetétel meghatározásához. A soros képképzés esetén a felbontást meghatározó tényezők a nyaláb mérete a minta felületén, az általa a felület alatt gerjesztett térfogat, illetve a mintából kilépő részecskék/sugárzás energiája.

Szekunder elektronok (SE)

A mintából kilépő, SE-k kis energiával rendelkeznek, így csak kis mélységből (1-10 nm) érik el a felszínt, mennyiségük függ a minta döntöttségétől. A SE-kép (SEI) elsősorban a minta felszínéről ad információt, jellemzően a felület morfológiai vizsgálatára használják.

Visszaszórt elektronok BE (TOPO és COMPO)

A nagy energiájú visszaszórt elektronokhoz általában félvezető detektorokat használnak, ezeket a minta közelében helyezik el: a minta fölött (BEI-COMPO) vagy mellett (BEI-TOPO). A detektorban a BSE-k mennyiségével arányos elektromos áram keletkezik, ami mérve megjelenik a BSE-képen. A kapott képek összehasonlításával Tóth Attila részletesen foglalkozik az ISIS 8-9. kötetében.[3]

A mintában keletkező röntgensugárzás mérésére (és a kémiai összetétel vizsgálatára) kétféle röntgen spektrométer használható:

1. Energia-diszperzív (ED): a teljes energiaspektrumot egyszerre méri és jeleníti meg az energia függvényében. Ez az egyszerűbb és gyorsabb mérés.
2. Hullámhossz-diszperzív (WD): egy kiválasztott kristályon a Braggs-reflexiót kihasználva szétválogatják a különböző hullámhosszú (energiájú) sugárzásokat, így egyszerre csak egy hullámhosszú sugárzás kerül a detektorba. Jobb energiafelbontás, alacsonyabb kimutatási határjellemző.

A röntgensugaras méréssel, az ED detektorok energiafelbontásával Tóth Attila[4] foglalkozott az ISIS 10. számában.

3. SEM-EDX régészeti textilek vizsgálatában

Munkánk során a SEM-EDX anyagvizsgálati módszer felhasználási lehetőségeit vizsgáltuk múzeumi (elsősorban régészeti) textilek szálasanyagainak, valamint szervetlen komponenseinek meghatározásában.

A szálasanyagok azonosítása sztereo, esetleg polarizációs mikroszkópos megfigyeléssel is elvégezhető (általában hosszanti, ritkábban keresztmetszeti kép alapján). A besorolást segíti, hogy a legtöbb természetes szál rendelkezik az azonosítást segítő jellegzetes „jegyekkel". Erősen sérült, lebomlott szálak esetén azonban ez a módszer gyakran nem teszi lehetővé a tárgy anyagának pontos meghatározását. A szálvizsgálat sikere továbbá attól is függ, hogyan csomagolják a textilt, textiltöredéket. Könnyen hamis eredményt kaphatunk például, ha a textil előzőleg vattával, vagy egyéb szálasanyagokkal érintkezett és a minta erről a területről kerül ki, de akkor is, ha nem az eredeti fonalakból, hanem a textil javításához, korábbi restauráláshoz használt anyagokból vesszük a vizsgálandó anyagot. A nagyműszeres anyagvizsgálatok előtt célszerű sztereo/optikai mikroszkóppal megnézni a tárgyat/töredéket, s így kiválasztani a mintavételi helyet.

A SEM-EDX másik alkalmazási területe esetünkben, a szervetlen komponensek azonosítása, melyek (színes) textileken lehetnek szervetlen színezékek és pácok, valamint korróziós termékek, szennyeződések. A régészeti textilek vizsgálata előtt egy referencia mintasort állítottunk össze, melyeken szálazonosítást, valamint elemösszetétel-vizsgálatot végeztünk. A kapott eredmények összehasonlítási alapként szolgáltak a régészeti minták jellemzéséhez.

A SEM-EDX vizsgálatok a Soproni Egyetem Faipari Mérnöki Kar Faanyag-tudományi Intézetének laboratóriumában készültek. A mikroszkóp típusa: HITACHI S-3400N, az analizátoré Bruker Quantax EDX (1. kép). A minták előkészítése a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjának laboratóriumában történt.

3.1. Standard minták

Az összehasonlító minták elkészítéséhez modern növényi (pamut, len, kender), valamint állati (gyapjú, selyem) eredetű textileket használtunk, melyeket a vizsgálatok elvégzése előtt 30 percig, kb. 60°C-on szappanos vízben (csapvíz) főztünk, majd öblítettünk. Ezután következett a pácolás: adott töménységű sóoldatban (desztillált vízzel), 60 percig, kb. 60°C-on főztük, végül öblítettük (általában 10 percig, részben folyóvízben) a textileket.

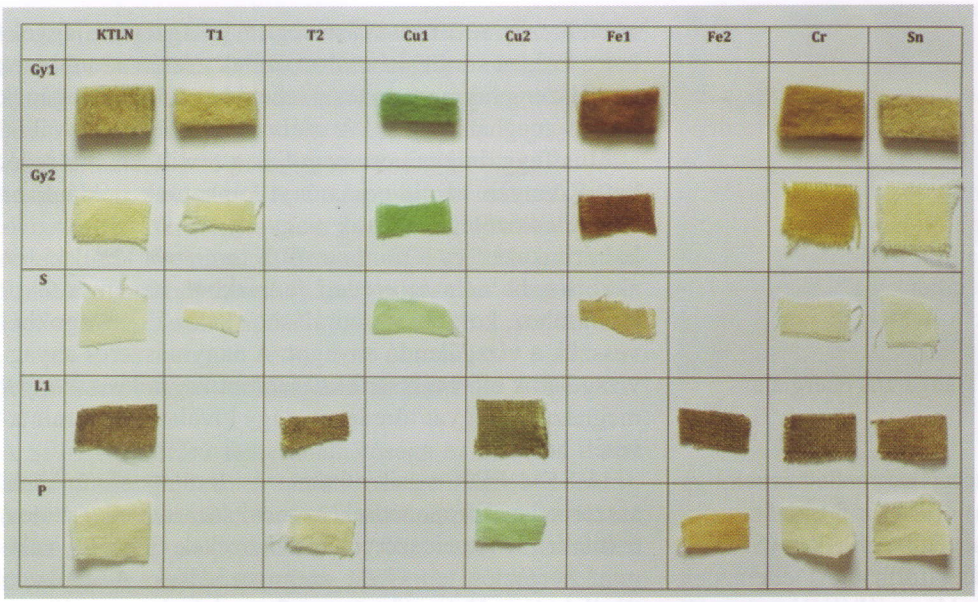
A referencia mintasor 42 mintát tartalmazott. A 2. képen a SEM-EDX mérésekhez felhasznált darabok láthatók (30 minta). A pácoláshoz az alábbi fémsókat használtuk: ón-klorid ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), timsó ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), réz-szulfát ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), kálium-bikromát($K_2Cr_2O_7$) és vas-szulfát ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

3.2. Szálvizsgálat standard mintákon pásztázó elektronmikroszkóppal

3.2.1. Növényi eredetű szálak – cellulóz alapúak

Pamut • Az egyik legelterjedtebben használt textilipari nyersanyag; a gyapot növény (*Gossypium*) magjait burkoló finom szálak halmaza, magszál. A pamutszálak csavarodott szalag alakúak, hosszúságuk 5–60 mm, szé-

[3] Tóth Attila L. 2009.
[4] Tóth Attila L. 2010.



A standardek jelölése:
textilek:
Gy1 = gyapjú nem szőtt anyag, (nemez),
Gy2 = gyapjúszövet,
S = selyemszövet,
L1 = lenszövet,
P = pamutszövet

pácok:
T1 és T2 = $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,
Cu1 és Cu2 = $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,
Fe1 és Fe2 = $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,
Sn = $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Cr = $K_2Cr_2O_7$,
KTLN = kezeletlen (csak főzött)
A T1 és T2, Cu1 és Cu2, valamint az Fe1 és Fe2 jelölések ugyanazon fémsó különböző töménységű oldatát jelentik, a témával foglalkozó szakirodalmi adatok alapján.

2. kép. Az SEM-EDX vizsgálatokhoz használt pácolt standard minták (Gardánfalvi M. felvétele).

lességük 10–30 µm. Az érett pamutszál keresztmetszete vese alakú, belül bélüreg található. Érés alatt a szál a zárt tokban hullámosan fejlődik ki, emiatt a szálfalat alkotó fibrillák elcsavarodnak. Ez a csavarodottság mikroszkóp alatt jól kivehető a szál hosszanti képén (3. kép). A pamut elemi szál egy sejtből áll. Kémiai összetételét tekintve a nyers pamutszál anyagának nagyjából 90–96%-a cellulóz. Ezen kívül tartalmaz kevés fehérjét, viaszokat, fémoxidokat, pigmenteket, stb.

Len • A szálasanyagot a len növény (*Linum usitatissimum*) szárából nyerik, a lenrost háncsrost. A pamuttal ellentétben a len elemi sejtjei (a sejtek hossza 5–70 mm, átmérőjük 8–60µm) nem függetlenek egymástól, hanem rostokat alkotnak (sejtnyalábok). Ezek keresztmetszeti képe sokélű prizma. Hosszanti képe mindkét végén elhegyesedő szálat/köteget mutat, továbbá megfigyelhetők ún. eltolódások, keresztirányú vonalak (4. kép). A rostban a sejtnyalábokat poliszacharidok, gyanták, mézgák és egyéb anyagok ragasztják össze. Összetétele: 65–80% cellulóz, viaszok, pektin, lignin, szerves savak, ásványi anyagok, stb. A háncsszálak rostjait a fonalkészítést megelőzően feltárják. Ennek célja, hogy a sejtnyalábokat és a szálakat minél jobban szét tudják választani.

Kender • (*Cannabis sativa*) növényi rostszál, mely a lenhez hasonlóan több összetapadt sejtnyalábból áll. A nyalábokat ebben az esetben is szögletes (bár a lennél lekerekítettebb) keresztmetszetű, bélüreges elemi sejtek alkotják. A sejtek a lennel ellentétben elvastagodott szálvégződést mutatnak. Szintén megfigyelhetők keresztirányú vonalak. A kender rostjait is feltárják fonalkészítés előtt, melynek eredményeként a sejtnyalábok, szálak jobban szétválaszthatók, valamint a szálas anyag valamennyire lágyul is. Erős, ellenálló anyag. Összetétele a lenhez hasonló, nagyobb lignin-tartalommal.

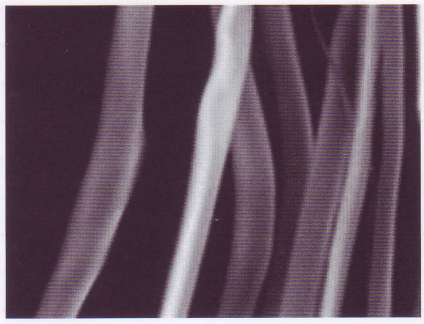
3.3.2. Állati eredetű szálak – fehérje alapúak

Selyem • Általában a hernyóselymet, a selyemlepke (*Bombyx mori*) hernyójának mirigyváladékát jelenti. A selyemhernyó lárvája bábosodáskor kettős szövőmirigyéből sajtolja ki azt a váladékot, amely a mirigyből kilépve, a levegőn megszilárdul. Ez a mirigyváladék egy túltelített fehérjeoldat, amelyben a préselés eredményeként a fibroin polipeptid láncok párhuzamosan helyezkednek el. A mirigynyíláson két fibroinszál préselődik ki, melyeket a selyemenyv (szericin) ragaszt össze és borít be. A selyemszál általános összetétele: 60–63% fibroin, 20–23% szericin, zsírok, gyanták, ásványi anyagok. A szál keresztmetszete lekerekített sarkú háromszögre hasonlít, a szál oldalai szinte laposak, sok fényt vernek vissza, ez adja fényüket. Hosszanti mikroszkópi képük jellegtelen (5. kép).

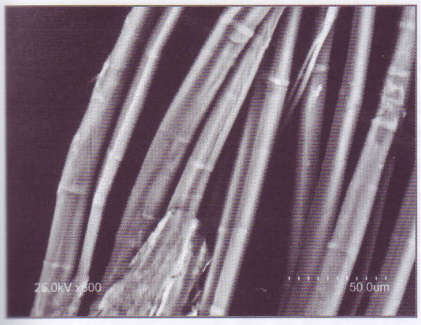
A hámtalanításkor bekövetkezett súlyveszteség pótlására (hogy az anyag esése szebb legyen) a selymet szervetlen sókkal, cukrokkal, tanninokkal kezelik – így állítják elő a nehezített selymet.

Gyapjú (és szőr) • A juh (*Ovis aries*) testét borító, összefüggő bundát alkotó szőrzetét jelenti. A gyapjút felépítő fehérje a hélikus szerkezetű α-keratin, mely sok nagy oldalcsoportú, valamint kéntartalmú aminosavból épül fel. A mosott gyapjúszál kb. 80% keratint, 17% egyéb fehérjét, gyapjúzsírt és különböző anyagokat tartalmaz. Morfológiailag három különböző sejtszerkezetű részből épül fel, melyek a következők: kutikula (pikkelyréteg), kortex (kéreg), medulla (bélüreg). Keresztmetszeti képe közel kör alakú. Az elemi szál számos sejtből áll, hengerszerű, elvékonyodó végű. A gyapjúszálak jellegzetes tulajdonsága, hogy felületük pikkelyes és a szálak hullámosak (6. kép). A különböző gyapjúfajták kémiai összetételben alig mutatnak eltérést, így azonosításukat elsősorban a fizikai megjelenési formák segítik.

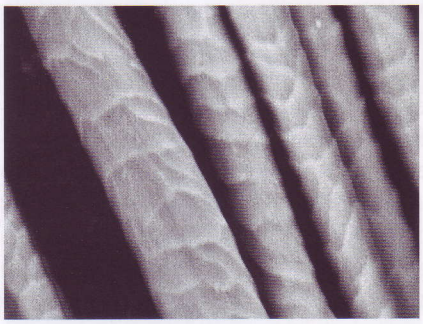
3. kép. Kezeletlen pamutszálak – SEM kép, 600X-os nagyítás.



4. kép. Kezeletlen len szálak – SEM kép, 600X-os nagyítás.



5. kép. Kezeletlen selyemszálak – SEM kép, 600X-os nagyítás.



6. kép. Kezeletlen gyapjúszálak – SEM kép, 600X-os nagyítás (Gardánfalvi M. felvételei).

3.3. Kezeletlen standard minták elemösszetételének vizsgálata

A szálakra jellemző mikroszkópi kép alapján elvégezhető volt a referencia mintákon a textilszálak azonosítása. A nem pácolt minták SEM-EDX vizsgálata során a növényi és állati eredetű textilekből vett szálak/fonalak elemösszetételének meghatározása történt – minden mintát 2 helyen mértünk meg. Az állati eredetű, fehérje alapú szálaknál a szén és az oxigén mellett megjelent a nitrogén, valamint a kén (gyapjúnál). A selyem fehérjéje kevés kéntartalmú aminosavat tartalmaz, így ez az elem nem volt kimutatható. Kalcium minden minta esetében megjelent, feltehetően a csapvízből származik (ld. előkészítés: főzés csapvízben), az alumínium pedig valószínűleg szennyeződés, mely a minta-előkészítés vagy a pácolás során kerülhetett a szövetdarabokra (1. táblázat).

3.4. Pácolt standard minták elemösszetételének vizsgálata

A múzeumi textileken található növényi és állati színezékek nagy része pácszínezék. A festőnövények általában a gyapjút, selymet, pamutot közvetlenül is színezik, de az így kapott színek nem tartósak. Tartósabb eredmény érhető el, ha a textilt valamilyen fémsó (timsó, réz-szulfát) oldatába tesszük – pácoljuk. Recepttől függően ez történhet színezés előtt, után vagy közben is. A pácként használt fémion meghatározza a végső színt, továbbá a színezék-pác komplex keletkezésével javul a mosásállóság. A fehérje szálakat könnyebb pácolni, mint a cellulózalapúakat.[5]

Alumínium • A timsó, kálium-alumínium-szulfát ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) savas, színtelen, áttetsző kristályos anyag, vízben könnyen oldódik. A leggyakrabban használt pác alapanyaga. Ha nem megfelelő tisztaságú, akkor szennyezőként általában vasat tartalmaz – emiatt a színek fakóbbak, sötétebbek lesznek. A SEM felvételeken a vizsgált mintákon (a fehérje alapúakon jobban) egyenletlen eloszlásban világos szemcséket figyeltünk meg, ezek a fémsó részecskéi voltak. Alumínium mindegyik textilen kimutatható volt – a gyapjúszöveteken nagyobb mennyiségben (ez a többi pác esetén is megfigyelhető volt) (2. táblázat).

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	73,22	57,01	62,90	57,63	59,06
O (oxigén)	23,04	26,61	26,81	42,14	40,79
N (nitrogén)	3,37	14,97	10,15	–	–
S (kén)	0,25	1,28	–	–	–
Ca (kalcium)	0,05	0,13	0,09	0,12	0,15
Al (alumínium)	0,07	–	0,05	0,11	–
Sum.	100	100	100	100	100

1. táblázat. Referencia minták elemösszetétele– az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	69,13	59,17	55,46	54,42	56,06
O (oxigén)	24,06	25,58	28,52	45,36	43,79
N (nitrogén)	5,53	12,11	15,79	–	–
S (kén)	0,81	2,88	0,09	–	–
Al (alumínium)	0,47	0,26	0,14	0,22	0,15
Sum.	100	100	100	100	100

2. táblázat. Timsóval pácolt referencia minták elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

5 Hofenk de Graaff 2004. pp. 15-16.

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	67,79	56,16	61,41	54,83	53,73
O (oxigén)	25,41	26,76	26,48	44,42	45,68
N (nitrogén)	5,71	11,95	11,99	–	–
S (kén)	0,78	2,68	0,01	0,03	0,02
Cu (réz)	0,31	2,45	0,11	0,68	0,54
Ca (kálcium)	–	–	–	0,04	0,03
Sum.	100	100	100	100	100

3. táblázat. Réz-szulfáttal pácolt referencia minták elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

Réz • A rézgálic, réz(II)-szulfát ($CuSO_4.5H_2O$), kék színű kristályos por. Sok színezékanyaggal barna, másokkal fakó, sötét színeket ad. A selyem kivételével a fémsó szemcsék jól láthatók voltak a vizsgált mintákon. A réz egyértelműen azonosítható volt minden textil esetén, legnagyobb mennyiségben a nemezen (GY1). Míg a selyem és gyapjú mintákon nem, addig a növényi eredetű textileken kimutatható volt a kalcium, továbbá a kén is megjelent, a pamut és len szövet darabok mellett a selymen is (a fémsó kén-tartalmából) (3. táblázat).

Vas • A vasgálic, vas(II)-szulfát ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), világoszöld por. A sötét, mély színek és a fekete színezésekor használt pác alapanyaga. A felhasznált mennyiségtől függ a szín mélysége, sötétsége. Önmagában is használható pácként, de gyakran a már timsóval kezelt és színezett textilt helyezték vasgálic oldatba. A fehérjeszálak érzékenyek a vasra, érdessé válhatnak, ha túl tömény az oldat. A munka során vizsgált anyagok SEM felvételein – elsősorban gyapjú esetén – láthatóak voltak a szemcsék a szálak felületén a szálak között. A vas jól azonosítható volt az EDX vizsgálatokkal (4. táblázat). Az alumínium valószínűleg szennyeződés volt a növényi eredetű minták esetén.

Ón • Az ón-klorid ($SnCl_2.2H_2O$) színtelen, áttetsző kristá-

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	66,91	54,7	59,64	55,23	54,12
O (oxigén)	25,63	28,71	27,96	42,58	45,55
N (nitrogén)	5,82	13,72	12,09	–	–
S (kén)	0,95	1,92	0,01	–	–
Fe (vas)	0,69	0,95	0,3	0,19	0,3
Al (alumínium)	–	–	–	0,04	0,03
Sum.	100	100	100	100	100

4. táblázat. Vas(II)-szulfáttal pácolt referencia minták elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

lyos por. A világos, fényes színek előállításához használták, melyek azonban gyorsabban fakulnak. Az ón mellett klór is kimutatható volt igen csekély mennyiségben több minta vizsgálatakor (5. táblázat).

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	69,62	55,94	58,26	51,48	51,1
O (oxigén)	24,45	27,64	28,75	47,3	48,22
N (nitrogén)	4,82	12,87	12,58	–	–
S (kén)	0,64	2,41	0,01	–	–
Sn (ón)	0,46	1,14	0,39	1,2	0,67
Cl (klór)	0,01	–	0,01	0,01	0,01
Sum.	100	100	100	100	100

5. táblázat. Réz-szulfáttal pácolt referencia minták elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

Króm • A króm, kálium-dikromát ($K_2Cr_2O_7$) alakjában használatos pácként. Narancssárga kristályos anyag, erős méreg. A kívánt szín arany-sárga árnyalatának kialakításához használták. A gyapjúszínezés során a timsós pácnál sötétebb színeket ad. A krómmal pácolt színek fényállósága gyenge, hamar fakulnak. Króm mindegyik anyagon kimutatható volt (6. táblázat).

	Gyapjú1	Gyapjú2	Selyem	Pamut	Len
C (szén)	71,48	54,13	59,12	53,88	51,81
O (oxigén)	21,66	26,06	26,94	46,0	48,1
N (nitrogén)	5,74	17,52	13,82	–	–
S (kén)	0,59	1,9	0,02	–	–
Cr (króm)	0,53	0,39	0,1	0,12	0,09
Sum.	100	100	100	100	100

6. táblázat. Kálium-dikromáttal pácolt referencia minták elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%].

A fémsókkal kezelt referencia minták vizsgálata során a különböző fémek eltérő mennyiségben minden darabon kimutathatóak voltak – legnagyobb mértékben a gyapjúszálakon (GY2). A fehérjeszálak között jelentős eltérést tapasztaltunk, a selyem jóval gyengébben kötött meg fémionokat, mint a gyapjú.

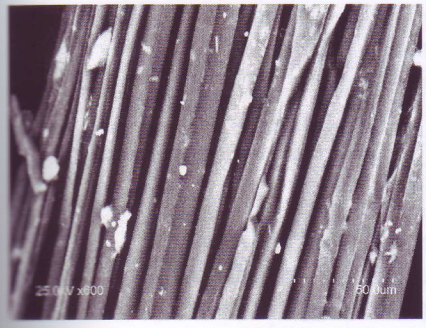
3.5. Régészeti minták szálazonosítása pásztázó elektronmikroszkóppal

A standard darabok vizsgálatai után régészeti textilekből vett mintákkal dolgoztunk, melyekről mechanikus tisztítással a felületen található lazán kötött szennyeződéseket már korábban eltávolították.

A soproni Bencés-templom felújítása közben, a Viczay család kriptájának lépcsője alól 2010-ben napvilágra került 17. századi viselet[6] színezékeinek vizsgálatához tizenhét, különböző helyekről vett mintát kaptunk (B-jelű minták). A szervetlen komponensek meghatározása során a szálasanyagokról készült SEM képek alátámasztották a lelet konzerválása során elvégzett anyagvizsgálatok

6 Gabrieli 2011.

7. kép. A soproni Kecske-templomból feltárt 17. századi, több női ruhadarabból álló lelet-együttes (Ráduly Emil felvétele).



8. kép. A soproni leletből származó B14 jelű minta (selyem). SEM kép, 90 X-es nagyítás (Gardánfalvi M. felvétele).

eredményeit.[7] A mintavételt nehezítette a szövetek állapota, törékenysége. A SEM felvételeken jól láthatók a minták felületén található szemcsék (szennyeződések, korróziós termékek) (8. kép).

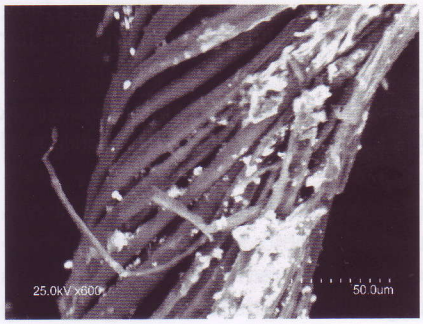
Egy másik régészeti anyag a 2012-ben, Tarpa határában feltárt[8] honfoglalás kori férfi sírból származik. A textilmaradványokat fémveretek környezetében találták. A korábbi vizsgálatok[9] során háromféle szövet maradványait azonosították (taqueté faconné, samit, lenvászon) (9. kép). A vizsgálatokhoz négy különböző textiltöredékből vett mintát használtunk (A-jelölésű darabok), melyek nagyon törékenyek, szárazak voltak. A szálasanyag meghatározása során két esetben selymet azonosítottunk (10. kép), két minta további megfigyeléseket igényel – az egyik nagy valószínűséggel növényi eredetű szál. A mintavételt a szövetek állapotán túl nehezítette erős szennyeződésük, valamint egy esetben a textil teljes felületén/anyagában megfigyelhető korróziós réteg.

[7] A konzerválás során a szálasanyagok meghatározása optikai mikroszkóppal, a fémszálak vizsgálata SEM EDX-szel történt. E. Nagy - Várfalvi 2011.

[8] A feltárást a nyíregyházi Jósa András Múzeum munkatársai végezték, az ásatást Jakab Attila régész vezette.

[9] A textiltöredékek vizsgálatát E. Nagy Katalin és Várfalvi Andrea textilrestaurátorok optikai mikroszkóppal végezték a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjában.

9. kép. Textiltöredékek a tarpai ásatás anyagából (Nyíri Gábor felvétele).



10. kép. A 9. képen látható szövetből vett, A3 jelű minta. SEM kép, 600X-os nagyítás (Gardánfalvi M. felvétele).

3.6. Régészeti minták elemösszetételének vizsgálata

A soproni textiltöredékeken számos elem volt kimutatható EDX-szel (7. táblázat). A pácként használt fémek (fémsók) közül réz és alumínium jelentkezett a legtöbb mintán, melyek azonban nem csak színezéskor kerülhettek a tárgyra. A soproni templomban előkerült viselet fémszálakkal (aranyozott ezüst-, és ezüstszalag) gazdagon díszített, így a réz (mint ötvöző) gyakori előfordulása részben ezzel magyarázható. Arany- vagy ezüstszínű rézalapú szalagot nem találtak a fémfonalak vizsgálata során.[10] Több töredéken is azonosítottunk ezüstöt (fémfonalas díszítésből), mely mintákon rezet is kimutattunk, bár ez utóbbi elem jelentkezett olyan darabokon is, ahol ezüst nem, így elképzelhető, hogy pácként is használták a textilek színezésénél. Minden esetben találtunk alumíniumot, szilíciumot és kalciumot a vizsgált mintákon. Mivel a sírt építési törmelékbe ásták[11], s a fa koporsó erősen lebomlott állapotban volt, így a lelet könnyen szennyeződött a környezetéből földdel, köves-téglás törmelékkel, porral. Hasonló lehet az egyik magyarázata egyes darabok esetén a foszfor és a kálium jelenlétének (földből/talajból). A pácként használt fémsók közül alumíniumot, rezet és vasat tudtunk kimutatni, ónt és krómot egyik mintánál sem találtunk.

A réz mennyisége két esetben (B7, B11) igen csekély volt, egy mintán (B10) pedig nem találtunk. A többi darabnál a réz mennyisége nagyjából megfelel, vagy nagyobb,

[10] Járó – Tóth 2011.

[11] Gabrieli 2011.

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

7. táblázat. 17. századi viselet mintáinak elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%]. A pirossal jelölt fémek sóit használhatják pácként (is).

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

8. táblázat. Honfoglalás kori textilmaradványok elemösszetétele – az eredmények normalizált tömegszázalékos értékek [norm.wt%]. A pirossal jelölt fémek sóit használhatják pácként (is).

mint a standard, réz-szulfáttal pácolt selyem vizsgálata során kapott értékek. Elképzelhető, hogy pácként használták a ruha egyes elemeinek színezésekor. Alumínium (és szilícium) minden mintán kimutatható volt, összevetve a standardok mérése során kapott eredményekkel, közel hasonló (valamivel nagyobb) értékeket láttunk. Ez nem feltétlenül utal timsó használatára, a tárgy környezetéből is a textilekre kerülhetett. Vasat két esetben találtunk (B9, B13), kisebb mennyiségben, mint a standardnál, eredete még bizonytalan.

A tarpai textilmaradványokon kimutatható kalcium, foszfor, kálium a földes szennyeződés eredménye lehet, ugyanúgy, mint a szilícium és az alumínium (alumínium-szilikátok). Mindegyik mintán találtunk rezet – zöldes színű korrózió mindegyik textiltöredéken szabad szemmel is látható volt. A pácként használtó fémek közül réz, vas és alumínium volt azonosítható, melyek elsősorban a textilek környezetében található fém (ezüst, aranyozott ezüst, bronz, vas) tárgyak korróziós termékeiből, valamit a talajból kerülhettek a mintákra – mennyiségük jóval nagyobb, mint a standardok esetén – ugyanakkor ez nem zárja ki, hogy esetleg pácként is használták a tárgy színezésekor (8. táblázat).

4. Összefoglalás és következtetések

Munkánk során 30 standard és 21 régészeti minta esetén végeztünk szálazonosítást pásztázó elektronmikroszkóppal. Ez a vizsgálati módszer jó hatásfokkal használható olyan szálasanyagok meghatározása során, melyek már törékenyek, erősen szennyezettek, lebomlottak, így sztereo és /vagy polarizációs mikroszkóppal besorolásuk nehéz. Az eljárás előnye, hogy a mikroszkóphoz kapcsolódó EDX-szel a minta elemösszetételéről is információt kaphatunk (30 standard és 11 régészeti mintát mértünk meg).

Az eredmények kiértékelése során sok mindent figyelembe kell venni, hogy helyesen értelmezzük a számokat. Például a soproni lelet mintái kapcsán a réz jelenlétéből következtethetnénk arra, hogy réz-szulfátot használtak a színezés során, ám ismerve, hogy a viselet fémszálakkal gazdagon díszített, s a réz az ezüst ötvözője, a kapott adatok egyértelműsége máris bizonytalanná válik. Méréseink során a szervetlen komponensek meghatározásával foglalkoztunk, az értékelésnél a már elvégzett anyagvizsgálatok eredményeit is figyelembe vettük. Tapasztalataink alapján további mérések elvégzése szükséges. Régészeti textilek esetében a talajvizsgálatok eredményeinek elemzésével tudunk pontosabb képet alkotni a tárgy eredeti szervetlen anyagairól.

A mérések pontos kivitelezése már a mintavételnél elkezdődik, referencia minták, valamint műtárgyak esetén is. Egy textilszínének vizsgálata több lépésben történik, mely során a vizsgálatot végző természettudományos szakember, valamint a restaurátor, régész együttműködése szükséges – mind a szemrevételezés, a mintavétel, és a mikroszkópos megfigyelések során, mind a nagyműszeres analitikai vizsgálatok eredményeinek kiértékelésekor.

A cikk témája egy folyamatban levő doktori kutatás részét képezi[12], melynek keretein belül múzeumi textilek színezékvizsgálati módszereivel foglalkozunk. Régészeti textilek szervetlen komponenseinek meghatározásához a továbbiakban talajvizsgálatokat és mesterséges öregítést végzünk referencia mintákon, hogy a mérési adatok, valamint eddigi eredményeink alapján kapjunk teljesebb képet a történeti textilek pác-komponensének azonosítási lehetőségeivel kapcsolatban. A színezékek meghatározásához vékonyréteg kromatográfiát (TLC), valamint nagy-

12 Soproni Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola.

hatékonyságú folyadékkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriai módszert (HPLC-MS) használunk.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket szeretnék kifejezni Dr. Tóth Imrének és Gabrieli Gabriellának, a Soproni Múzeum igazgatójának és régészének a 17. századi viseletből vett mintákért; Jakab Attilának, a nyíregyházi Jósa András Múzeum régészének a honfoglalás kori textilmaradványok mintáiért, továbbá a feltárás során tapasztaltak közléséért; Várfalvi Andreának és Nyíri Gábornak a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ textilrestaurátorának és fotósának a referencia minták anyagának kiválasztásánál és a mintavételnél nyújtott segítségéért, valamint a műtárgyakról készített felvételekért; Dr. Bak Miklósnak, a Soproni Egyetem munkatársának a SEM-EDX vizsgálatok során nyújtott segítségéért. Dr. Tóth Attilának köszönjük a cikk szakmai lektorálását és útmutatását.

IRODALOM

CARDON, D. (2007): Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science, Archetype Publications.

E. NAGY Katalin – VÁRFALVI Andrea (2011): Nemesasszony öltözéke vont arannyal, ezüsttel. In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 73–89.

FAHIM, N. K. – ZIDDAN, Y. El S. – RAHIM, S. A. A. (2013): Practical study on treatment of selected decorated tapestry in Applied Art Museum, Cairo. In: International Journal of Conservation Science 4(4). pp. 423–432.

GABRIELI Gabriella (2011): A soproni Kecske-templom feltárásai. In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 13–20.

HOFENK DE GRAAFF, J. H. (2004): Principles of textiledyeing. In: Hofenk de Graaff, J. H. ed. The Colourful Past – Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs, pp. 15–19.

JÁRÓ Márta – TÓTH Attila (2011): A „nyugati- és keleti típusú" arany- és ezüstfonalak. In: Műtárgyvédelem 36. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 29–56.

JIAN, Liu – DANHUA, Guo –YANG, Zhou, ZIYING, Wu – WENYING, Li – ENG, Zhao – XUMING, Zheng. (2011): Identification of ancient textiles fromYingpan, Xinjiang, by multiple analytical techniques. In: Journal of Archaeological Science 38. pp. 1763–1770.

KEMENDI Ágnes (1989): Festőnövények. Móra Ferenc Könyvkiadó.

KOESTLER, R. J. – SHERYLL, R. – INDICTOR, N. (1985): Identification of dyeing mordants and related subtances on textile fibers: a pleliminary study using energy dipersive X-ray spectrometry. In: Studies in Conservation 30. pp. 58–62.

KRAMELL, A. – E.,WERTMANN, P. – HOSNER, B. – KLUGEA, R. – OEHLER, F. – WUNDERLICH, C.-H. – TARASOV, P. E. – WAGNER, M. – CSUK, R. (2016): A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia. In: Journal of Archaeological Science: Reports 10. pp. 464–473.

POZSGAI Imre (1995): A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai. ELTE Eötvös Kiadó Kft.

TÍMÁR-BALÁZSY, Á. – EASTOP, D. (1998): Methods of investigation used in textile conservation. In: Tímár-Balázsy, Á. – Eastop, D. ed. Chemical Principles of Textile Conservation, pp. 381–398.

TÓTH Attila L. (2009): Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak. I. rész: pásztázó elektronmikroszkópia. In: ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 8–9. Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely, pp. 13–24.

TÓTH Attila L. (2010): Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak. II. rész: A röntgensugaras mérés és interpretációja. ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 10. Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely, pp. 10–15.

Békési-Gardánfalvi Magdolna
Kémia-környezettan szakos tanár
Magyar Nemzeti Múzeum
Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ
PhD Hallgató – Soproni Egyetem
Cziráki József Faanyagtudomány és
Technológiák Doktori Iskola
E-mail: b.gardanfalvi.m@gmail.com

Dr. Fehér Sándor
Docens
Soproni Egyetem, Faanyagtudományi Intézet
9400 Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u. 4.
E-mail: feher.sandor@uni-sopron.hu

Dr. habil Hofmann Tamás
Docens
Soproni Egyetem, Kémiai Intézet
9400 Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u. 4.
E-mail: hofmann.tamas@uni-sopron.hu