

Anexa nr. 10 la Contract 10N/2019

Contractor: IFIN-HH

Cod fiscal: R 3321234 (anexa la procesul verbal de avizare interna nr./.....)

**De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Nicolae Marius MĂRGINEAN**

**Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Mihai Radu**

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contract 10N/2019

Proiectul: Dezvoltarea infrastructurii și tehnicilor de cercetare la acceleratoarele Tandem ale IFIN-HH, prin realizarea de noi aranjamente experimentale și implementarea de noi metode analitice

PN 19 06 02 02

Faza: F4 Dezvoltarea și rafinarea tehnicilor de analiză în procesele de stabilire a provenienței și autentificare a obiectelor de patrimoniu cultural (Partea II)

Termen de încheiere a fazei : 28 Octombrie 2021

1. Obiectivul proiectului:

O.1 Dezvoltări tehnologice inovatoare la acceleratoarele existente, pentru a menține capacitatea de analiză și iradiere la cel mai înalt nivel;

O.2 Dezvoltări tehnologice ale zonei experimentale, pentru a veni în întâmpinarea noilor nevoi ale utilizatorilor infrastructurii de cercetare;

O.3 Dezvoltarea de noi tehnici și tehnologii care își vor găsi aplicabilitatea în zona industrială, de mediu și/sau de securitate

O.4 Dezvoltări de prototipuri pentru proiectele internaționale la care IFIN-HH este parte

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

- Realizarea unor studii privind elementele chimice care compun probele vizate pentru datarea cu radiocarbon;
- Identificarea posibilităților de descriere în literatură;
- Datarea cu radiocarbon pentru a autentifica probele, parte a patrimoniului cultural;

3. Obiectivul fazei:

Raport de cercetare privind datarea cu radiocarbon prin metoda AMS a probelor preselecțate în partea I

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei

Stabilirea provenienței temporale a unei serii de anumitor artefacte și opere de artă

5. Rezumatul fazei (maxim 5 pagini):

În cadrul prezentului studiu ce are în vedere determinarea provenienței anumitor artefacte și opere de artă au fost incluse probe de tip pânză de tablou, un fragment de papirus și un fragment de piele Tabel 1.

Tabel .1 Probele analizate în cadrul studiului privind aplicațiile datării ^{14}C în arheologie și patrimoniu cultural

Material	Cod RoAMS	Origine	Perioadă estimată	Alte informații
Pânză de tablou	298.60	Modigliani	1890 – 1920 AD	Autentificare tablou
	297.60	Rembrandt	1620 – 1669 AD	Autentificare tablou
Papirus	256.58	Manuscris roman	Secolele I BC– V AD	Identificare de falsuri
Leather	257.58	Curea romană	Secolele I BC– V AD	Identificare de falsuri

Pretratarea, analiza și datarea unor probe de pânză de tablou

Condițiile de conservare, temperatura și umiditatea pot deteriora probele din textil de tip pânză de tablou. La degradarea intrinsecă a materialului se adaugă de asemenea influența anumitor substanțe adăugate pe aceste pânze. Din acest motiv este nevoie de proceduri specifice pentru separarea și datarea fracției vegetale pure care prin datare să conducă la o vârstă cât mai corect determinată.

Probele de pânză de tablou tratate cu grunduri și substanțe suport și mai apoi pictate nu sunt în general suficient de curate pentru a se aplica doar protocolul standard de pretratare ABA. Se observă la microscop (Figurile 1 și 2) prezența mai multor straturi utilizate ca suport pentru pânză. Aceste straturi pot fi surse de contaminare cu carbon ce conține un raport izotopic diferit de cel al pânzei. Din acest motiv substanțele de tip suport al pânzei (grunduri, rășini, etc.) trebuie complet îndepărtate înainte de grafitizare și măsurătoarea AMS.

Numai probele de pânză de tablou obținute din fibre naturale pot fi datate, pentru fibrele sintetice datarea cu radiocarbon nu produce rezultate concludente.



Figura 1 Proba RoAMS 297.60 („Rembrandt”) în diferite stadii de pretratare ale protocolului Soxhlet

Pentru a da un exemplu asupra dificultății de îndepărtare a straturilor din timpul prelucrării industriale, care sunt foarte aderente și compacte se poate considera cazul probei așa zise

„Modigliani”, RoAMS 298.60 (Figura 2). În imagini se poate observa prezența unui strat de culoare brună ce întrepătrunde fibra vegetală în totalitate. Una din principalele caracteristici ale rășinilor și grundurilor este capacitatea de a pătrunde în material. Din acest motiv un simplu tratament fizic de răzuire cu un bisturiu nu este suficient. De asemenea o îndepărtare prin ablație laser este considerată o tehnică prea invazivă. În cele mai multe cazuri este preferată tratarea chimică ce presupune utilizarea solvenților într-un dispozitiv de tip Soxhlet.

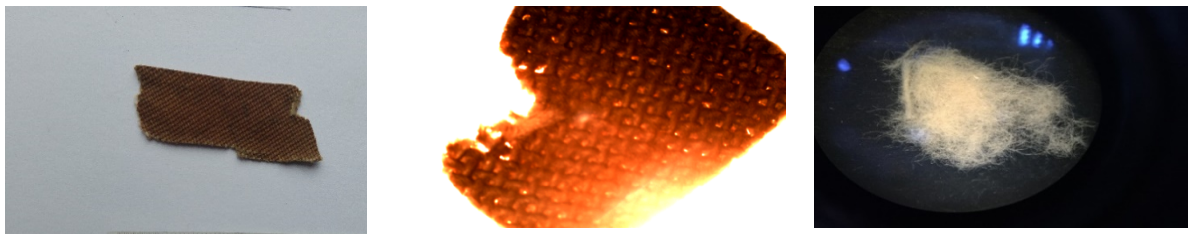


Figura 2. Materialul pânzei de tablou „Modigliani” în diferite stadii de pretratare pentru protocolul pe baza de Soxhlet

Ambele probe de pânză de tablou sosite în laborator au fost supuse aceluiași protocol cu ce includ un tratament Soxhlet (N-hexan-acetonă-etanol) urmat de pretratarea ABA. În imaginile din Figura 7.3 se observă evoluția probei de la începerea prelucrării chimice, după tratare cu cloroform și la final fibra de pânză de tablou pură obținută prin tratamentul ABA. Pentru protocolul (Soxhlet) s-a utilizat o secvență de spălare cu solvenții hexan, acetonă, etanol, la o temperatură de 60°C, timp de 30 de minute fiecare, conform

După pretratament s-a trecut la etapa de grafitizare, analiza AMS și interpretarea datelor. Vârstele obținute sunt trecute în Tabelul 2.

Tabel 2. Vârstele radiocarbon obținute pe probele RoAMS 297.60 (Rembrandt) și RoAMS 298.60 (Modigliani) după tratamentul Soxhlet

	Vârsta radiocarbon RoAMS 298.60 „Modigliani”	Vârsta radiocarbon RoAMS 297.60 „Rembrandt”
Tratament Soxhlet (hexan, acetona, etanol)	290 (26)	-1704 (22)

Pentru calibrarea varstelor radiocarbon și obținerea datelor calendaristice s-a utilizat programul OxCal 4.0 și curba de calibrare IntCal13, Figurile 2 și 4.

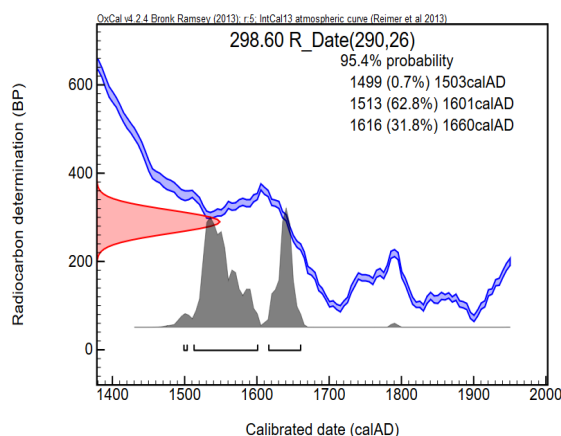


Figura 3. Calibrarea pe curba IntCal13 a vârstelor radiocarbon obținute pe aceeași probă RoAMS 298.60 („Modigliani 1884-1920”) utilizând tratamentul de tip Soxhlet.

Ambele vârste calendaristice obținute prin calibrarea varstelor radiocarbon sunt asociate unui interval de încredere de 95,4%, Figura 7.2 și Figura 7.6.

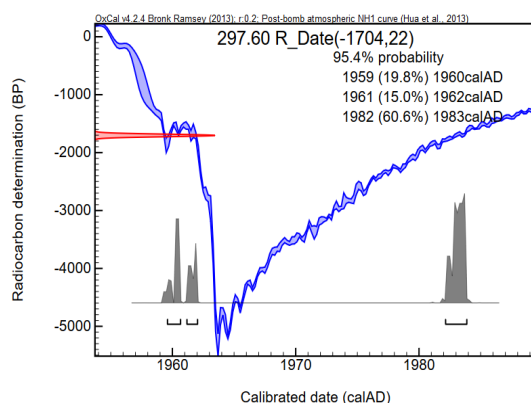


Figura 4. Calibrarea pe curba Bomb13 NH1 a pachetului de programe OxCal a vârstelor radiocarbon negative obținute pe aceeași probă RoAMS 297.60 („Rembrandt”) utilizând tratamentul în instalația Soxhlet

Vârstele radiocarbon negative obținute pentru pânza Rembrandt, Figura 7.6, reprezintă îmbogățire în concentrația de radiocarbon și coincide cu perioada de după anii 1950, evidențiind proveniența modernă a acestei opere.

Interpretarea vârstelor și a compoziției elementale a pigmentilor

Rembrandt Harmenszoon van Rijn, pictor și gravor olandez, a trăit între anii 1606-1669 în așa numita perioadă considerată „vârsta de aur olandeză”. Vârsta obținută prin calibrarea vârstei radiocarbon, Figura 7.6, nu pare să acopere intervalul vieții artistului și plasează proba la o vârstă mult mai recentă, adică secolul al XX-lea, anii '60. Un fragment al proba de pânză de tablou a fost supus analizei XRF, rezultând prezența titanului sub forma de TiO_2 , pigment de culoare albă pură, Figura 5, Sample 1. Despre acesta se știe că este folosit începând cu secolul al XX-lea, fapt ce confirmă vârsta recentă a acestei opere

Amedeo Modigliani, pictor și sculptor de origine italiană, dar reprezentant al Școlii Pariziene, a trăit între anii 1884-1920. Vârsta obținută prin calibrarea vârstei radiocarbon, Figura 3, nu pare să acopere intervalul vieții artistului și plasează proba la o vârstă cu cel puțin 224 de ani mai veche. O parte din proba Modigliani a fost supusă apoi analizei XRF, punându-se în evidență prezența plumbului alb ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), Figura 5, Sample 2. Despre acesta se știe că este folosit încă din

antichitate în tehnica picturii, fiind principalul pigment alb în pictura europeană în ulei. Prezența plumbului alb în proba venită în laborator ca pictură Modigliani dovedește faptul că este o probă de pânză de tablou veche, fapt confirmat ulterior și de datarea cu radiocarbon.

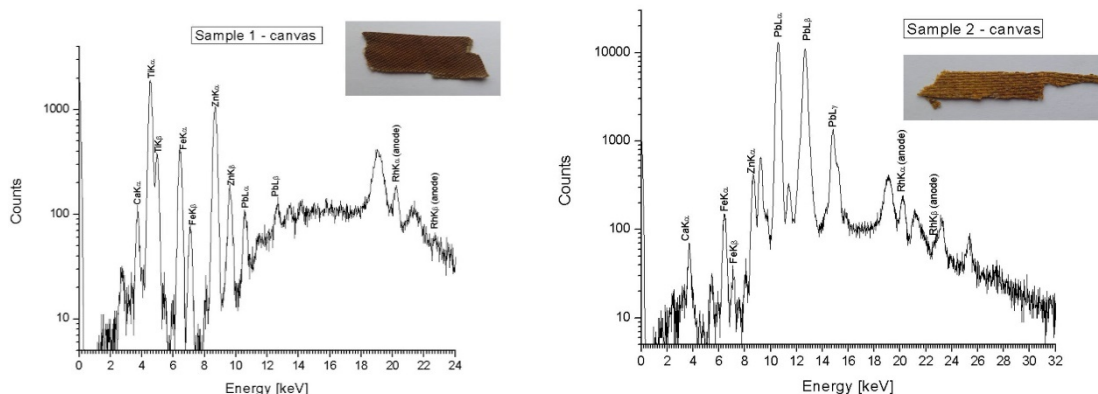


Figura 5. Spectrele XRF obținute prin analiza celor două mostre de pânză de tablou. În stânga, proba „Rembrandt” cu conținut bogat în oxizi de titan și în dreapta, „Modigliani” cu conținut bogat în oxizi de plumb.

Pretratarea și datarea unei probe de piele din curea de epoca romana

Proba, presupusă a fi o parte a unei centuri datată în perioada Romană, a fost supusă inițial curățării cu instalația de tip Soxhlet pentru îndepărtarea vopselei/lacului și uleiurilor cu care a fost impregnată, folosindu-se cele trei tipuri de solvenți (hexan, acetonă și etanol), la o temperatură de 60°C. A urmat apoi etapa de spălare cu apă ultrapură Milli Q, uscare la etuva de vid timp de patru ore la 60°C, Figura 7.10. În final proba a fost pretrată chimic cu secvența ABA, prin următoarea schemă:

- HCl 0,5M la 60°C timp de 30 de minute,
- NaOH 0,2M la 60°C, timp de 30 de minute,
- HCl 0,5M la 60°C, timp de o oră,
- spălare cu apă ultrapură MilliQ după fiecare etapă,
- uscare la etuva de vid și în final combustia probei cu obținerea grafitului.

După finalizarea purificării în aparatul Soxhlet se observă dispariția suprafeței lucioase. În urma analizei AMS și prelucrarea datelor, s-a constatat că proba este de proveniență mult mai recentă decât perioada Romană în care era încadrată. Cu o probabilitate de 41,2% se poate spune că proba poate aparține intervalului 1956-1957 și cu o probabilitate de 54,2% poate aparține intervalului de vârstă cuprins între anii 2007-2009, conform Figurii 6. Vârsta radiocarbon negativă reprezintă îmbogățire în concentrație de radiocarbon și coincide cu perioada de după anii 1950. Vârsta calendaristică este asociată unui interval de încredere de 95,4% (2σ).

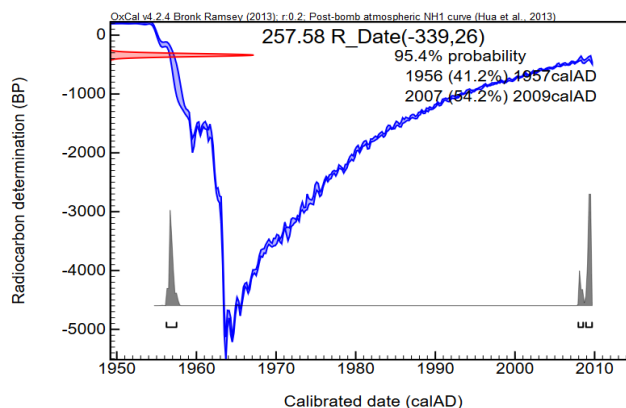


Figura 6. Calibrarea pe curba Bomb13 NH1 (OxCal) a vârstei radiocarbon -339 (26) ani obținute pe proba RoAMS 256.58 („Curea Romană”)

De asemenea, ca și în cazul fragmentului de papirus, ca urmare a obținerii unei vârste moderne, se poate concluziona că această piesă este cel mai probabil un fals.

Pretratarea și datarea unei probe de papirus “egiptean”

Probele de papirus reprezintă surse excelente pentru arheologi în studierea trecutului vechilor civilizații prin prisma textelor scrise de către aceștia pe acest tip de material. De exemplu studiile legate de Egiptul antic au implicat analiza a nenumărate papirusuri de tip manuscris. În acest domeniu, al studiului papirusurilor, datarea cu radiocarbon nu este foarte des întâlnită, principala metodă de datare fiind cea a paleografiei, știința care se ocupa cu datarea textelor în funcție de tipul și forma scrierii. Unul dintre cazurile cele mai cunoscute de datare a papirusului este cel al Manuscriselor de la Marea Moartă, acolo unde, în mod fericit, datarea prin paleografie a coincis perfect cu datarea cu radiocarbon, adică anii 250 BC – 70 AD.

Proba de papirus, presupusă a fi o parte dintr-un codice Roman, a fost supusă inițial instalației de tip Soxhlet pentru îndepărtarea grăsimilor și contaminanților organici, fiind tratată cu cei trei solvenți organici (hexan, acetonă, etanol) la 60°C, timp de 30 de minute fiecare etapă. Apoi proba a fost spălată cu apă ultrapură MilliQ și în final uscată la etuva de vid timp de 4h la 60°C, Figura 7. Materialul curățat fost apoi pretratată folosind protocolul chimic ABA, asemenator pretratamentului de la proba de papirus.

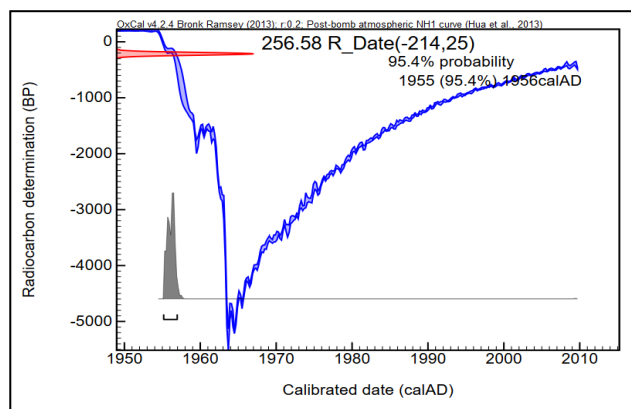


Figura 7 Calibrarea pe curba Bomb13 NH1 (OxCal) a vârstei radiocarbon -214 (25) ani obținută pe proba RoAMS 256.58, papirus („Codice Roman”)

Vârsta radiocarbon negativă reprezintă îmbogățire în concentrația de radiocarbon și coincide cu perioada de după anii 1950. Vârsta calendaristică este asociată unui interval de încredere de 95,4% (2σ). Rezultatul datării indică proveniența de ordin recent a acestei probe, adică anii 1955-1956, cu

un interval de încredere de 95,4% (2σ), Figura 7.9, ceea ce indică cel mai probabil că această piesă este un fals.

Întocmit,
Dr. SAVA Tiberiu Bogdan

Responsabil proiect,
Dr. VELIȘA Gihan