

## ARHEOLOGIA ȘI CHIMIA ANALITICĂ MODERNĂ

KEKEDY LÁSZLÓ \*

Este bine cunoscut faptul că scopul principal al arheologiei este cunoașterea, reconstituirea civilizațiilor vechi. În foarte multe cazuri singurele mărturii sînt obiectele fizice din diferite materiale: ceramică, metal sau de origine organică. Din aceste piese se caută să se obțină informații relativ la: a) utilizarea obiectului; b) locul îngropării; c) tehnologia de obținere; d) vîrsta, e) proveniența etc. Date exacte, cantitative, mai ales privind punctele b)–e) azi se obțin prin analiza chimică a obiectelor respective, prin aplicarea metodelor moderne ale chimiei analitice, mai cu seamă acelor care nu necesită deteriorarea, sau chiar distrugerea (dizolvarea) obiectului, denumite metode nedestructive. Majoritatea acestor metode se bazează pe iradierea obiectului cu radiații de natură diferită (raze X, flux de neutroni, de protoni, de electroni etc), urmată de observarea și măsurarea cantitativă a efectelor produse (de obicei tot radiații) și corelarea acestora cu calitatea și cantitatea unor componente din probă (obiect). Folosind radiații de excitație de diferite energii, aceste analize se pot extinde la adîncimi variabile, începînd cu straturile superficiale ale probei. Metodele și aparatura în cele mai multe cazuri sînt automatizate, permițînd efectuarea unui număr foarte mare de analize, rezultatele fiind prelucrate cu computere.

Scopul acestui articol este ilustrarea cu cîteva date, din literatură, a domeniului vast de probleme care pot fi abordate prin aplicarea metodelor moderne de investigație chimică a obiectelor de interes arheologic. Problema are deja o literatură foarte vastă, existînd articole rezumative<sup>1,2</sup>, revistă specializată (Archaeometry, din 1958), precum și tratate, lucrări monografice.<sup>3,8</sup>

Ideea nu este nouă. Intemeietorul analizelor arheologice este considerat chimistul german Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), care la 4

\* Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, Catedra de chimie anorganică și analitică.

octombrie 1798 a prezentat o conferință expunând rezultatele sale privind analiza unor obiecte de sticlă antică.<sup>9</sup> Rezultatele i-au stimulat pe chimiști să efectueze analize arheologice, iar pe arheologi să apeleze la asemenea investigații. Curînd au apărut rezultate și descoperiri interesante. Göbel a fost primul care a identificat alama drept un aliaj roman.<sup>10</sup> Wöcel<sup>11</sup> a încercat prima dată să facă o corelare între compoziția chimică și proveniență, precum și vîrsta obiectului. Lucrarea lui Layard este prima carte de arheologie care are un supliment cu informații analitice privind obiectele excavate.<sup>12</sup> Bibra a rezumat<sup>13</sup> investigațiile privind compoziția bronzurilor și a aliajelor de cupru, a obiectelor preistorice din Europa centrală. Acestea sînt primele date de analiză arheologică, foarte importante, dar sporadice. Aplicarea pe scară largă, sistematică a metodelor analitice în arheologie a devenit posibilă numai după cunoașterea unor metode de analiză speciale, adaptate scopului, respectiv prin dotarea muzeelor mari din lume cu laboratoare de analiză chimică specializată.

Tipurile de analiză care se efectuează azi se pot împărți în două categorii: a) Prima categorie poate fi denumită **analiză sistematică** și se referă la analiza unui număr de obiecte similare cu scopul de a obține un număr mare de date privind compoziția, care apoi sînt prelucrate statistic, obținindu-se informații despre: sursa de materii prime, drumurile comerciale privind asigurarea cu materii prime, metode de fabricare, eventuale schimbări în tehnologie, datarea, ș.a.m.d.p.; b) **Analize speciale**, analiza mai detaliată a unor obiecte singulare pentru a obține informații suplimentare, pentru a stabili, de exemplu, autenticitatea obiectului. Metoda analitică se alege după natura obiectului și a problemei de rezolvat. Uneori se cer informații numai despre elementele majore prezente. În alte cazuri însă este nevoie și de determinarea elementelor prezente în concentrație mică, chiar foarte mică (urme) în ideea de a corela impuritățile prezente cu aspectele geografice privind sursa obiectului. Aceasta înseamnă utilizarea unui număr foarte variat de metode, selectarea judicioasă și adaptarea lor permanentă la problemele date. Dintre metodele care se aplică azi, pe scară largă, pentru efectuarea analizelor arheologice amintim: spectroscopia de emisie, analiză prin absorbție atomică (a.a.s., sau AAS prescurtarea uzuală după denumirea metodei în limba engleză), difracția de raze X, fluorescență de raze X, analiză prin activare cu neutroni (n.a.a., sau NAA), spectrometrie de masă, radiografie cu raze X, spectrometria de emisie de raze X prin excitare cu protoni (proton-induced X-ray emission analysis, PIXE), analiza compoziției izotopice (mai ales la plumb), analiză cu sondă de electroni, microscopie cu baleiaj de electroni, metode radiochimice, termoluminiscentă, dispersia inelastică de electroni, spectrometrie de fotoelectroni cu raze X, spectrometria Raman cu laser și multe altele. Dintre metodele de separare metodele cromatografice au o utilizare foarte vastă și în acest domeniu. În cazul metalelor și aliajelor se mai determină și unele constante fizice cum ar fi: densitatea, căldura specifică, duritatea etc.

Un aspect de un interes deosebit pentru arheolog este problema surselor de minereuri utilizate la confecționarea obiectelor metalice antice. Unii au presupus că sursa poate fi stabilită prin corelarea impurităților găsite în metal cu cele prezente în depozitele de minereuri. Examinând însă problema cu atenție, apar două dificultăți: în primul rînd multe mine exploatare în antichitate, azi sînt complet epuizate astfel încît nu mai dispunem de materiale de comparare. În al doilea rînd, multe obiecte metalice antice – mai ales cele ale unor civilizații mai tîrzii – au fost confecționate prin retopirea unor piese metalice de origini foarte diferite. Cu toate acestea, în unele cazuri această corelare între minereu și obiect de artă este posibilă. Otto și Witter<sup>14</sup> au efectuat analiza spectrografică a unor obiecte preistorice de cupru și de bronz din Europa centrală, și au putut demonstra prezența unor cantități apreciabile (0,3–2 %) de arsen, stibiu, bismut și argint, ceea ce indică utilizarea unor minereuri din Germania, care conțin impurități similare. Un studiu analog a fost efectuat de Junghans, Sangmeister și Schröder<sup>15</sup> care au reușit să elaboreze și un sistem de clasificare. Brown și Blin-Stoyle<sup>16</sup> au analizat spectrografic peste 400 de obiecte din epoca bronzului mijlociu și tîrziu din Marea Britanie, obținînd rezultate care au permis o prelucrare statistică, evidențiind o origine geografică dată. Mai recent, Ballczo și Mauterer au publicat rezultate interesante privind analiza complexă a unor piese de cupru și de alamă,<sup>17</sup> de bronz,<sup>18</sup> respectiv de aur, argint și aliajele lor.<sup>19</sup>

Principală metodă de analiză folosită în numismatică este analiza prin activare. Barrandon a folosit în acest scop două metode de activare pentru determinarea nedestructivă a elementelor majore, minore sau în urme în trei metale importante din punct de vedere arheologic: aurul, argintul, cuprul, și aliajele lor.<sup>20</sup> Cu prima metodă, analiză prin activare cu neutroni (sursă de neutroni: californiu 252 din reactor nuclear), s-a determinat concentrația celor trei elemente majore: aur, argint și cupru. Cu cea de-a doua, analiză prin activare cu protoni, s-au determinat urme de elemente la un nivel de ppm (părți pe milion, de ex.  $\mu\text{g/g}$ ) în metalele amintite. Utilizînd aceste tehnici s-au urmărit două probleme numismatice importante: evoluția finetei și natura metalului utilizat la baterea monedei (elemente în urme). O problemă generală a chimiei arheologice este asigurarea unei mostre (probe) reprezentative pentru analiză, știut fiind că de obicei obiectele supuse analizei nu sînt omogene din punctul de vedere al compoziției. În cazul metalelor și aliajelor neomogenitatea provine din mai multe surse. În primul rînd se datorează utilizării unui aliaj neomogen, datorită prelucrării aliajului – în unele cazuri – la o temperatură insuficient de ridicată. Pe de altă parte este cunoscut faptul că la răcirea aliajului topit, citeodată are loc o ușoară separare a fazelor (segregare) ceea ce determină o neomogenitate a obiectului răcit. Szonntag E.L. a analizat<sup>21</sup> monede, luînd probe printr-o metodă specială și a constatat neomogenitatea lor. În unele cazuri și metode mai simple pot da rezultate satisfăcătoare, de ex. luarea

probei prin metoda electrografică.<sup>22</sup> O altă cauză a neomogenității unor obiecte metalice este fenomenul cunoscut sub denumirea de **îmbogățire superficială**.<sup>23</sup> Termenul se referă la schimbări de compoziție ce au loc pe permite clasificarea datelor în clase, categorii sau grupuri folosind anumite suprafața obiectelor din aliaje de metale nobile care conțin și metale mai puțin nobile în cursul șederii lor mai îndelungate în pământ. Metalele mai puțin nobile din aliaj cu încetul se corodează, apoi se dizolvă și se îndepărtează prin umezeala înconjurătoare. Drept urmare suprafața metalului (de exemplu a monedei) se îmbogățește în metal mai nobil. Calitativ, fenomenul a fost cunoscut de mai multă vreme, astăzi este posibilă și determinarea cantitativă a gradului de îmbogățire. Sutherland și Harold<sup>24</sup> au examinat un număr de monede emise în timpul împăratului Dioclețian și au găsit un conținut mediu de argint de 3,7%. În același timp conținutul de argint pe suprafață, determinată prin analiză de fluorescență de raze X a fost de 5,6%, indicând o îmbogățire superficială netă. Un studiu similar al unui obiect de aliaj de aur din epoca bronzului a fost făcut de Hall și Roberts.<sup>25</sup> Prin analiză de activare cu neutroni au găsit în medie un conținut de 73,4% aur, 10,1% argint și 16,5% cupru. Prin fluorescență de raze X pe suprafața obiectului au găsit 88,7% aur, 8% argint și numai 3,3% cupru. Este evidentă îmbogățirea superficială în aur, metalul cel mai nobil în aliaj, ca rezultat al leșierii lente a argintului și a cuprului. Se așteaptă ca cercetări viitoare să clarifice etapele intime ale proceselor ce au loc în cursul acestui fenomen. Studii sistematice<sup>26</sup> privind conținutul de aur și de cupru a unor monede grecești timpurii au relevat diferențe caracteristice privind minereurile de argint utilizate. În unele cazuri s-a putut constata devalorificarea deliberată a monedelor prin majorarea conținutului de cupru. În cazul monedelor analiza prin activare cu neutroni este deosebit de avantajoasă, obiectele respective putând fi iradiate ușor în reactoare nucleare. Das și Zanderhuis<sup>27</sup> din centrul de reactori din Petten (Danemarca) au determinat compoziția a 200 de monede din aliaj aur-argint, originare din Asia Minor. Metoda are o sensibilitate mare ( $10^{-6}$  micrograme), este selectivă și permite analiza completă, rapidă a obiectelor, fără distrugere. Detalii privind metoda au fost rezumate recent în două articole.<sup>28</sup>

O tehnică foarte promițătoare, pe cale să devină un mijloc deosebit de util arheologilor este **analiza izotopică**, determinarea compoziției izotopice a unor elemente prezente. Brill și Wampler<sup>29</sup> au efectuat astfel de studii privind conținutul de plumb a unor minereuri provenite din mine exploatate în antichitate, respectiv a unor probe de plumb din obiecte antice originare din diferite locuri și perioade. S-a determinat abundența relativă a celor patru izotopi stabili ai plumbului,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  și  $^{208}\text{Pb}$ , prin spectrometrie de masă. S-a putut deduce că pe baza compoziției izotopice obiectele studiate se pot grupa în trei grupe, în funcție de minereul de galenă provenit din cele 3 sectoare de mine antice bine cunoscute: Laurion, Spania de sud și Britania Romană. Orice obiect cu conținut de plumb poa-

te fi analizat astfel (metal sau combinații: pigmenți, glazuri, sticle de plumb etc.). Un alt avantaj, față de compoziția chimică, cea izotopică nu se schimbă în cursul proceselor de degradare. Recent analiza izotopică a unor sticle de plumb, respectiv de glazuri, au fost efectuate tot prin spectrometria de masă.<sup>30</sup>

O altă problemă ce poate fi investigată prin analiza sistematică a metalelor este relația dintre compoziția unui aliaj și metoda de obținere, respectiv schimbări în tehnologia metalurgică. Astfel, analiza bronzurilor din statuete din Egipt, arată o variație foarte mare (și de multe ori greșită) a compoziției, indicând o lipsă totală de control al compoziției și de corelare a acesteia cu proprietățile fizico-mecanice. Din contră, analiza bronzurilor din statui grecești și romane a relevat existența unui asemenea control, existând diferențe caracteristice în compoziția bronzurilor utilizate. Bronzurile grecești conțin cantități semnificative de staniu și foarte puțin plumb, eventual nimic. În schimb, bronzurile romane sînt bogate în plumb și sărace în staniu. Tot pe baza analizelor s-a putut stabili că aliajele de bronz folosite la confecționarea oglinzilor de către etruscani sau de romani au o compoziție relativ constantă, la fel și aliajele folosite în același scop în China în timpul dinastiei Han. Alte exemple privind studiul chimic al metalelor antice se găsesc în monografia cuprinzătoare a lui Caley.<sup>31</sup>

Un alt domeniu important este cel al obiectelor de ceramică (în general pe bază de silicați: produse de olărit, Terra Sigillata, țiglă, cărămidă, mortar, sticlă, porțelan). Problema analizei se simplifică în oarecare măsură întrucît unele dificultăți menționate la metale, la acest grup de materiale nu mai apar. Pe de altă parte, în unele cazuri nu trebuie să se recurgă la metode de analiză nedestructive scumpe, utilizîndu-se metode clasice mult mai ieftine (destructive), dat fiind abundența probelor disponibile, de ex. cioburi din vase ceramice. Folosind tehnica activării prin neutroni, Sayre<sup>28</sup> a determinat concentrațiile relative de sodiu, mangan, scandiu, lantan și de crom în cioburi, resturi de vase antice, reușind să coreleze compoziția chimică cu originea geografică a ceramicii. Richards și Hartley<sup>32</sup> au efectuat analiza unor obiecte ceramice romane din Britannia, respectiv din Mykene. Problema stabilirii originii în cazul materialelor ceramice, deseori este dificilă, căci cioburile sînt frecvente în mai toate straturile geologice, vasele respective fiind larg utilizate în diferite scopuri, drept și ambalaj pentru alte bunuri. Stabilirea originii se face prin compararea cu compoziția cioburilor de origine cunoscută. În acest scop Dedieu și colaboratorii<sup>33</sup> au determinat concentrația unui număr de elemente chimice caracteristice unor locuri de confecționare a ceramicii respective. Astfel, de ex. datele analitice ale unei amfore de tip Gauloise 3 găsită lângă Geneva într-un strat datat pentru sec. I. e.n. au fost comparate cu cele ale unui grup de probe de referință dintr-un atelier roman din Franța (Corneilhan). Prelucrarea statistică a datelor analitice a indicat că amfora a fost făcută la Corneilhan. Astfel s-a putut pune în evidență existența unui comerț intens de vinuri la

mare distanță în sec. I. e.n. Procedeu similar a fost utilizat de Tubb și Nickles,<sup>34</sup> la analiza obiectelor de ceramică de origine romană din Marea Britanie. Metoda a permis să se atribuie în mod obiectiv un loc de origine la 90 % din obiectele analizate.

Sticlele constituie un alt domeniu în care analizele sistematice au furnizat informații valoroase, de importanță arheologică. În urma lucrărilor de pionierat ale lui Klapproth s-a efectuat analiza mai multor sute de obiecte de sticlă din Egiptul antic, Orientul îndepărtat și apropiat, din India, Imperiul Roman, precum și a obiectelor de sticlă medievale sau din epoca Renașterii. Aceste analize au relevat faptul că pentru obținerea sticlei în diferite epoci s-au folosit rețete foarte diferite. Uneori s-au adăugat în mod deliberat ingrediente speciale pentru a influența culoarea, transparența sau proprietățile de prelucrare ale sticlei. Rezultatele tuturor analizelor efectuate în perioada 1790–1957 au fost prelucrate de Caley.<sup>35</sup> Mai recent, Sayre și Smith,<sup>3 36</sup> au examinat peste 200 de mostre de sticlă transparentă găsite în Orientul apropiat, în Europa, respectiv în Africa de nord, originare din perioada sec. XV î.e.n. – sec. XII e.n. Probele au fost analizate în raport cu 26 de elemente, folosind 3 tehnici: spectroscopia de emisie, fotometria de flacără și colorimetria. Pe baza acestor analize sticlele au putut fi încadrate într-una din cele 5 clase principale de mai jos, fiecare clasă reprezentând o compoziție caracteristică în raport cu concentrația următoarelor elemente: magneziu, potasiu, mangan, stibiu și plumb. Grupurile astfel stabilite sînt următoarele: Grupul 1, sticle din mileniul al II-lea î.e.n., bogate în magneziu (2,9–4,6 %); grupul 2, sticle din perioada sec. VI. î.e.n. – sec. IV. e.n., bogate în stibiu (0,53–1,93 %); grupul 3, sticle „romane” din sec. IV. î.e.n. – sec. IX. e.n., cu conținut scăzut în stibiu (0,018–0,089 %) și ridicat în mangan (0,10–1,60 %); grupul 4, sticle islamice timpurii, sec. VIII–X e.n. cu conținut ridicat în magneziu (3,6–6,5 %) și potasiu (0,95–2,2 %); grupul 5, sticle de plumb islamice cu conținut foarte înalt de plumb (33–40 %). O altă problemă legată de sticlele antice este cea a materiilor prime utilizate pentru producerea de sticle opace. Turner și Rooksby<sup>37</sup> au investigat extensiv agenții de opacizare utilizați în sticlele dintr-o perioadă de 3400 de ani (1450 î.e.n. – prezent). Au găsit că în cazul sticlelor opace albe și albastre din Egipt și Roma (pînă în sec. IV e.n.) agentul de opacizare utilizat a fost stibiatul de calciu,  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , iar după sec. V, pînă în sec. XVII a fost dioxidul de staniu,  $\text{SnO}_2$ . Începînd cu sec. XVIII, principalul agent de opacizare a fost fluorura de calciu,  $\text{CaF}_2$ . Un studiu similar al unor sticle opace chinezești efectuat de Werner și Bimson<sup>38</sup> a relevat faptul deosebit de interesant că în așa-numitele ornamente de sticlă jade din perioada Tțang (618–907 e.n.), drept agent de opacizare s-a utilizat deja  $\text{CaF}_2$ , cu multe sute de ani înaintea meșterilor din Europa. Cu ajutorul unei tehnici mai sofisticate, sonda cu fasciculul de electroni, se pot efectua investigații și mai delicate. Brill și Moll<sup>39</sup> au efectuat analiza cantitativă a 6 feluri de sticle diferite, componente ale unei plăci miniaturale de mozaic (dimensiu-

nea 2 x 1,8 x 0,8 cm) din sec. I î.e.n. – I e.n. Delicatelyea extraordinară a analizei se poate aprecia dacă se consideră faptul că componenții de sticlă care formează mozaicul în multe cazuri au un diametru mai mic de 1 mm. Hornblower<sup>40</sup> a utilizat o tehnică similară pentru a analiza incluziunile în straturile foarte subțiri de lac de pe o cutie chinezească din sec. XV. S-a găsit că particulele cu diametrul de aproape 4–6 micrometri în stratul roșu sînt de sulfură mercurică (HgS), iar cele de 10–12 micrometri în stratul galben sînt de sulfură de arsen (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

În ultimii ani au fost investigate și articole de obsidian. Obsidianul, un fel de sticlă vulcanică este omogen, are o compoziție uniformă. Folosind metoda PIXE, Nielson și colaboratorii<sup>41</sup> au analizat 49 de vestigii din obsidian din Mexic reușind și o clasificare bazată pe conținutul în elemente minore și în urme. Microsonda cu laser a fost utilizată la determinarea incluziunilor din pietre prețioase.<sup>42</sup> Materiale de origine organică (oase, dinți, resturi de organe, hîrtie, textile etc.) au fost de asemenea analizate. Passi și colaboratorii<sup>43</sup> au analizat pe cale cromatografică materialul extras cu solvenți din 6 amfore avînd o vîrstă de 1 500 de ani. Din acizii grași identificați s-a putut deduce natura uleiurilor vegetale pe care aceste amfore le-au conținut. Concentrația de carbon 13 din collagenul oaselor, respectiv a țesuturilor unor resturi umane din oameni care au trăit între 5200 î.e.n. și 1750 e.n. a permis lui Tauber<sup>44</sup> să tragă concluzii asupra naturii alimentelor cu care s-au hrănit acești oameni. Mostrele au provenit de la eschimoși, doi dintre ei par să se fi alimentat în proporție de 90–95% cu pești de mare, iar celălalt numai cu circa 70%. Acumularea fluorului (înlocuiește OH<sup>-</sup> în hidroxiapatită) în oase îngropate pe perioade lungi este baza unei metode de datare prin determinarea raportului fluor: fosfor<sup>45</sup>. Dificultățile analizei unor reziduuri arheo-organice sînt discutate de Robius.<sup>46</sup>

Atestarea autenticității, respectiv descoperirea falsificării este un alt domeniu unde chimia analitică modernă poate să aducă o contribuție importantă, de multe ori decisivă. Cîteva exemple. O statueta considerată de origine romană și de bronz cu patina de coroziune obișnuită, a fost supusă analizei în laboratorul de cercetări de la British Museum. O simplă analiză spectrografică a relevat însă că statueta este de zinc aproape pur, metal necunoscut de romani. Originea trebuia deci reconsiderată. Prin analiză de fluorescență de raze X s-a constatat că un fragment de craniu a fost „îmbătrînit” artificial cu un pigment galben, cromat de potasiu,<sup>47</sup> imitînd astfel culoarea brună-ruginie a oaselor îngropate de mai multă vreme în pămînt. Un alt exemplu pentru detectarea unei îmbătrîniri artificiale este cazul unui obiect de sticlă, considerat de origine romană. Analiza prin difracția razelor X a relevat însă că stratul superficial conține fluosilicat de calciu, evidență pentru îmbătrînirea artificială a sticlei cu acid fluorhidric. O altă piesă, declarată de bronz de origine etruscă, la analiză s-a dovedit a fi un aliaj cupru-argint și nu de cupru staniu cu 15% staniu utilizat în bronzurile etrusce din secolele V–III î.e.n. Acest aliaj curios a fost utilizat pentru a

permite acoperirea cu o patină care să dea o aparență de vechime. O metodă de investigație recentă, foarte promițătoare este analiza prin termoluminescență.<sup>48</sup> Metoda permite datarea absolută a unor obiecte, răspunzând astfel și la problema autenticității.

Ușurința relativă cu care azi se pot obține în scurt timp un număr foarte mare de date analitice exacte (aparate complet automatizate, calcule efectuate cu computer) a deschis domenii noi de cunoaștere, prin prelucrarea potrivită a acestor date. În acest scop, recent se utilizează din ce în ce mai mult și în arheologie un grup de metode matematice cunoscute sub denumirea de **recunoașterea formei** (pattern recognition).<sup>49-52</sup> Metoda permite clasificarea datelor în clase, categorii sau grupuri, folosind anumite criterii. În cazul nostru, proprietatea de clasificare este compoziția chimică, cantitatea unor elemente prezente în urme. Prin prelucrarea datelor analitice după această metodă diferite obiecte arheologice: monede, ceramică, sticlă etc., au putut fi grupate în clase, în grupuri bine definite, care s-au dovedit a fi caracteristice în privința provenienței și a cronologiei. Metoda permite identificarea eșantioanelor similare, deosebindu-le de acelea care trebuiesc considerate ca având o compoziție diferită. Peste 30 de elemente chimice au fost considerate pentru a grupa astfel obiecte ceramice și de a corela aceste grupuri ca origine și istoric.<sup>53</sup> Problema clasificării vestigiilor arheologice folosind metoda recunoașterii formei (forma în care se pot grupa rezultatele analitice) a fost discutată în general de Kowalski și colaboratorii.<sup>54</sup> Metoda implică efectuarea unui număr foarte mare de calcule laborioase, executate cu computere pe baza unor programe special elaborate. Avantajul constă în eliminarea aspectelor subiective în clasificare, precum și în posibilitatea de prelucrare a unui număr foarte mare de date care ar depăși capacitatea unui om, dar care pentru un computer este o problemă trivială. Alte date recente de aplicare sînt indicate în bibliografie<sup>34, 55, 56</sup>.

Se poate concluziona că analiza arheologică a devenit un domeniu foarte specializat în care chimistul analist utilizează și adaptează un număr mare de tehnici analitice moderne pentru a rezolva problemele speciale ridicate de arheologie. Pe de altă parte, arheologii sînt interesați într-o măsură crescîndă de a obține informații obiective, cantitative despre materialele și tehnicile folosite de oamenii epocilor străvechi. Acest domeniu interdisciplinar în prezent este în atenția cercetătorilor, metodele moderne, sofisticate ale chimiei analitice și ale matematicii fiind utilizate pentru a obține o privire mai adîncă în dezvoltarea istorică și tehnico-materială a moștenirii culturale a omenirii.

## BIBLIOGRAFIE

- <sup>1</sup> CALEY, E.R., *J. Chem. Educ.*, 28 (1951) 64.
- <sup>2</sup> WERNER, A.E.A., *Anal. Chem.*, 40 (2), (1968) 28 A.
- <sup>3</sup> LEVEY, M., editor, *Archaeological Chemistry*. University of Pennsylvania Press, 1967.
- <sup>4</sup> BECK, C.W., editor, *Archaeological Chemistry*. American Chemical Society, Washington, 1974. *Advances in Chemistry Series*, Vol. 138.
- <sup>5</sup> CARTER, G.F., editor, *Archaeological Chemistry II*. American Chemical Society, Washington, 1978. *Advances in Chemistry Series*, Vol. 171.
- <sup>6</sup> GOFFLER, Z., *Archaeological Chemistry. A Sourcebook on the Applications of Chemistry to Archaeology*. Wiley, Chichester, Sussex, 1980.
- <sup>7</sup> SCHIFFER, M., editor, *Advances in Archaeology. Methods and Theory*. Vol. 4. Acad. Press, New-York, 1981.
- <sup>8</sup> CURRIE, L.A., editor, *Nuclear and Chemical Dating Techniques*. American Chemical Society, Washington, 1982.
- <sup>9</sup> KLAPROTH, M. H., *Mem. Acad. Royale Sci. (Berlin)*, 1801.
- <sup>10</sup> GÖBEL, F., *Über den Einfluss der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit*. Erlangen, 1842.
- <sup>11</sup> WÖCEL, J., *Sitzber. Kaiserl. Akad. Wiss. Wien*, 11.176 (1853); 16, 169, (1855).
- <sup>12</sup> LAYARD, A. H., *Discoveries Among the Ruins of Niniveh and Babylon*. 1853.
- <sup>13</sup> BIBRA, E., *Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker mit Rücksicht auf jene der Neuzeit*. Erlangen, 1869.
- <sup>14</sup> OTTO, H., WITTER, W., *Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa*. Leipzig, 1952.
- <sup>15</sup> JUNGHANS, S., SANGMEISTER, E., SCHRÖDER, M., *Metallanalysen Kupferzeitlicher und Frühbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa*. Berlin, 1960.
- <sup>16</sup> BROWN, M.A., Blin-Stoyle, A.E. *Proc. Prehist. Soc.*, 6 (1959) 188; și *Archaeometry*, 2, Supplement, 1959.
- <sup>17</sup> BALLCZO, H., MAUTERER, R., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 295 (1979) 36.
- <sup>18</sup> Idem, *ibid.*, 298 (1979) 269.
- <sup>19</sup> Idem, *ibid.*, 299 (1979) 46.
- <sup>20</sup> BARRANDON, J. N., *J. Radioanal. Chem.*, 55 (1980) 317.
- <sup>21</sup> SZONNTAGH, E. L., *Microchim. Acta*, 1981, I (3-4) 191.
- <sup>22</sup> DEY, A. K., GHOSE, A. K., SHUKLA, D. K., *Microchim. Acta*, 1981, II (1-2) 175.
- <sup>23</sup> HALE, E. T., *Archaeometry*, 4 (1961) 62.
- <sup>24</sup> SUTHERLAND, C.H.V., HAROLD, M.R., *Archaeometry*, 4 (1961) 56.
- <sup>25</sup> HALL, E.T., ROBERTS, G., *Archaeometry*, 5 (1962) 28.
- <sup>26</sup> SAYRE, E.V., et al., *Am. J. Archaeology*, 61 (1957) 35. și *USA At. Energy Comm. Rep.*, BNL-508 (1958).

- 27 DAS, H.A., ZANDERHUIS, J., *Archaeometry*, 7 (1965) 90.
- 28 SAYRE, E.V., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 13 (1963) 145 și *Proc. VII. Intern. Congr. Glass, Brussels*, 1965, No 220, p. 1-9.
- 29 BRILL, R.H., WAMPLER, J.M., *Am. J. Archaeology*, 71 (1967) 63.
- 30 DOLNIKOWSKI, G.G., WATSON, J.T., ALLISON, J., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 197.
- 31 CALEY, E.R., *Analysis of Ancient Metals*. Pergamon Press, New York, 1964.
- 32 RICARDS, E.E., HARTLEY, K.F., *Nature (London)*, 185 (1960), 194.
- 33 DEDIEU, M., ROSENBAUM, B., WIDEMANN, F., *J. Radioanal. Chem.*, 69 (1982) 337.
- 34 TUBB., NICKLES G., *Anal. Proc. (London)*, 19 (1982) 334.
- 35 CALEY, E.R., *Analyses of Ancient Glasses, 1796-1957*. Corning Glass Center, 1962.
- 36 SAYRE, E.V., SMITH, R.W., *Science*, 133 (1961) 1824.
- 37 TURNER, W.S.E., ROOKSBY, H.P., *Glastechn. Ber.*, 33 K (VII) ? 17 (1959).
- 38 WERNER, A.E., BIMSON, M., *Advances in Glass Technology. Part 2*. Plenum Press, New York, 1963; pp. 303-305.
- 39 BRILL, R.H., MOLL, S., in Thomson, editor, *Recent Advances in Conservation*. Butterworth's London, 1962, pp. 145-151 și *Advances in Glass Technology, II*. Plenum Press, New York, 1963; pp. 293-302.
- 40 HORNBLOWER, A.P., *Archaeometry*, 5 (1962) 108 ? 6 (1963) 37.
- 41 NIELSON, K.K., HILL, M.W., MANGELSON, N.F., NELSON, F.W., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1947.
- 42 DHAMELINCOURT, P., WALLART, F., LECLORCQ, N'GUYEN, A.T., *Anal. Chem.*, 53 (1979) 414 A.
- 43 PASSI, S., et al., *J. Lipid Res.*, 22 (1981) 778; din *Analytical Abstracts* 42 (1982) 2 D 155.
- 44 TAUBER, H., *NATURE (London)* 292 (5821), (1981) 332.
- 45 CHINDAHLE, V.K., GOGTE, V.D., JOGLEKAR, A.G., BHORESKAR, V.N., *Radiochem., Radioanal. Lett.*, 52 (1982) 141.
- 46 ROBINS, G.V., *Anal. Proc.*, 20 (1983) 379.
- 47 HALL, E.T., *ENDEAVOUR*, XVIII, (1959) 83 și *Archaeometry*, 3 (1960) 28.
- 48 CAIRNS, TH., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 266 A.
- 49 VARMUZA, K., *Pattern Recognition in Chemistry*, Springer, Berlin, 1980.
- 50 FU, K.S., editor, *Digital Pattern Recognition*, Springer, Berlin, 1974.
- 51 JURNS, P.C., ISENHOUR, T.L., *Chemical Applications of Pattern Recognition*. Wiley, New York, 1975.
- 52 FU, K.S., *Applications of Pattern Recognition*. CRC Press, 1982.
- 53 PERLMAN, I., ASARO, F., *Archaeometry*, 11 (1969) 21.
- 54 KOWALSKI, B.R., SCHATZKI, T.F., STROSS, F.H., *Anal. Chem.*, 44 (1973) 2176.
- 55 BOULLE, G.J., PEISACH, M., *J. Radioanal. Chem.*, 50 (1979) 205.
- 56 BLASIUS et al., *FRESENIUS' Z. Anal. Chem.*, 310 (1982) 98.
- 57 RIEDERER, JOSEF, *Kunstwerke chemisch betrachtet*. Springer, Berlin, 1981.
- 58 x x x *Műkincsekről vegyész szemmel*. Műszaki Kiadó, Budapest, 1984.

### **ARCHAEOLOGIE UND DIE MODERNE ANALYTISCHE CHEMIE**

Die Arbeit enthält Hinweise aus der Literatur bezüglich des Studiums archäologischer Befunde mit Hilfe der modernen Methoden der analytischen Chemie. Es sind die am häufigsten angewendeten Methoden ohne Zerstörung der Gegenstand aufgezählt. Es sind auch einige interessante Ergebnisse bezüglich der Analyse der Gegenstände aus Metal, Keramik, Glas oder organischer Herkunft, angegeben. Mit Hilfe der analytischen Daten kann man die Herkunft, Technologie der Bearbeitung der Rohstoffe, vielleicht die Echtheit, bestimmen. Neulich erhält man wertvolle Informationen durch matematische Bearbeitung (pattern recognition) der Daten.

### **ARCHAEOLOGY AND THE MODERN ANALYTICAL CHEMISTRY**

Literature data are presented concerning the investigation of archaeological objects by modern methods of analytical chemistry. The most frequently used non-destructive analytical procedures are indicated as well as some interesting applications concerning the analysis of ancient metals, ceramics, glass or organic matter. Analytical data are used to determine the origin, technology and authenticity. Recently more information is obtained by mathematical processing of the data (by the pattern recognition method). A representative bibliography is also indicated.

