

JAGODA MAKJANIĆ — IVICA ORLIĆ — VLADIVOJ VALKOVIC

Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb

ANALIZA LEGURA METODOM SPEKTROSKOPIJE
FLUORESCENTNIH X-ZRAKA

Ukratko je prikazan princip i eksperimentalni postupak analize sastava legura metodom spektroskopije fluorescentnih X-zraka. Prikazani su rezultati analize 28 arheoloških uzoraka nađenih na različitim lokalitetima (Vinkovci, Plješivica, Vinagora, Osijek, Dalj, Sisak, Kalnik i Sv. Petar na Mrežnici), vlasništvo Arheološkog muzeja u Zagrebu. Analiza je pokazala, da je moguće sortiranje predmeta s obzirom na kemijski sastav, i nije potrebno prethodno skidanje površinskog sloja uzorka.

Kemijski sastav različitih arheoloških uzoraka može biti važan putokaz u određivanju porijekla predmeta, njihova kretanja ili starosti. Pri izboru metode određivanja sastava nekog predmeta treba voditi računa da nađeni predmet ostane sačuvan. Metoda spektroskopije fluorescentnih X-zraka omogućuje jednostavnu i brzu analizu kemijskog sastava uzorka bez njegova oštećenja. Metodom se mogu istodobno odrediti koncentracije svih elemenata u uzorku koji u periodnom sustavu zauzimaju mjesto iznad rednog broja 15 (fosfor), što je osobito prikladno za analizu legura.

Postupak metode spektroskopije fluorescentnih X-zraka sastoji se u tome, da se uzorak izloži izvoru ionizirajućeg zračenja (snopu nabijenih čestica ili X-zraka dobivenih u rendgenskoj cijevi), pri čemu dolazi do pobuđivanja atoma u uzorku. Kao posljedicu toga svaki element u uzorku emitira karakteristično fluorescentno zračenje koje se detektira pomoću nekog prikladnog, najčešće poluvodičkog detektora. Ovisno o energiji upadnog zračenja svaki element emitira više karakterističnih linija (K, L, M linije).

Za ilustraciju mogućnosti metode u arheologiji analizirano je 28 arheoloških uzoraka izrađenih od legura, vlasništvo Arheološkog muzeja u Zagrebu. Dva primjerka analizirana su nekoliko puta uz skidanje tankih slojeva da bi se ustanovilo da li se sastav bitno mijenja ovisno o udaljenosti od površine predmeta. Fluorescencijom X-zraka, naime, analizira se samo površinski sloj uzorka debljine nekoliko μm , te dobiveni sastav ne mora nužno predstavljati sastav cijelog uzorka. Osim toga, četiri su uzorka analizirana na više mjesta da bi se ustanovilo do koje mjere nehomogenost legura utječe na određivanje prosječnog sastava predmeta.

EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Pobuda uzoraka izvođena je pomoću rendgenske cijevi s molibdenskom anodom. Na slici 1. prikazan je upadni spektar.

Anodni napon od 38 kV omogućuje pobuđivanje svih elemenata čije linije imaju apsorpcioni rub ispod 38 keV-a, što obuhvaća K-linije elemenata s rednim brojem do približno 51 (Sb), te L-linije težih elemenata (Au, Pb).

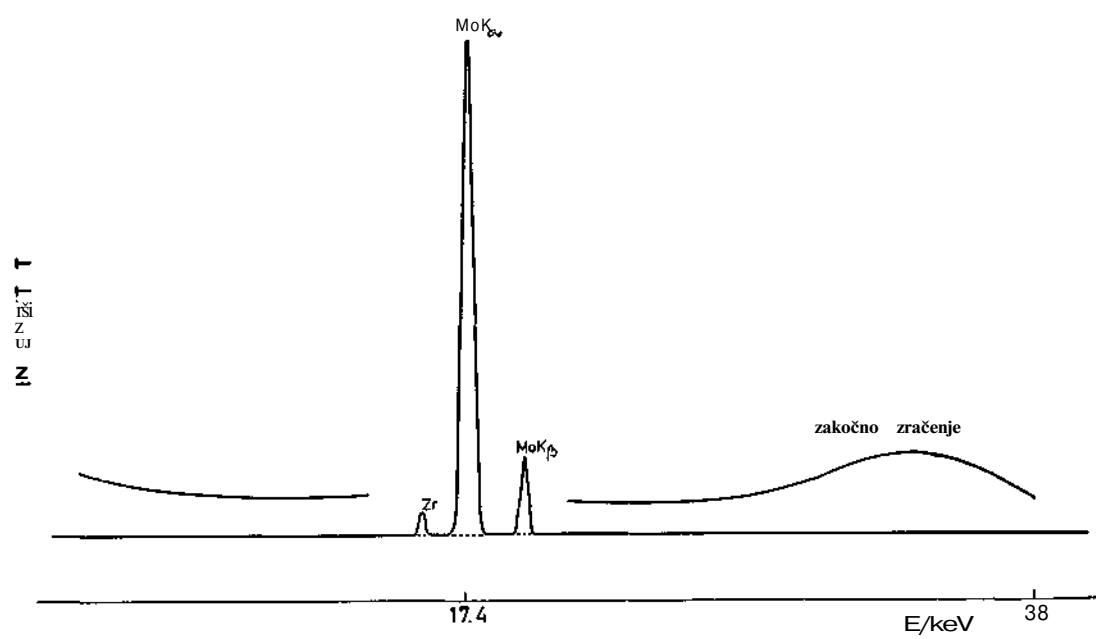
Detektor je poluvodički, Si(Li) tipa. Sistem pojačala i analizatora omogućuje analizu dobivenog spektra, koji se sastoji u identifikaciji pojedinih vrhova spektra, te određivanju intenziteta svakoga od njih.

Na slici 2. prikazan je jedan dobiveni spektar. S obzirom na znatno veći intenzitet linije bakra od ostalih linija, spektar je prikazan u dva različita pojačanja.

Veza između intenziteta pojedine karakteristične linije i koncentracije pripadnog elementa nije linearna, već ovisi o nekoliko faktora. Prvo treba voditi računa o tome da sistem nije jednako efikasan za cijelo područje energija koje se može detektirati. Za anodni je napon od 38 kV na si. 3. grafički prikazana krivulja efikasnosti. Ona pokazuje ovisnost efikasnosti sistema o rednom broju elementa. Posebno je prikazana efikasnost K-linija elemenata sa $Z \leq 51$, te L-linija elemenata sa $74 \leq Z \leq 92$. Efikasnost K-linija je najbolja za elemente od cinka ($Z = 30$) do cirkonija ($Z = 40$), dok je za $Z > 40$ znatno manja. Naime, na $Z = 42$ nalazi se molibden, a kako se vidi iz slike 1, njegova K_{α} -linija predstavlja najintenzivniji dio spektra upadnog zračenja koja najvećim dijelom pobuđuje atome elemenata do $Z = 40$, dok K-linije elemenata viših rednih brojeva ne može pobuditi. Njih pobuđuje onaj dio spektra zakočnog zračenja koji je iznad energije njihova apsorpcionog ruba.

U analizi legura značajnu ulogu imaju tzv. inter-elementni ili matrični efekti. Dio karakterističnog primarnog zračenja koje emitira jedan element apsorbira se u matrici, tako da dolazi do slabljenja intenziteta njegove karakteristične linije u spektru. Ako element, čiji je atom apsorbirao primarno zračenje, ima energiju apsorpcionog ruba nižu od energije apsorbiranog zračenja, može doći do pojave sekundarne emisije što ima za posljedicu jačanje intenziteta njegove karakteristične linije.

Da bi svi ovi efekti bili uzeti u obzir pri određivanju količinskih odnosa sastojaka u uzorku, razrađen je računski program (I. Orlić) koji tzv. metodom fundamentalnih parametara iz mjerenih intenziteta pojedinih linija izračunava pripadne koncentracije.



SI. 1

REZULTATI

Kod 22 analizirana uzorka glavni je sastojak bakar, čije se koncentracije kreću od 43.3 do 97.6%. U svim uzorcima osim u po jednom, nađeni su olovo (koncentracije 0.1–36.6%), kositar (0.8–24.9%) i željezo, vjerojatno nečistoća (0.1–3.4%). Cink se javlja u 12 uzoraka s koncentracijama od 2.4 do 38.4%. Osim ovih osnovnih elemenata, u po tri uzorka su nađeni arsen (0.2–3.8%), srebro (0.4–1.8%) i antimon (0.6–3.3%).

Srebro je nađeno u samo tri uzorka premda bi se po Hansonu⁽¹⁾ trebalo nalaziti u svim predmetima izlivenim prije 1880. jer do tog vremena nije ga bilo moguće izdvojiti iz bakrene rudače u kojoj je redovito prisutno. Moguće je da se u analiziranim uzorcima nalazi u manjim količinama negoli je potrebno za donju granicu osjetljivosti sistema kod energija u tom području.

Arsen je nađen u uzorcima s malom koncentracijom olova i uz to su im koncentracije istog reda veličine. Međutim, mora se napomenuti da se K, arsena nalazi na istom mjestu spektra kao i L[^] olova te zbog toga As ne može biti određen direktno. U danoj matrici je omjer intenziteta L, i L[^] linije čistog olova 1:1. Ako u uzorku ima arsena, omjer intenziteta tih linija će se poremetiti u korist L_a, a osim toga moći će se uočiti i K_p linija arsena.

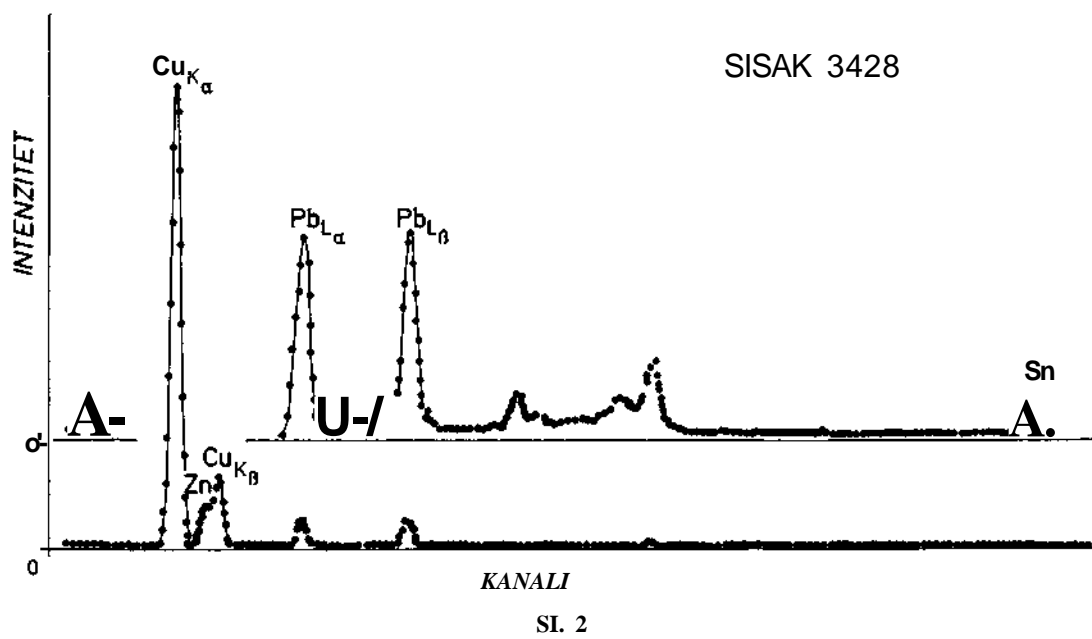
Općenito bi više od razlika u koncentracijama osnovnih elemenata koncentracije manje zastupljenih elemenata (odnosno njihova prisutnost ili odsutnost), mogle biti indikativne o porijeklu predmeta, tj. rude od koje je legura izrađena. To su obično sastojci kojih u doba kad su pojedini predmeti lijevani nije bilo moguće izdvojiti. (Kod analiziranih predmeta to su Fe, As, Ag, Sb, i u nekim primjercima Zn i Pb).

Dva antikna broša, srebrni i brončani, bila su analizirana »u dubinu« da bi se ustanovilo ima li bitne promjene u koncentracijama pojedinih sastojaka ovisno o udaljenosti analiziranog sloja od površine. To se postiglo skidanjem tankih slojeva brušenjem.

Na slici 4. prikazani su dobiveni rezultati. Kod oba primjerka koncentracije sastojaka se ne mijenjaju do dubine od približno 0.04 mm. Na starim se metalnim predmetima u toku vremena stvara prirodna patina koja je prozirna za x-zrake (slojevi oksida i sulfida).

Daljnijim skidanjem tankih slojeva, koncentracije sastojaka srebrnog broša počinju se značajnije mijenjati, te ni nakon skinutog sloja debljine 0.18 mm ne pokazuju znakove približavanja nekim stalnim vrijednostima. Tako velike razlike (do 29%) vjerojatnije su rezultat opće nehomogenosti predmeta nego efekta površine. Treba napomenuti da je ukupna debljina broša prije brušenja bila samo 0.6 mm.

Nasuprot srebrnom, brončani broš ne pokazuje velike razlike u koncentracijama sastojaka (najviše do 0.7% što je unutar granice pogreške mjerenja). Poznato je, da se u dodiru s hladnim kalupom najprije skrućuju metali s višim talištem, tako da se na površini očekivala njihova veća koncentracija. Izvedena mjerenja upućuju na to da je taj sloj, debljine približno 0.15 mm⁽¹⁾, odstranjen



prilikom konačne obrade predmeta, tako da je sastav površine blizu prosječnog sastava cijelog predmeta.

Da bi se ustanovilo postoje li velike nehomogenosti u uzorcima analizirane su na više mjesta četiri antičke fibule različitih osnovnih sastojaka. Rezultati su pokazani na Tabeli 1.

Koncentracije (‰)

Fibula broj	Fe	Cu	Zn	Pb	Sn	As	Ag	Cd	Sb
3763	0.8	87.2	—	1.7	8.6	0.7	0.3	—	0.6
	0.7	87.8	—	2.4	7.3	0.8	0.3	—	0.6
	0.5	90.7	—	1.1	6.3	0.8	0.2	—	0.5
	0.3	89.6	—	1.3	7.0	0.9	0.3	—	0.6
	0.8	88.6	—	1.3	7.5	0.9	0.3	—	0.6
3760	2.2	0.4	0.8	84.9	10.7	—	—	1.0	—
	1.3	0.5	0	85.5	11.5	—	—	1.1	—
	1.9	0.7	0.1	88.5	8.2	—	—	0.6	—
	1.4	0.5	0	87.5	10.1	—	—	0.5	—
3656	0.3	85.9	6.6	1.2	6.0	0.1	—	—	—
	0.4	82.7	7.4	1.9	7.6	0.1	—	—	—
	0.3	86.0	6.8	1.2	5.6	0	—	—	—
3923	17.2	68.2	0.3	0.8	13.2	0.2	—	—	—
	17.6	58.7	13.0	0.2	10.4	0.1	—	—	—
	31.3	56.6	0.3	0.3	11.5	0	—	—	—

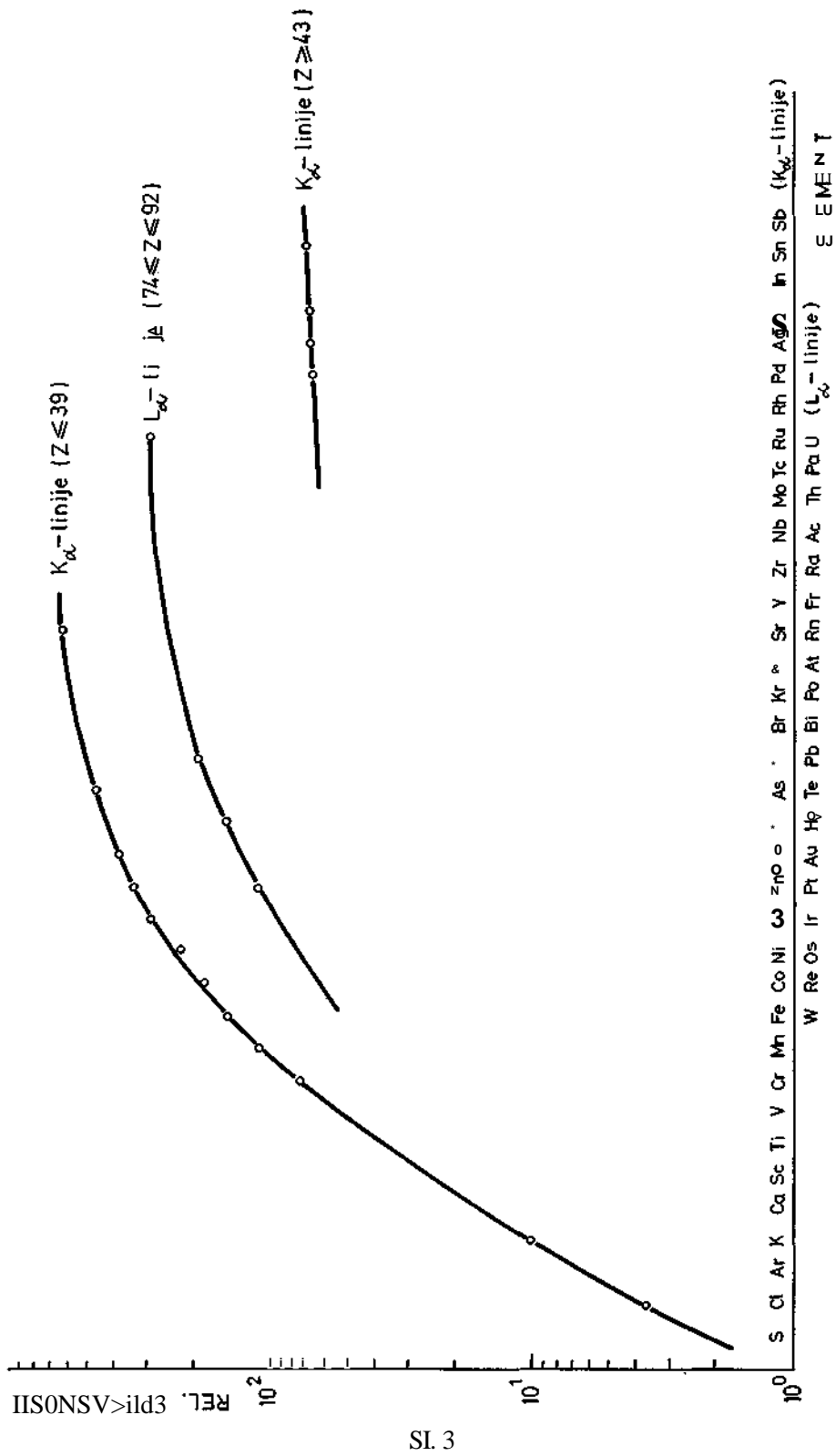
Tabela 1.

Na fibulama 3763, 3760 i 3656 nehomogenosti su uočljive ali manje od 4%. Jedna analiza prilično dobro prikazuje prosječan sastav predmeta, no u svakom slučaju bi dobrodošla analiza jednog predmeta na više mjesta, što bi dalo srednju vrijednost sastava.

Neobične su razlike u koncentracijama željeza, cinka, te u manjoj mjeri bakra, kod fibule 3923. Koncentracije željeza se kreću od 17.2 do 31.3% (općenito veoma veliki postotak Fe), a cinka od 0.3 do 13%. Kod tako velikih razlika u koncentracijama sastojaka nemoguće je izračunati prosječnu vrijednost ni osloniti se na bilo koje od mjerenja, pa analiza sastava takvih primjeraka (to je i slučaj kod srebrnog broša) teško može biti indikativna u određivanju njihova porijekla.

ZAKLJUČAK

Analiza 28 metalnih uzoraka metodom spektroskopije fluorescentnih X-zraka pokazala je da se oni sastoje od ukupno 9 elemenata (Cu, Sn, Zn, Pb, Fe, As, Sb, Ag, Cd). Uzorci se mogu sortirati na bazi razlika u koncentracijama osnovnih elemenata, kao i na bazi prisutnosti ili odsutnosti rjeđe zastupljenih elemenata. Kod većine uzoraka jedno mjerenje daje dobru sliku sastava, iako bi za veću točnost bilo poželjno izvršiti nekoliko analiza na različitim mjestima. Također je ustanovljeno, da nije potrebno prilikom analize odstraniti površinski sloj, jer je sastav



površine blizu prosječnog sastava cijele legure. Autori su mišljenja, da bi sistematika analiza većeg broja uzoraka s dobro definiranim smjernicama istraživanja dala vrijedne rezultate.

Zahvaljujemo mr Remzi Košćević na suradnji.

OPIS SLIKA FIGURES

SI. 1 Upadni spektar prikazan je u dva različita pojačanja, s obzirom na znatno veći intenzitet Zr i Mo linija. Cirkonijeva K_{α} -linija javlja se zbog Zr filtera koji zadržava niskoenergetski dio spektra.

Fig. 1 The incoming X-ray spectrum. Zr K_{α} -line is present due to the Zr filter.

SI. 2 Spektar dobiven snimanjem brončane legure metodom spektroskopije karakterističnih X-zraka prikazan u dva različita pojačanja zbog velikog intenziteta Cu K_{α} -linije.

Fig. 2 Spectrum of a bronze figure obtained by X-ray emission spectroscopy.

SI. 3 Krivulja efikasnosti

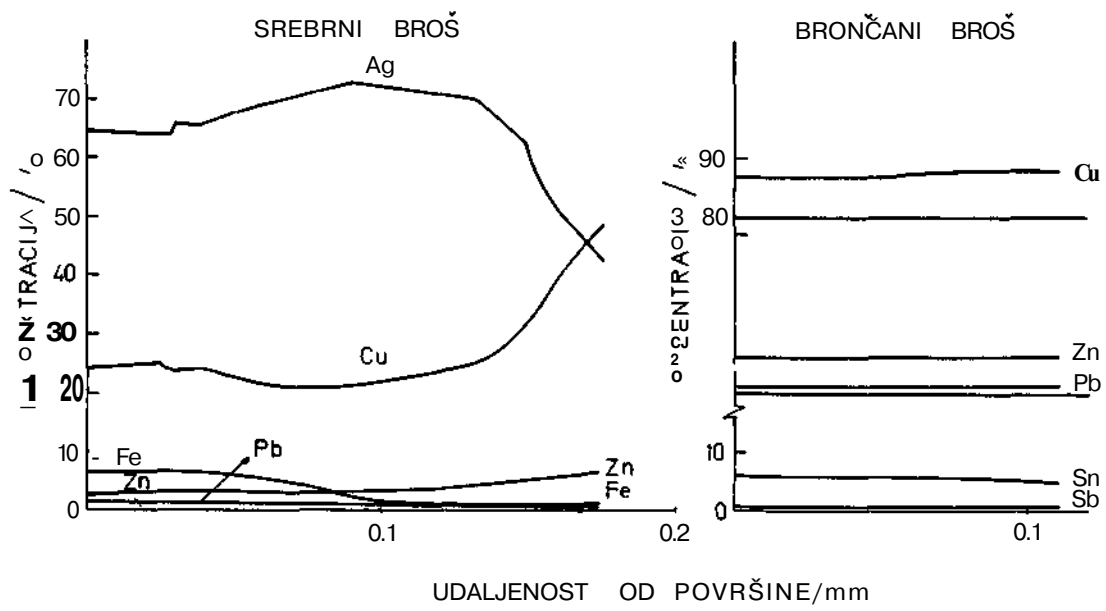
Fig. 3 Efficiency curve

SI. 4 Promjena sastava legura u ovisnosti o udaljenosti analiziranog sloja od površine

Fig. 4 The change in alloy composition as a function of the distance from surface.

LITERATURA

1. V. F. Hanson, Museum Objects in X-Ray Spectrometry (Eds. H. K. Herglotz and L. S. Birks), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1978, pp. 413–481.
2. V. Valković, Spektroskopija karakterističnih X-zraka, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
3. R. Košćević, Antičke fibule s područja Siska, Odjel za arheologiju Centra za povijesne znanosti Zagreb, Zagreb 1980.



Sl. 4

SUMMARY
ELEMENTAL ANALYSIS OF ALLOYS BY X-RAY
EMISSION SPECTROSCOPY

In order to locate the origin of archaeological objects it is useful to know their composition. The method chosen for elemental analysis has to be non-destructive. X-ray emission spectroscopy enables fast and simultaneous analysis of all elements in the sample with $Z > 15$.

28 objects from the Archaeological Museum in Zagreb were analysed to illustrate the method. Mo-tube was used as an X-ray source for the sample excitation. Matrix effects correction by the method of fundamental parameters was employed.

The analysis of 22 objects showed that copper was the main ingredient, with concentrations ranging from 43.3% to 97.6%. 21 out of 22 objects contain lead (concentrations from 0.1 to 36.6%), tin (0.8—24.9%) and iron (0.1—3.4%). Zinc was found in 12 objects (2.4—38.4%). Small concentrations of some other elements were present in few samples (e. g. arsenic 0.2—3.8%, silver 0.4—1.8% and antimony 0.6—3.3%).

Sorting of the objects can be done according to the percentage of main ingredients and/or according to the existence of some minor ingredients (As, Ag, Sb, Fe and in some cases Zn and Pb). The latter could be more significant because these minor components usually indicate that the objects were manufactured when it was still impossible to extract them.

Further experiments were done on two samples in order to find out whether analysis of the surface represents the object as a whole. This was done by the analysis of the same spot of the objects after each removal of a thin surface layer. Variations in concentrations proved that the samples are well represented by the composition of the surface.

However, some objects were analysed on various spots to check the overall homogeneity. 3 out of 4 objects show inhomogeneity up to 4% which leads to the conclusion that one analysis of most objects gives results which are close to their average composition, but at least three measurements on different spots are needed for better result. One object showed such discrepancies in percentage of Fe, Zn and Cu that its average composition could not be determined.

It can be concluded that the X-ray emission spectroscopy as an analytical method could give important results in exploring the origin or age of archaeological objects.
