

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΉ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΉΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟ-ΦΘΟΡΙΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΠΟΛΙΤΙΣΜΙΚΉ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ ΚΑΝΤΑΡΕΛΟΥ

Διπλωματούχου τμήματος Φυσικής πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΑΖΗΣ Καθηγητής ΕΜΠ

Ιούνιος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΉ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΉΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟ-ΦΘΟΡΙΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΠΟΛΙΤΙΣΜΙΚΉ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ ΚΑΝΤΑΡΕΛΟΥ

Διπλωματούχου τμήματος Φυσικής πανεπιστημίου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΝΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: 1. Ε. Γαζής, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων) 2. Α. Γ. Καρύδας, Ερευν. Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» 3. Σ. Μαλτέζος, Αναπλ. Καθ. ΕΜΠ ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΣΥΝΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- Ε. Γαζής, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
 Α. Γ. Καρύδας, Ερευν. Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
- 3. Σ. Μαλτέζος, Αναπλ. Καθ. ΕΜΠ
- 4. Ρ. Βλαστού, Καθ. ΕΜΠ
- 5. Μ. Κόκκορης, Αναπλ. Καθ. ΕΜΠ
- 6. Ε. Παυλάτου, Αναπλ. Καθ. ΕΜΠ
- 7. Ε. Χρυσίνα, Αναπλ. Καθ. ΕΙΕ

Ιούνιος 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη της τεχνικής της μικροφθορισιμετρίας ακτίνων Χ (μ-XRF) μέσω νέων προτεινόμενων αναλυτικών μεθοδολογιών και εφαρμογών σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Η τεχνική μ-XRF έχει ευρεία εφαρμογή σε αυτόν τον τομέα καθώς είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδος που παρέχει γρήγορες πολύ-στοιχειακές αναλύσεις και υπό προϋποθέσεις ποσοτικά αποτελέσματα. Το φασματόμετρο μ-XRF που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή είναι φορητό προσφέροντας τη δυνατότητα επιτόπιων αναλύσεων, κάτι που γενικά απαιτείται για τις περιπτώσεις αντικειμένων που είναι αδύνατο να μετακινηθούν λόγω του μεγέθους ή της ιδιαίτερης αξίας που έχουν.

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται μια συστηματική μελέτη των αναλυτικών χαρακτηριστικών του φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ, βελτιστοποιημένες πειραματικές συνθήκες μέτρησης προτείνονται και αναλυτικές μεθοδολογίες που διευρύνουν το αναλυτικό εύρος, την ευαισθησία αλλά και την ακρίβεια της τεχνικής. Για την ποσοτικοποίηση των δεδομένων της τεχνικής μ-XRF αναπτύχθηκε και αξιολογήθηκε κατάλληλη μεθοδολογία που βασίζεται στη λεγόμενη προσέγγιση των θεμελιωδών παραμέτρων και στον αναλυτικό προσδιορισμό της διαπερατότητας του φακού εστίασης των ακτίνων Χ. Επιπλέον, για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ετερογένειας των συστατικών μεταλλικών κραμάτων στη μικροκλίμακα προτείνονται πρωτότυπες μεθοδολογίες που προσφέρουν κριτήρια για αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα. Η παρούσα διατριβή παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα αναλυτικών εφαρμογών της τεχνικής μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ σε διάφορες συλλογές μεταλλικών αντικειμένων από μουσεία της Ελλάδας, Μάλτας, Συρίας και Ιορδανίας. Τα συγκεκριμένα αντικείμενα αναλύθηκαν για πρώτη φορά με μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική με σκοπό τον προσδιορισμό και ταυτοποίηση προϊόντων διάβρωσης, τη μελέτη εμπλουτισμού των μεταλλικών επιφανειών και τη μελέτη επιχρυσώσεων σε αρχαιολογικά και ιστορικά μεταλλικά κράματα. Η συμπληρωματικότητα της τεχνικής μ-XRF σε σχέση με τη στοιχειακή ανάλυση που προσφέρει η τεχνική LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) διερευνήθηκε σε επιτόπιες αναλύσεις μεταλλικών προϊόντων διάβρωσης, ενώ η αναλυτική ευαισθησία και ακρίβεια του φασματόμετρου μ-XRF αξιολογήθηκε συγκριτικά σχετικά με άλλα φασματόμετρα φθορισιμετρίας ακτίνων Χ αλλά και με μη καταστρεπτικές ιοντικές τεχνικές.

i

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής αναδεικνύουν την σημαντική συνεισφορά που μπορεί να έχουν οι αναλυτικές εφαρμογές της τεχνικής της μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ στον τομέα της Πολιτιστικής Κληρονομιάς και προσφέρουν ένα μεθοδολογικό πλαίσιο για τη βέλτιστη και αξιόπιστη περαιτέρω ανάπτυξη των εφαρμογών της.

Abstract

The purpose of the present thesis is the further development of the micro X Ray Fluorescence (micro-XRF) technique by proposing, studying and validating novel analytical methodologies and applications targeted to cultural heritage artefacts. The micro-XRF technique has wide applicability in the field of Cultural Heritage as a non-destructive method, that can provide fast qualitative elemental analyses and under certain conditions quantitative results. The micro-XRF spectrometer developed in the present thesis is portable allowing in-situ measurements, a strict requirement for cultural heritage artefacts of large size and of high archaeological or artistic value.

The PhD thesis presents a systematic study of the analytical features of a micro-XRF spectrometer, proposes optimized measurement conditions and analytical methodologies that extend and improve the analytical range, sensitivity and accuracy of the technique. For the quantification of the μ -XRF data, a new methodology was proposed and validated based on the Fundamental Parameters Approach and the analytical description of the transmission efficiency of the polycapillary X-ray lens. For tackling the problem of metals heterogeneity at the micro-scale, novel methodologies were proposed that offer quantitative criteria for getting reliable quantitative results.

The present thesis demonstrates a wide spectrum of analytical applications of the portable micro-XRF technique in studying various metal museum collections across the Mediterranean basin (Greece, Malta, Syria, Jordan). The studied metal artefacts were analyzed for the first time with a non-destructive method and the analysis aimed to identify chemical composition, corrosion products and to elucidate surface enrichment and finishing techniques and in particular of gilding applied from antiquity to medieval times. The complementarity of micro-XRF technique with respect to the Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was comparatively investigated during insitu analyses, whereas the analytical results of the microXRF analyses were validated versus those of other portable XRF spectrometers and Ion Beam Analysis techniques

The results of the present thesis reveal and highlight the significant contribution and importance of micro-XRF analytical applications in the field

iii

of Cultural Heritage and offer a solid methodological framework for its optimized and reliable further use and exploitation.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ				
1. Γε	ενικές (αρχέ	ς της Φθορισιμετρίας Ακτίνων Χ	
1.1	Αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με την ύλη			
	1.1.1	Φωτα	οηλεκτρική απορρόφηση	4
	1.1.2	Σκέδ	δαση ακτίνων Χ	5
		i	Ελαστική σκέδαση	5
		ii	Ανελαστική σκέδαση	6
	1.1.3	Μαζι	ικός συντελεστής εξασθένισης	7
	1.1.4	Εκπ	ομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Χ από άτομα	8
1.2	Παραγωγή ακτίνων Χ από λυχνίες ακτίνων Χ			10
	1.2.1	Αναλ	Δυτικά μοντέλα	10
	1.2.2	Θεω	ρητικοί υπολογισμοί φασματικών κατανομών ακτίνων	11
		Х		
1.3	Οπική	ακτίν	νων Χ	15
	1.3.1	Δείκ	της διάθλασης	15
	1.3.2	Εξωτ	ερική ανάκλαση ακτίνων Χ	18
	1.3.3	Φακοί εστίασης ακτίνων Χ		19
	1.3.4	Χαρο	ακτηριστικά μεγέθη ενός φακού εστίασης	20
		i	Μέγεθος της δέσμης (S)	20
		ii	Διαπερατότητα του φακού (transmission efficiency)	22
		iii	Κέρδος στην πυκνότητα της ροής της δέσμης (Gain)	22
1.4	Ανιχνευ	τές ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ		
	1.4.1	Αρχι	ή λειτουργίας και χαρακτηριστικά ανιχνευτών	
		ακτίν	νων Χ	24
	1.4.2	Ενερ	ογειακή απόκριση	28
	1.4.3	Ενδο	ογενής απόδοση ανιχνευτή ακτίνων Χ	29
1.5	Ένταση	επαγ	οίμενης φθορίζουσας ακτινοβολίας από ακτίνες Χ	31
2. П	ειραμα	τικές	ς διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρα	νύσα
διατ	ριβή			
2.1	Φορητό	φασι	ματόμετρο μίκρο φθορισιμετρίας ακτίνων Χ (μ-XRF)	35
	2.1.1	Ιστορ	οικό ανάπτυξης φασματόμετρων	36
	2.1.2	Περι	γραφή της διάταξης	37

	2.1.3	Γραμμική και επιφανειακή σάρωση μιας επιφάνειας	39						
2.2	Φορητό	ο φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων X (milli-XRF)	41						
2.3	Φασμα	τόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων Χ (IAEA)	42						
2.4	Διάταξr	η της εξωτερικής δέσμης του επιταχυντή Tandem (Ι.Π.Σ.Φ.)	43						
2.5	Φασμα	Φασματόμετρο LIBS (Laser Induced Break down Spectroscopy,							
	φασματ	τοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ)	44						
3.	Βελτισ	τοποίηση του φορητού φασματόμετρου μι	κρο-						
φθο	ρισιμε	τρίας Ακτίνων Χ (μ-XRF)							
3.1	Βελτιστ	οποίηση του φασματόμετρου φθορισιμετρίας ακτίνων Χ	46						
	3.1.1	Βελτιστοποίηση της γραμμικότητας του ρεύματος της							
		λυχνίας	46						
	3.1.2	Προσδιορισμός του νεκρού χρόνου του ανιχνευτή πυριτίου							
		ολίσθησης	48						
	3.1.3	Βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του ανιχνευτή πυριτίου							
		ολίσθησης	49						
	3.1.4	Ανίχνευση σε ατμόσφαιρα ηλίου	51						
	3.1.5	Βελτιστοποίηση της ενεργειακής κατανομής της							
		διεγείρουσας δέσμης ακτίνων Χ στη μικρο-φθορισιμετρία							
		των ακτίνων Χ	53						
3.2	Χωρική	η διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου μ-XRF	58						
3.3	Στοιχει	ακή ευαισθησία του φασματόμετρου μ-XRF	61						
4. <i>I</i>	Ανάπτυ	ξη μεθοδολογιών για την ποσοτικοποίηση και	την						
αξια	ολόγησι	η δεδομένων στην τεχνική μ-XRF							
4.1	Εισαγω	γή: Το πρόβλημα της ποσοτικής ανάλυσης στην τεχνική μ-							
	XRF		65						
4.2	Πειραμ	ατικός προσδιορισμός της διαπερατότητας του							
	πολυτρ	ιχοειδούς φακού εστίασης των ακτίνων Χ	66						
	4.2.1	Αναλυτική περιγραφή της διαπερατότητας του φακού							
		εστίασης ακτίνων Χ	66						
	4.2.2	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με εφαρμογή στην ποσοτική							
		ανάλυση πρότυπων υάλων	68						
4.3	Μεθοδα	ολογία ποσοτικής ανάλυσης ανομοιογενών υλικών στη							
	μικροκλίμακα								
	4.3.1	Μεταλλικά κράματα	71						

vi

	4.3.2	Προσδιορισμός της βέλτιστης επιφάνειας σάρωσης στην								
		ανάλυση μ-XRF	73							
	4.3.3	Εφαρμογή της μορφοκλασματικής γεωμετρίας (fractal								
		geometry-lacunarity analysis) στο πρόβλημα της								
		ανομοιογενούς κατανομής στοιχείων στην επιφάνεια του								
		μεταλλικού κράματος	75							
5. A	5. Ανάπτυξη Αναλυτικών Εφαρμογών της τεχνικής μ-XRF									
πεδίο της πολιτιστικής κληρονομιάς										
5.1	Εισαγω	ογή – Μεταλλικά κράματα με αρχαιολογικό/ιστορικό								
	ενδιαφ	έρον	83							
5.2	Μεταλλ	νικά αντικείμενα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.								
	Αρχαιο	λογικό/ιστορικό υπόβαθρο, αναλυτικά ερωτήματα που								
	διερευν	νήθηκαν και μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν ανά								
	περίπτα	ωση	84							
5.3	Μελέτη	η προϊόντων διάβρωσης σε μεταλλικά τεχνητά διαβρωμένα								
	δοκίμια	α χαλκού/αργύρου	90							
5.4	Μελέτη	η της τεχνικής επιχρύσωσης και του κράματος χαλκού σε								
	αγαλμα	ατίδια της εποχής του χαλκού (1400-1300 π.Χ)	93							
5.5	Μελέτη	η επικασσιτερωμένων μπρούτζινων καθρεπτών της								
	Ελληνι	στικής περιόδου	103							
5.6	Μελέτη	η χάλκινων αντικειμένων της ισλαμικής περιόδου	107							
5.7	Μελέτη	ι αργυρών νομισμάτων της ελληνιστικής περιόδου	110							
5.8	Μελέτη	η της τεχνικής επιχρύσωσης σε πανοπλίες της μεσαιωνικής								
	περιόδ	ου (16° -17° αιώνας)	119							
5.9	Συνδυα	ιστική ανάλυση χάλκινων διαβρωμένων κραμάτων με τις								
	αναλυτ	ικές τεχνικές LIBS και μ-XRF	122							
6. A	ξιολόγ	ηση ποσοτικών αναλύσεων μ-XRF και σύγκριση με	ε τις							
μη κ	καταστρ	ρεπτικές τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται	στο							
πεδ	ίο της Ι	πολιτιστικής κληρονομιάς								
6.1	Μεταλλ	νικά κράματα	127							
6.2	Υαλώδι	η αντικείμενα	130							
7. Σ	υμπερά	άσματα και προοπτικές								
7.1	Συμπερ	ράσματα	135							
7.2	Προοπ	τικές	136							
Παρο	Παράρτημα πινάκων									

Βιβλιογραφία

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκαν αναλυτικές μεθοδολογίες και εφαρμογές της τεχνικής της μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ (μ-XRF) στον τομέα της πολιτιστικής κληρονομιάς. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αναλυτικές μελέτες που αφορούν:

- Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών μέτρησης και λεπτομερή χαρακτηρισμό των αναλυτικών χαρακτηριστικών του φορητού φασματόμετρου μ-XRF.
- Ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας για την ποσοτικοποίηση αναλυτικών δεδομένων της τεχνικής μ-XRF και διερεύνηση των κατάλληλων προϋποθέσεων για την εφαρμογή της στην περίπτωση μεταλλικών κραμάτων.
- 3. Αναλυτικές εφαρμογές της τεχνικής μ-XRF σε αρχαία και ιστορικά μεταλλικά αντικείμενα μουσειακών συλλογών χωρών της Μεσογείου.
- Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της τεχνικής μ-XRF συγκριτικά με άλλες μη καταστρεπτικές αναλυτικές τεχνικές.

Πιο αναλυτικά, στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φθορισιμετρίας των ακτίνων X (XRF) και περιγράφονται η αρχή λειτουργίας των επί μέρους διατάξεων ενός φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας, όπως η λυχνία ακτίνων X, οι ανιχνευτές και οι φακοί εστίασης ακτίνων X. Τέλος αναπτύσσεται η μέθοδος των θεμελιωδών παραμέτρων που αποτελεί το θεμέλιο για την ποσοτική ανάλυση στην τεχνική XRF.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται το φορητό φασματόμετρο μικροφθορισιμετρίας ακτίνων Χ αλλά και άλλες πειραματικές διατάξεις/φασματόμετρα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή όπως το φορητό φασματόμετρο μίλι-δέσμης του Ινστιτούτου Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής (Ι.Π.Σ.Φ.) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»), το φασματόμετρο της Διεθνούς Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ), η διάταξη εξωτερικής δέσμης του επιταχυντή Tandem του Ι.Π.Σ.Φ. και το φορητό φασματόμετρο LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.) του Ηρακλείου της Κρήτης.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η βαθμονόμηση του φασματόμετρου μικροφθορισιμετρίας ακτίνων Χ. Παράλληλα διερευνώνται τρόποι για τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών ανάλυσης με τη χρήση:

1

- κατάλληλων φίλτρων ώστε να απομακρύνονται παρασιτικές κορυφές που παράγονται από περίθλαση των ακτίνων Χ.
- ατμόσφαιρας ηλίου για την ανίχνευση των ελαφριών στοιχείων (με ατομικό αριθμό Z<14).

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται μια πρωτότυπη μεθοδολογία για την ποσοτική ανάλυση ομοιογενών υλικών που βασίζεται στη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων. Το πρόβλημα που εξετάζεται είναι ο αναλυτικός προσδιορισμός της μεταβολής της φασματικής κατανομής της λυχνίας καθώς διαπερνά έναν πολυτριχοειδή φακό εστίασης ακτίνων Χ, που εκφράζεται από τη διαπερατότητα του φακού, σαν συνάρτηση της ενέργειας της μεταδιδόμενης ακτίνας Χ. Στο ίδιο κεφάλαιο εξετάζεται η περίπτωση ποσοτικοποίησης αναλυτικών δεδομένων της τεχνικής μ-XRF από ανομοιογενή υλικά στην μικροκλίμακα. Το πρόβλημα που διερευνάται αφορά την εύρεση της βέλτιστης επιφάνειας σάρωσης ώστε τα δεδομένα που συλλέγονται να είναι αντιπροσωπευτικά της μέσης σύστασης του δείγματος που εξετάζεται.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται αναλυτικές μελέτες και εφαρμογές της τεχνικής μ-XRF που πραγματοποιήθηκαν πάνω σε πραγματικά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι μελέτες αφορούν ως επί το πλείστον μεταλλικά αντικείμενα (χρυσά, αργυρά, χάλκινα, επίχρυσα χάλκινα και σιδερένια), αλλά και αρχαιολογικές υάλους. Στην περίπτωση των χάλκινων αντικειμένων μελετώνται τα μορφοποιημένα προϊόντα διάβρωσης ενώ προτείνεται κατάλληλο ποσοτικό κριτήριο για τη διάκριση των καθαρών από τις διαβρωμένες μεταλλικές περιοχές. Στο ίδιο κεφάλαιο μελετώνται αναλυτικές μεθοδολογίες που εξετάζουν το πρόβλημα πιθανού εμπλουτισμού της επιφάνειας αρχαιολογικών αργυρών νομισμάτων σε άργυρο και προτείνονται/αξιολογούνται τρεις διαφορετικές Τέλος στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται διαχρονικά προσεγγίσεις. παραδείγματα αναλυτικής μελέτης της τεχνικής επιχρύσωσης σε αρχαιολογικά (χάλκινα) και ιστορικά (σιδερένια) μεταλλικά αντικείμενα.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται μια συνολική αξιολόγηση των ποσοτικών αναλύσεων μ-XRF με άλλες μη καταστρεπτικές αναλυτικές τεχνικές (ιοντικές τεχνικές PIXE/PIGE) και άλλα διαφορετικά εμπορικά φασματόμετρα XRF στην περίπτωση ιστορικών μεταλλικών κραμάτων αλλά και συλλογής υάλων της αρχαϊκής περιόδου.

Τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη.

2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Γενικές αρχές της φθορισιμετρίας ακτίνων Χ

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν από τον Röntgen το1895 κατά τη διάρκεια ενός πειράματος διερεύνησης της φύσης των καθοδικών ακτίνων. Οι ακτίνες Χ αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκη κύματος από 0.01 έως 20 nm ενώ ένα μόνο μικρό μέρος του (0.2-2 nm) αναλύεται από τα συμβατικά φασματόμετρα φθορισιμετρίας ακτίνων Χ. Όταν ένα φωτόνιο (στην ενεργειακή περιοχή των ακτίνων Χ) αλληλεπιδράσει με ένα άτομο υπάρχει περίπτωση να απορροφηθεί η ενέργεια του από ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου με αποτέλεσμα τη διαφυγή του από το άτομο και την παραγωγή ενός νέου φωτονίου. Το 1913 ο Moseley ανακάλυψε τη σχέση του μήκους κύματος των παραγόμενων ακτίνων Χ (λ) με τον ατομικό αριθμό (Ζ).

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \tag{1.1}$$

Όπου *K* είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την ομάδα που ανήκει η εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτίνα X (K_a, K_β, L_a, L_β, L_γ κ.τ.λ.), ενώ η ποσότητα σ ονομάζεται σταθερά προάσπισης.

Αυτή η ανακάλυψη αποτέλεσε τη βάση της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ αφού επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση ποικίλων δειγμάτων. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ.

1.1 Αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με την ύλη

Οι μηχανισμοί με τους οποίους αλληλεπιδρούν οι ακτίνες Χ με την ύλη είναι η φωτοηλεκτρική απορρόφηση, η ελαστική και η ανελαστική σκέδαση. Οι μηχανισμοί των αλληλεπιδράσεων μπορούν να περιγραφούν με απλό τρόπο χρησιμοποιώντας το υπεραπλουστευμένο μοντέλο του Bohr για το άτομο. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, το άτομο αποτελείται από τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται σε τροχιές (στοιβάδες) γύρω από τον πυρήνα που χαρακτηρίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n, για n=1 αντιστοιχεί η Κ στοιβάδα, για n=2 αντιστοιχεί η L στοιβάδα, για n=3 αντιστοιχεί η Μ στοιβάδα κ.τ.λ.. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli σε κάθε τροχιά μπορούν να τοποθετηθούν το πολύ 2n² ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια κάθε στοιβάδας (χ)

έχουν συγκεκριμένη ενέργεια η οποία ονομάζεται ενέργεια σύνδεσης (με τον πυρήνα) και συμβολίζεται με U_x. Για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από την έλξη του πυρήνα πρέπει να του δοθεί ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια σύνδεσης.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι βασικές αρχές των μηχανισμών αλληλεπίδρασης των ακτίνων Χ με την ύλη.

1.1.1 Φωτοηλεκτρική απορρόφηση

Κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο, η ενέργεια που μεταφέρεται είναι :

$$T = E_o - U_x \tag{1.2}$$

όπου E_o είναι η ενέργεια του φωτονίου, U_x η ενέργεια σύνδεσης του δέσμιου ηλεκτρονίου στη στοιβάδα και T η κινητική ενέργεια που παίρνει το ηλεκτρόνιο. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα τότε το ηλεκτρόνιο υπερνικά την έλξη του πυρήνα και απομακρύνεται σαν ελεύθερο ηλεκτρόνιο με κινητική ενέργεια T.

Η πιθανότητα να συμβεί το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (που εκφράζεται από την αντίστοιχη ενεργό διατομή (τ)) γύρω από τις ενέργειες σύνδεσης (αιχμές απορρόφησης) του δέσμιου ηλεκτρονίου στις ατομικές στοιβάδες, παρουσιάζει ασυνέχειες (σχήμα 1.1). Μέγιστη πιθανότητα να συμβεί το φαινόμενο παρουσιάζεται όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι λίγο μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου.

Οι ιδιότητες της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

1. Η ενεργός διατομή της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης (t) μεταβάλλεται με την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου (E) με μία συνάρτηση της μορφής $E^{-3.5}$. Η εξάρτηση αυτή ισχύει ανάμεσα στις αιχμές απορρόφησης ενός συγκεκριμένου στοιχείου.

 Για συγκεκριμένη ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου η ενεργός διατομή της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης μεταβάλλεται με την τέταρτη δύναμη του ατομικού αριθμού Z (~Z⁴).

Γενικά η πιθανότητα να συμβεί η φωτοηλεκτρική απορρόφηση, αυξάνεται όσο η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου πλησιάζει μία αιχμή απορρόφησης από

μεγαλύτερη ενέργεια και όσο μεγαλύτερο ατομικό αριθμό έχουν τα άτομα του στόχου.



Σχήμα 1.1: Μεταβολή των ολικών ενεργών διατομών σκέδασης Compton και Rayleigh και φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, για ενέργειες φωτονίων από 1-100 keV, για τα στοιχεία C, Fe, Pb και για τον αέρα (ZaO1).

1.1.2 Σκέδαση ακτίνων Χ

Το φαινόμενο της σκέδασης των ακτίνων Χ, δηλαδή ο μηχανισμός μεταφοράς της ορμής από το προσπίπτον στο σκεδαζόμενο φωτόνιο μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε χωρίς να μεταβληθεί η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου (ελαστική ή Rayleigh σκέδαση) είτε με μείωση της ενέργειάς του (ανελαστική ή Compton σκέδαση). Παρακάτω περιγράφονται φαινομενολογικά οι δύο μηχανισμοί σκέδασης.

ί. Ελαστική σκέδαση

Κατά την ελαστική σκέδαση το προσπίπτον φωτόνιο θεωρείται σαν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα το οποίο αλληλεπιδρά συλλογικά με όλα τα ατομικά ηλεκτρόνια εξαναγκάζοντας τα σε ταλάντωση ίδιας συχνότητας με αυτή του εισερχομένου ηλεκτρομαγνητικού κύματος εκπέμποντας ακτινοβολία ίδιας συχνότητας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας δεν υπάρχουν απώλειες ενέργειας ούτε πραγματοποιείται μεταφορά ενέργειας στο άτομο. Η διαφορική ενεργός διατομή της ελαστικής σκέδασης για μη πολωμένα φωτόνια δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2\theta) |F(\lambda, Z)|^2, \ \left(\frac{cm^2}{atom \cdot sr}\right)$$
(1.3)

Όπου:

r₀: είναι η κλασσική ακτίνα του ηλεκτρονίου 2.818 ·10⁻¹⁵m
 F(λ, Z) είναι ο ατομικός παράγοντας δομής που εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$F(\lambda, Z) = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r \frac{\sin\left[\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)r\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)rs} dr$$
(1.4)

ρ(r): η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων

r: η απόσταση από τον πυρήνα

θ: η γωνία μεταξύ του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου.

Για τον ατομικό παράγοντα $F(\lambda, Z)$ έχει χρησιμοποιηθεί η έκφραση των Hubbell et.al (Hu75)

Γενικά η πιθανότητα να συμβεί η ελαστική σκέδαση είναι μεγαλύτερη για φωτόνια μικρής ενέργειας που αλληλεπιδρούν με άτομα μεγάλου ατομικού αριθμού.

ii. Ανελαστική σκέδαση

Κατά την ανελαστική σκέδαση ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε εξωτερική στοιβάδα του ατόμου (είναι δηλαδή ημιελεύθερο ηλεκτρόνιο ή ο δεσμός του με το άτομο είναι χαλαρός). Κατά την κρούση του φωτονίου με το ηλεκτρόνιο το φωτόνιο προσδίδει μέρος της ενέργειάς του στο ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα το σκεδαζόμενο φωτόνιο να έχει μικρότερη ενέργεια από το αρχικό αλλά και διαφορετική διεύθυνση διάδοσης. Η τελική ενέργεια του φωτονίου δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \gamma (1 - \cos\theta)} \tag{1.5}$$

όπου η ποσότητα γ εκφράζει το λόγο της αρχικής ενέργειας του φωτονίου E₀ προς την ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου (511 keV) και θ είναι η γωνία μεταξύ της αρχικής και τελικής διεύθυνσης του σκεδαζόμενου φωτονίου. Η ενέργεια που χάνει το φωτόνιο αυξάνει καθώς αυξάνει η γωνία σκέδασης ενώ η μέγιστη απώλεια εμφανίζεται κατά την οπισθοσκέδαση (σκέδαση στις 180°).

Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η ανελαστική σκέδαση εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό και την ενέργεια του εισερχομένου φωτονίου, με δεδομένο ότι η ενέργειά του είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου. Η διαφορική ενεργός διατομή της ανελαστικής σκέδασης δίνεται από την παρακάτω έκφραση (Sc11):

$$\frac{d\sigma_c(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{KN}(\theta, E)}{d\Omega} S(q, Z)$$
(1.6)

Όπου $\frac{d\sigma_{KN}(\theta,E)}{d\Omega}$ είναι η διαφορική ενεργός διατομή κατά Klein-Nishima η οποία έχει την παρακάτω έκφραση:

$$\frac{d\sigma_{KN}(\theta,E)}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \left(\frac{K}{K_0}\right)^2 \left(\frac{K}{K_0} + \frac{K_0}{K} - \sin^2\theta\right)$$
(1.7)

Όπου r_e η κλασσική ακτίνα του ηλεκτρονίου, ο όρος $\frac{K}{K_0}$ αντιστοιχεί στον λόγο της ενέργειας του σκεδαζομένου φωτονίου προς την ενέργεια του εισερχομένου φωτονίου.

Ο παράγοντας *S*(*q*, *Z*) ονομάζεται ασύμφωνη συνάρτηση σκέδασης και εκφράζει μια μέση τιμή των πιθανοτήτων που έχουν τα ατομικά ηλεκτρόνια να διεγερθούν ή να εγκαταλείψουν το άτομο λόγω απορρόφησης της ανακρουόμενης ορμής (*q*) κατά τη διάρκεια της σκέδασης.

1.1.3 Μαζικός συντελεστής εξασθένισης

Όταν μια δέσμη ακτίνων Χ με ένταση *I*_o προσπίπτει πάνω σε μια επιφάνεια πάχους *x* και πυκνότητας *ρ* τότε τρείς βασικές αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν, η φωτοηλεκτρική απορρόφηση, η ελαστική και μη ελαστική σκέδαση.

Η απορρόφηση των ακτίνων Χ, όταν διαπερνούν ένα υλικό, εξαρτάται από την ενέργεια των ακτίνων Χ, τη χημική σύσταση, την πυκνότητα (ρ) και το πάχος (χ)

του υλικού. Η ένταση της ακτινοβολίας *Ι* που εξέρχεται από το υλικό βρίσκεται από την σχέση των Beer - Lambert:

$$I = I_o e^{-\mu \rho x} \tag{1.8}$$

όπου μ είναι ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης (cm²/g) που εκφράζεται από την υπέρθεση των ενεργών διατομών όλων των πιθανών μηχανισμών αλληλεπίδρασης των ακτίνων Χ με την ύλη, δηλαδή :

$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C \tag{1.9}$$

Όταν το υλικό του απορροφητή αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία με συγκεντρώσεις κατά βάρος w_j τότε ο συνολικός μαζικός συντελεστής εξασθένησης (μ_{total}) υπολογίζεται από την :

$$\mu_{total} = \sum_{j} \mu_{j} w_{j} \tag{1.10}$$

Όπου ο δείκτης *j* αναφέρεται στα στοιχεία που περιέχονται στο υλικό.

1.1.4 Εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Χ από άτομα

Προϋπόθεση για να την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από τα άτομα είναι ο ιονισμός τους. Κατά την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την έλξη του πυρήνα δημιουργείται μια «κενή» θέση ή αλλιώς μια οπή οπότε, σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, η κενή θέση θα καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε στοιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας. Η ενεργειακή διαφορά των ηλεκτρονιακών σταθμών της μετάπτωσης του ηλεκτρονίου θα δοθεί στο εκπεμπόμενο φωτόνιο ή για τον ιονισμό και την εκπομπή ενός ατομικού ηλεκτρονίου (ηλεκτρόνιο Auger). Η διαφορά των ενεργειακών σταθμών και επομένως η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι χαρακτηριστική του στοιχείου και αποτελεί τον βασικό μηχανισμό πάνω στον οποίο στηρίζεται η τεχνική της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ.

Η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας δεν αποτελεί το μοναδικό μηχανισμό αποδιέγερσης των ατόμων. Σ' αυτήν θα πρέπει να προστεθούν δύο ανταγωνιστικά

φαινόμενα, το φαινόμενο της αποδιέγερσης μέσω εκπομπής ηλεκτρονίων Auger και μεταπτώσεων Coster-Cronig, που παρουσιάζονται στο σχήμα 1.2.

Ο συναγωνισμός μεταξύ εκπομπής χαρακτηριστικής ακτινοβολίας και ηλεκτρονίου Auger εκφράζεται από την απόδοση φθορισμού (fluorescence yield) ο οποίος ορίζεται σαν τον λόγο των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ προς τον αριθμό των οπών που είχαν δημιουργηθεί.

Στη γραφική παράσταση 1.3 παρατηρούμε ότι το φαινόμενο Auger είναι πιο έντονο για τα στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού ενώ η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού του στοιχείου που έχει ιονιστεί.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών αποδιέγερσης ενός ατόμου.



Σχήμα 1.3: Η πιθανότητα εκπομπής ηλεκτρονίου Auger και χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (απόδοση φθορισμού) σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού του στοιχείου που έχει ιονιστεί στην Κ στοιβάδα. Το φαινόμενο Auger φαίνεται να κυριαρχεί στα στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 20 (Za01).

1.2 Παραγωγή ακτίνων Χ από λυχνίες ακτίνων Χ

Οι λυχνίες ακτίνων Χ αποτελούνται από ένα σωλήνα κενού (< 10-6 Torr) μέσα στον οποίο παράγονται ηλεκτρόνια από μια κάθοδο (νήμα βολφραμίου) μέσω θερμιονικής εκπομπής. Στη συνέχεια επιταχύνονται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου υψηλού δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ της καθόδου (νήμα) και της μεταλλικής ανόδου (Cu, Mo, Ag, W και Rh). Το φάσμα των παραγόμενων ακτίνων Χ αποτελείται από δύο συνισταμένες: το συνεχές ή ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung) λόγω της επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων κατά την σκέδασή τους από τα ατομικά ηλεκτρόνια του υλικού της ανόδου και τη διακριτή συνιστώσα λόγω των χαρακτηριστικών ακτίνων που παράγονται από τον ιονισμό του υλικού της ανόδου.

1.2.1 Αναλυτικά μοντέλα

Η ενεργειακή κατανομή, η ένταση και η μέγιστη ενέργεια των παραγόμενων ακτίνων X του συνεχούς αλλά και τα χαρακτηριστικά του διακριτού φάσματος εξαρτώνται από την τιμή του υψηλού δυναμικού και από τον ατομικό αριθμό του υλικού της ανόδου. Η παραγόμενη ακτινοβολία φεύγει από το σωλήνα δια μέσω ενός παραθύρου βηρυλλίου (Be) και χρησιμοποιείται απευθείας για τη διέγερση είτε κάποιου δείγματος είτε κάποιου δευτερογενούς στόχου που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της μονοχρωματικότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Η απόδοση της παραγωγής των ακτίνων Χ είναι πολύ μικρή. Η ισχύς των εκπεμπόμενων φωτονίων P (kW) μπορεί να αποδοθεί από τον επόμενο τύπο:

$$P = C \cdot Z \cdot I \cdot U^2 \tag{1.11}$$

Όπου C είναι μία σταθερά περίπου ίση με 10⁻⁶ kV⁻¹, Z είναι ο ατομικός αριθμός, Ι η ένταση του ρεύματος και U εκφράζει την υψηλή τάση. Άρα η απόδοση εκφράζεται από τον τύπο:

$$n = \frac{P}{I \cdot U} \approx 10^{-6} \cdot Z \cdot U \quad (kV) \tag{1.12}$$

Ουσιαστικά, η απόδοση των λυχνιών κυμαίνεται από 0.1-1%, δηλαδή υπάρχουν τεράστιες απώλειες οι οποίες προκαλούν τη θέρμανση του υλικού της ανόδου, οπότε εν γένει απαιτείται η εξωτερική ψύξη της λυχνίας.

Οι λυχνίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη: υψηλής και χαμηλής ισχύος. Οι λυχνίες υψηλής ισχύος περιέχουν άνοδο από παχύ υλικό και η ψύξη τους γίνεται με νερό. Το παράθυρο του Βε συνήθως βρίσκεται πλευρικά και λειτουργούν με ισχύ μερικών kW. Οι λυχνίες χαμηλής ισχύος μπορούν να έχουν το παράθυρο του Βε πλευρικά ή κατά τη διεύθυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων. Είναι αερόψυκτες και η ισχύς τους είναι της τάξεως των μερικών δεκάδων Watt (< 50Watt). Παρότι η συνολική ισχύς της δεύτερης κατηγορίας των λυχνιών ακτίνων Χ είναι μικρότερη, στη μικρο-φθορισιμετρία των ακτίνων Χ προτιμούνται οι λυχνίες μικρής σχετικά ισχύος και μικροεστίασης (μέγεθος ηλεκτρονιακής δέσμης στην άνοδο 50-150 μm) οπότε η φωτεινότητα (Brilliance) δηλαδή ο ρυθμός της παραγωγής ακτίνων Χ ανά ενέργεια, στερεά γωνία και cm² της επιφάνειας της ανόδου, είναι μεγαλύτερη. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πολυτριχοειδείς φακοί στην έξοδο της πηγής η φωτεινότητα είναι η πιο σημαντική παράμετρος που καθορίζει την ένταση της διεγείρουσας δέσμης των ακτίνων Χ στο αναλυόμενο δείγμα. Πράγματι, η φωτεινότητα πηγών μικρής ισχύος (<50 Watt), πλευρικού παραθύρου με εστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων στα 50-100 μm είναι συγκρίσιμη με αυτή των πηγών υψηλής ισχύος.

1.2.2 Θεωρητικοί υπολογισμοί φασματικών κατανομών ακτίνων Χ

Η πιθανότητα να προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο όλη την κινητική του ενέργεια σε ένα φωτόνιο μέσω του μηχανισμού εκπομπής ακτινοβολίας πέδησης, είναι πολύ μικρή.

Όταν συμβαίνει αυτό, η ενέργεια του φωτονίου *E*₀ γίνεται ίση με *V*₀*e*, όπου *V*₀ είναι το υψηλό δυναμικό λειτουργίας της λυχνίας. Γενικά η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι μικρότερη και η πιθανότητα εκπομπής φωτονίου πέδησης μεγαλώνει όσο μικραίνει η ενέργειά του.

Η φασματική κατανομή των φωτονίων που παράγονται από μια λυχνία ακτίνων Χ ανήκει στην κατηγορία των θεμελιωδών παραμέτρων όπως οι μαζικοί συντελεστές απορρόφησης, οι ενεργές διατομές σύμφωνης και ασύμφωνης σκέδασης, η απόδοση φθορισμού και οι ρυθμοί εκπομπής ακτίνων Χ (Eb99), (Za01). Η ακριβής περιγραφή της φασματικής κατανομής είναι υψίστης σημασίας για τη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης στη φθορισιμετρία και μικρο-φθορισιμετρία των ακτίνων Χ, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής και εκπομπής φωτονίων από μια άνοδο. Τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στο υλικό της ανόδου με γωνία α, στη συνέχεια παράγεται ένα φωτόνιο σε βάθος z και εξέρχεται από την άνοδο υπό γωνία ε.

Ο πρώτος που πρότεινε μία μαθηματική έκφραση για να περιγράψει το συνεχές τμήμα της φασματικής κατανομής ήταν ο Kulenkamff το 1922. Από τότε αναπτύχθηκαν πολλά μοντέλα χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθοδολογικές προσεγγίσεις όπως η χρήση ημιεμπειρικών μοντέλων όπου βασίζονται στη χρήση γνωστών ενεργών διατομών και κυρίως της ενεργού διατομής του Kramers και των τροποποιημένων μορφών της. Άλλες προσεγγίσεις στηρίζονται σε Monte Carlo προσομοιώσεις ή σε απευθείας μετρήσεις των φασματικών κατανομών. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ημιεμπειρικό μοντέλο του Ebel (Eb99, Eb00, Eb06). Η σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής των φωτονίων από μια άνοδο παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4. Τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στο υλικό της ανόδου υπό γωνία α και αφού διανύσουν μια κατακόρυφη απόσταση στο υλικό z, αλληλεπιδρούν με αυτό και παράγονται φωτόνια. Τα παραγόμενα φωτόνια διανύουν κάποια απόσταση μέσα στο υλικό με αποτέλεσμα ένα μέρος τους να απορροφηθεί. Στο μοντέλο του Ebel η ένταση της φασματικής κατανομής των φωτονίων που παράγονται από μια λυχνία ακτίνων Χ (σχήμα 1.4) δίνεται από την παρακάτω μαθηματική έκφραση:

$$I = \int_{0}^{\infty} \Phi(\rho z) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \rho z \cdot \csc \varepsilon} d\rho z$$
(1.13)
M ε :

$$\Phi(\rho z) = \frac{1}{2\rho \bar{z} \cdot \sin \alpha}$$
(1.14)

Όπου η Φ(ρz) ονομάζεται συνάρτηση κατανομής βάθους η οποία εκφράζει την κατανομή των παραγόμενων φωτονίων σε συνάρτηση με το βάθος της παραγωγής τους και

 ρ : η πυκνότητα του υλικού στο οποίο προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια μετρημένη σε ${}^{gr}\!/_{cm^3}$,

z : η κατακόρυφη απόσταση που διανύει το ηλεκτρόνιο μέσα στο υλικό (cm)
 a : η γωνία με την οποία προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια (σε σχέση με την επιφάνεια)

ε: γωνία με την οποία διαφεύγουν τα φωτόνια από την επιφάνεια (σε σχέση με την επιφάνεια)

 $\rho z \cdot csce:$ το μήκος της διαδρομής των φωτονίων μέσα στο υλικό της ανόδου, εκφρασμένο σε $\left. \frac{gr}{cm^2} \right|_{cm^2}$

 $\rho \bar{z}$: το μέσο βάθος παραγωγής φωτονίων, εκφρασμένο σε $\frac{gr}{cm^2}$ ρs_{max} : η ολική διαδρομή των φωτονίων στο υλικό, εκφρασμένη σε $\frac{gr}{cm^2}$ Όπου :

$$\rho \bar{z} = \frac{\rho s_{max} \cdot (0.49269 - 1.09870 \cdot \eta + 0.78557 \cdot \eta^2) \cdot \ln U_0}{(0.70256 - 1.09865 \cdot \eta + 1.00460 \cdot \eta^2) + \ln U_0}$$
(1.15)

$$\rho s_{\max} = \frac{A}{Z} \cdot \left(0.787 \times 10^{-5} \cdot J^{1/2} \cdot E_0^{3/2} + 0.735 \times 10^{-6} \cdot E_0^2 \right)$$
(1.16)

$$\eta = E_0^m \cdot (0.1904 - 0.2236 \cdot \ln Z + 0.1292 (\ln Z)^2 - 0.0149 \cdot (\ln Z)^3)$$
(1.17)

$$U_o = \frac{E_o}{E} \tag{1.18}$$

$$J = 0.0135 \cdot Z \tag{1.19}$$

$$m = 0.1382 - \frac{0.9211}{\sqrt{Z}} \tag{1.20}$$

Όπου,

η : ο συντελεστής οπισθοσκέδασης, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό των αρχικών ηλεκτρονίων που σκεδάζονται από τους πυρήνες του υλικού της ανόδου σε μεγάλες γωνίες, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προκαλούν αλληλεπιδράσεις και επομένως να ελαττώνεται η ένταση των παραγόμενων φωτονίων από την άνοδο.

- Ζ : ατομικός αριθμός
- Α : ατομικό βάρος
- E_o : μέγιστη ενέργεια του συνεχούς φάσματος (keV)
- Ε: ενέργεια των φωτονίων (keV)
- $\mu(E)$: μαζικός συντελεστής εξασθένησης.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις δύο φασματικών κατανομών για δύο διαφορετικές τιμές υψηλού δυναμικού 20 και 50kV χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 1.13 και 1.14. Η ένταση της ακτινοβολίας εκφράζεται σε αριθμό φωτονίων ανά ρεύμα (mA), χρόνο (sec), στερεά γωνία (sr) και ενέργεια (keV).





Σχήμα 1.5: Μορφή της φασματικής κατανομής ακτίνων Χ για δύο διαφορετικές τιμές υψηλού δυναμικού όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 1.12 και 1.13.

1.3 Οπτική ακτίνων Χ

Η διάδοση των ακτίνων Χ μέσα σε κάποιο μέσο περιγράφεται από τους ίδιους μηχανισμούς που ισχύουν για τη διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μέσα στα υλικά.

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα ανακλώνται και διαθλώνται όταν προσπίπτουν σε μια διαχωριστική επιφάνεια ενώ υπό συνθήκες παρουσιάζεται το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται για τις ακτίνες Χ. Στις διαδικασίες αυτές σημαντική παράμετρος είναι ο δείκτης διάθλασης του υλικού ο οποίος εξαρτάται από το υλικό (μέσο) διάδοσης των κυμάτων, αλλά και από το μήκος κύματος της εισερχομένης ακτινοβολίας και καθορίζει την αλλαγή της διεύθυνσης του κύματος κατά το πέρασμά του από ένα υλικό σε άλλο. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι νόμοι της διάθλασης και της ανάκλασης καθώς και η βασική λειτουργία των φακών εστίασης ακτίνων Χ.

1.3.1 Δείκτης διάθλασης

Ορίζουμε το δείκτη διάθλασης *n* ενός μέσου για μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας *f* σαν το πηλίκο των φασικών ταχυτήτων της ακτινοβολίας στο κενό *c* και το μέσο *v*_φ, δηλαδή:

$$n = \frac{c}{v_{\varphi}} \tag{1.21}$$

Στον παραπάνω τύπο πρέπει να τονίσουμε ότι χρησιμοποιούνται οι φασικές και όχι οι ταχύτητες ομάδος. Αυτό σημαίνει ότι ο δείκτης διάθλασης υπάρχει περίπτωση (όπως συμβαίνει με τις ακτίνες Χ) να παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε χρησιμοποιώντας την ηλεκτρομαγνητική θεωρία δηλαδή εφαρμόζοντας τις εξισώσεις του Maxwell στην περίπτωση που ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα προσπέσει πάνω σε ένα άτομο. Τότε η περιγραφή της κίνησης ενός δέσμιου ηλεκτρονίου μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή, ενώ αποδεικνύεται (At99) ότι η εξίσωση που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος μέσα σε ένα υλικό είναι:

$$\left[\left(1 - \frac{e^2 n_{\alpha}}{m} \sum_{s} \frac{g_s}{(\omega^2 - \omega_s^2) + i\gamma\omega}\right) \frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2\right] E_T(r, t) = 0$$
(1.22)

Όπου *e* και *m* είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, n_{α} εκφράζει τη μέση πυκνότητα των ατόμων, g_s είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στον ίδιο υποφλοιό *s*, οπότε συνδέεται με τον ατομικό αριθμό *Z* από την σχέση: $\sum_s g_s = Z$ και E_T είναι η εγκάρσια συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου ($E = E_0 e^{-i\omega t}$) σε κάποια θέση *r* τη χρονική στιγμή *t*.

Ο δείκτης διάθλασης $n(\omega)$ αντιστοιχεί στον όρο:

$$n(\omega) = \left[1 - \frac{e^2 n_\alpha}{\varepsilon_o m} \sum_s \frac{g_s}{(\omega^2 - \omega_s^2) + i\gamma\omega}\right]^{1/2}$$
(1.23)

όπου ε₀ είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα.

Στην περίπτωση των ακτίνων X, ο όρος ω^2 είναι πολύ μεγαλύτερος από τον $\frac{e^2 n_a}{\varepsilon_o m}$ οπότε ο δείκτης διάθλασης παίρνει την μορφή:

$$n(\omega) = 1 - \frac{1}{2} \frac{e^2 n_\alpha}{\varepsilon_0 m} \sum_s \frac{g_s}{(\omega^2 - \omega_s^2) + i\gamma\omega}$$
(1.24)

Ο όρος $\omega^2 - \omega_s^2$ καθορίζει την τιμή του δείκτη διάθλασης, όταν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ω είναι μικρότερη από τη συχνότητα συντονισμού ω_s τότε ο δείκτης γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας.

Για παράδειγμα για το ορατό φώς που πέφτει πάνω σε ένα τυπικό γυαλί ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου 1.5. Όμως στην περίπτωση των ακτίνων Χ η συχνότητα f είναι μεγαλύτερη από την ίδιο-συχνότητα του συστήματος f_s με αποτέλεσμα ο δείκτης διάθλασης του υλικού παίρνει μικρότερες τιμές από τη μονάδα.

Ο όρος $\sum_{s} \frac{g_s}{(\omega^2 - \omega_s^2) + i \cdot \gamma \cdot \omega}$ του δείκτη διάθλασης ονομάζεται παράγοντας ατομικής σκέδασης και συμβολίζεται με $f^0(\omega)$. Ο όρος αυτός εκφράζει την αύξηση της σκέδασης ενός ηλεκτρικού πεδίου από ένα άτομο σε σχέση με τη σκέδαση από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο.

$$f^{0}(\omega) = \sum_{s} \frac{g_{s}}{(\omega^{2} - \omega_{s}^{2}) + i \cdot \gamma \cdot \omega} = f_{1}^{0}(\omega) - i f_{2}^{0}(\omega)$$

$$(1.25)$$

Διαχωρίζοντας το πραγματικό από το φανταστικό μέρος στην προηγούμενη σχέση ο δείκτης διάθλασης μπορεί να γραφεί:

$$n(\omega) = 1 - \frac{r_e \cdot n_\alpha \cdot \lambda^2}{2\pi} \left[f_1^0(\omega) - i f_2^0(\omega) \right]$$
(1.26)

$$n(\omega) = 1 - \delta + i\beta \tag{1.27}$$

όπου :

$$\delta = \frac{r_e \cdot n_a \cdot \lambda^2}{2\pi} f_1^0(\omega) \tag{1.28}$$

$$\beta = \frac{r_e \cdot n_a \cdot \lambda^2}{2\pi} f_2^0(\omega) \tag{1.29}$$

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \tag{1.30}$$

Ο όρος δ εκφράζει τη διασπορά των ακτίνων Χ μέσα στο μέσο ενώ ο β εκφράζει την απορρόφηση των ακτίνων Χ.

1.3.2 Εξωτερική ανάκλαση ακτίνων Χ

Όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα που διαδίδεται στο κενό ή στον αέρα προσπέσει πάνω σε μέσο με δείκτη διάθλασης *n* τότε ανακλάται και διαθλάται (σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση των φαινομένων της ανάκλασης και της διάθλασης.

Για την διάθλαση ισχύει ο κανόνας του Snell:

$$\sin\varphi' = \frac{\sin\varphi}{n} \tag{1.31}$$

Στην περίπτωση των ακτίνων X ο δείκτης διάθλασης είναι μικρότερος της μονάδας, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η γωνία διάθλασης φ' να είναι μεγαλύτερη από τη γωνία πρόσπτωσης φ. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι οι γωνίες πρόσπτωσης και διάθλασης είναι οι γωνίες που σχηματίζονται από τις διευθύνσεις των αντίστοιχων κυμάτων με την κάθετη στη διαχωριστική επιφάνεια.

Για να πραγματοποιηθεί η ολική ανάκλαση πρέπει η φ' να γίνει τουλάχιστον 90° δηλαδή sin $\varphi' = 1$, τότε η συμπληρωματική γωνία της γωνίας πρόσπτωσης φ ονομάζεται κρίσιμη γωνία θ_c , τότε :

$$\sin\varphi_c = n \tag{1.32}$$

Μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση $\beta \to 0$ και επομένως

$$n(\omega) = 1 - \delta \tag{1.33}$$

Άρα $sin \varphi_c = 1 - \delta$

Στην περιοχή των ακτίνων X ο όρος δ είναι πολύ μικρότερος της μονάδας, χρησιμοποιώντας τη συμπληρωματική γωνία της φ_c (θ_c) έχουμε:

$$cos\theta_c = 1 - \delta \underset{\delta \ll 1}{\Longrightarrow} \theta_c = \sqrt{2\delta}$$

χρησιμοποιώντας τον τύπο του δ, σχέση (1.28) καταλήγουμε:

$$\theta_c \propto \lambda \sqrt{Z}$$
 (1.34)

Επομένως η κρίσιμη γωνία εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (δηλαδή από το υλικό της επιφάνειας) και είναι ανάλογη του μήκους κύματος ή αλλιώς είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

1.3.3 Φακοί εστίασης ακτίνων Χ

Ένας πολυτριχοειδής φακός αποτελείται από χιλιάδες γυάλινους νάνο-σωλήνες (με διάμετρο της τάξης των μερικών μικρομέτρων έως μερικών δεκάδων μικρομέτρων) οι οποίοι έχουν τοποθετηθεί ο ένας δίπλα στον άλλο και έχουν διαμορφωθεί σε συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη. Η διατομή ενός τέτοιου φακού φαίνεται στις φωτογραφίες 1.7 b,c.



Σχήμα 1.7 α: Φωτογραφία πολυτριχοειδών φακών εστίασης ακτίνων Χ. b,c: Μεγέθυνση διατομής πολυτριχοειδούς φακού.

Όταν οι παραγόμενες ακτίνες Χ εισέλθουν σε ένα πολυτριχοειδή φακό με κατάλληλη γωνία εισόδου, διαδίδονται μέσω διαδοχικών ολικών ανακλάσεων πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα και τελικά εστιάζονται σε ένα σημείο ή δημιουργούν μία παράλληλη δέσμη όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.8 : Οι πολυτριχοειδείς φακοί αφού συλλέξουν τις ακτίνες Χ μπορούν είτε να τις εστιάσουν σε ένα σημείο (περιπτώσεις a,b) είτε να δημιουργήσουν μια παράλληλη δέσμη (περίπτωση c).

Η χρήση των πολύ-τριχοειδών φακών έχει πολλές εφαρμογές στη φασματοσκοπία των ακτίνων Χ. Οι φακοί χρησιμοποιούνται πλέον σε φασματόμετρα βελτιώνοντας σημαντικά την αναλυτική τους ικανότητα διευρύνοντας σημαντικά τους τομείς των εφαρμογών της φασματομετρίας των ακτίνων Χ.

1.3.4 Χαρακτηριστικά μεγέθη ενός φακού εστίασης

Η εισαγωγή ενός φακού εστίασης στην έξοδο μιας λυχνίας ακτίνων Χ, τροποποιεί τα χαρακτηριστικά της φασματικής κατανομής της λυχνίας.

i. Μέγεθος της δέσμης (S)

Ένας εμπειρικός τύπος που εκφράζει το μέγεθος της δέσμης είναι ο παρακάτω :

$$S = a \cdot f \cdot \theta_{max} + d_{out} \tag{1.35}$$

Όπου το S εκφράζει το πλάτος στο μέσο του μέγιστου ύψους (FWHM: Full Width Half Maximum) του σημείου εστίασης της δέσμης, d_{out} είναι η διάμετρος του κάθε τριχοειδούς σωλήνα στην έξοδο του φακού (το μέγεθος αυτό είναι πολύ μικρότερο από το S, οπότε μπορεί να παραληφθεί), θ_{max} είναι η μέγιστη γωνία με την οποία εισέρχονται οι ακτίνες X στον φακό (μπορούμε να πούμε ότι ισούται

με την κρίσιμη γωνία, δηλαδή: $\theta_{max} \approx \theta_c$, *a* είναι μία παράμετρος προσαρμογής που εξαρτάται από το σχήμα του φακού και συνήθως έχει μία τιμή ανάμεσα στο 1 και το 1.5 και τέλος *f* είναι η εστιακή απόσταση του φακού.

Ο παραπάνω τύπος δείχνει ότι το μέγεθος της δέσμης εξαρτάται από την κρίσιμη γωνία και επομένως είναι διαφορετικό για διαφορετικές ενέργειες των ακτίνων Χ, δηλαδή οι ακτίνες με μικρότερες ενέργειες έχουν μεγαλύτερη χωρική κατανομή από τις ακτίνες με μικρότερες ενέργειες έχουν μεγαλύτερη χωρική κατανομή από τις ακτίνες μεγαλύτερων ενεργειών. Η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων που διαδίδονται μέσα σε ένα φακό εξαρτάται από την κλίση της επιφάνειας του. Σε ένα πολυτριχοειδή φακό οι νάνο-σωλήνες έχουν καμπύλο σχήμα που αντιστοιχεί σε κάποια ακτίνα καμπυλότητας *R*. Όσο πιο μακριά βρίσκεται ένας σωλήνας από τον άξονα του φακού τόσο μικρότερη είναι η ακτίνα *R*. Η μικρότερη κρίσιμη γωνία για τις ακτίνες Χ με μεγαλύτερη ενέργεια σε συνδυασμό με την καμπυλότητα των φακών έχει σαν αποτέλεσμα τη μικρότερη απόδοση του φακού στη μεταφορά τους στην περιοχή των εξωτερικών σωλήνων. Επομένως κάθε περιοχή του φακού διαδίδει με διαφορετική απόδοση φωτόνια διαφορετικών ενεργειών. (Go99, HaO3, Vi95, Ri89).

Ορίζουμε σαν γ το παρακάτω λόγω:

$$\gamma = \frac{\theta_c^{2}R}{2d} \tag{1.36}$$

όπου *d* είναι η διάμετρος του φακού. Όταν $\gamma \ge 1$ οι ακτίνες X που εισέρχονται στο φακό προσπίπτουν πάνω στα εσωτερικά του τοιχώματα με γωνίες μικρότερες της κρίσιμης γωνίας και επομένως συνεχίζουν να διαδίδονται μέσα στο φακό. Όταν όμως $\gamma < 1$ τότε οι ακτίνες προσπίπτουν με μεγαλύτερες γωνίες πάνω στα τοιχώματα του φακού και επομένως χάνονται στην πρώτη τους ανάκλαση (σχήμα 1.9).

Άλλο ένα φαινόμενο που επηρεάζει το μέγεθος της δέσμης είναι το φαινόμενο halo (δημιουργία στεφάνης) (GaO3) δηλαδή το γεγονός κατά οποίο οι ακτίνες X διαπερνούν τους πολυτριχοειδείς σωλήνες χωρίς να εστιάζονται αυξάνοντας το μέγεθος της δέσμης. Στο φαινόμενο αυτό συνεισφέρουν δύο μηχανισμοί: ο πρώτος (penetration halo) αναφέρεται στη μη εστίαση των υψηλό-ενεργειακών ακτίνων (με ενέργεια μεγαλύτερη των 40 keV) όπου οι ακτίνες απλά διαπερνούν τον φακό χωρίς τη διαδικασία των πολλαπλών ανακλάσεων. Ο δεύτερος μηχανισμός (escape halo) αναφέρεται σε ακτίνες χαμηλής ενέργειας όπου η γωνία πρόσπτωσής τους είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει στην έξοδο του φακού όπου αυξάνεται η καμπυλότητα της επιφάνειας του φακού.



Σχήμα 1.9 : Σχηματική αναπαράσταση συλλογής ακτίνων Χ από ένα καμπύλο φακό.

Ένας πειραματικός τρόπος προσδιορισμού του μεγέθους της δέσμης είναι η σάρωση λεπτών συρμάτων (wire scan) με διεύθυνση κάθετη στον άξονα συμμετρίας τους (Su07, Su05). Η διάμετρος των συρμάτων πρέπει να είναι πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη χωρική διάσταση της δέσμης. Το μέγεθος S_b που προσμετρείται με αυτή τη διαδικασία αποτελεί τη συνέλιξη του μεγέθους της δέσμης S και της διαμέτρου του σύρματος T_{wire} .

$$S_b = \sqrt{S^2 + T_{wire}^2} \tag{1.37}$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μετρούμενη διάμετρος δεν αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη ενέργεια αλλά σε ένα ζυγισμένο όρο ενεργειών οι οποίες διεγείρουν τα χαρακτηριστικά στοιχεία του σύρματος.

ii. Διαπερατότητα του φακού (transmission efficiency)

Η διαπερατότητα του φακού ορίζεται σαν το λόγο του αριθμού των ακτίνων Χ που εξέρχονται από το φακό προς τον αντίστοιχο αριθμό των εισερχομένων ακτίνων Χ. Συνήθως η διαπερατότητα του φακού εκφράζεται από τον παράγοντα κέρδους (Gain).

iii. Κέρδος στην πυκνότητα της ροής της δέσμης (Gain)

Ο παράγοντας κέρδους (G) στη διάδοση ακτίνων X, ενέργειας E, μέσα από ένα πολυτριχοειδή φακό ορίζεται ως ο λόγος της ροής των ακτίνων X στη θέση

εστίασης του φακού ($\Phi_f(E, lens)$) προς την αντίστοιχη ροή που θα υπήρχε στην ίδια θέση αν αντί για το φακό χρησιμοποιούσαμε έναν ευθυγραμμιστή ($\Phi_f(E, nolens)$).



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ενός πολυτριχοειδούς φακού.

$$G(E) = \frac{\Phi_f(E, lens)}{\Phi_f(E, nolens)}$$
(1.38)

Η ροή της διεγείρουσας δέσμης για κάποια ενέργεια Ε, στο σημείο εστίασης του φακού, όταν ο φακός χρησιμοποιείται δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$\Phi_f(E, lens) \propto \frac{I_f}{(FWHM)^2} = \frac{I_0(E)(d_{in}^2/f_1^2)T(E)}{(FWHM)^2}$$
(1.39)

Όπου:

Ι₀: Η ένταση της διεγείρουσας δέσμης για κάποια ενέργεια Ε.

din: Η διάμετρος της εισόδου του φακού.

f₁: Η απόσταση μεταξύ της πηγής και της εισόδου του φακού.

Τ(Ε): Η διαπερατότητα του φακού.

Η ροή της δέσμης που αντιστοιχεί σε κάποια ενέργεια Ε στο σημείο εστίασης του φακού, όταν δεν χρησιμοποιείται ο φακός, μπορεί να εκφραστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$\Phi_f(E, no \ lens) \propto \frac{I_o(E)}{(R)^2} \tag{1.40}$$

Όπου:

R: Η απόσταση της πηγής από τη θέση εστίασης του φακού (θέση όπου τοποθετείται το δείγμα).

Από το συνδυασμό των σχέσεων 1.38, 1.39, 1.40 ο συντελεστής G μπορεί να εκφραστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$G(E) \propto \frac{T(E)d_{in}^2R^2}{(FWHM)^2f_1^2}$$
(1.41)

1.4 Ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ

Οι ανιχνευτές ακτίνων Χ βασίζονται στο φαινόμενο του ιονισμού όπως οι απαριθμητές Geiger, οι αναλογικοί απαριθμητές και οι σπινθηριστές με τη διαφορά ότι το μέσο ιονισμού είναι συνήθως ένας ημιαγωγός κρύσταλλος πυριτίου ή γερμανίου. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός στοιχειώδους φορτίου είναι περίπου δέκα φορές μικρότερη (της τάξεως 3-4 eV) από την αντίστοιχη ενέργεια σε ανιχνευτές αερίου και σπινθηριστές με αποτέλεσμα την ελάπωση της στατιστικής διακύμανσης στη δημιουργία ελεύθερων φορέων κατά ένα παράγοντα 3. Επιπλέον το μεγαλύτερο φορτίο που δημιουργείται επιτρέπει την καταγραφή του από ηλεκτρονικές διατάξεις "χαμηλού θορύβου". Οι ανιχνευτές Si(Li) και HPGe που άρχισαν να χρησιμοποιούνται στις αρχές της δεκαετίας του 1970 παρουσιάζουν σε θερμοκρασία δωματίου υψηλό ρεύμα διαρροής και ο προενισχυτής τους μεγάλη χωρητικότητα στην καταγραφή του σήματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του θορύβου, την υποχρεωτική λειτουργία σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και τον υψηλό χρόνο διαμόρφωσης (6-12 μs). Η ανάγκη για τη δημιουργία φορητών συστημάτων καθιέρωσε τη χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών κρυστάλλων όπως Si-PIN, Si-Drift, HgI2 και CdZnTe οι οποίοι ψύχονται με τη βοήθεια απλής ή διπλής βαθμίδος θερμοηλεκτρικού συστήματος Peltier σε θερμοκρασία περίπου -30°C.

1.4.1 Αρχή λειτουργίας και χαρακτηριστικά ανιχνευτών ακτίνων Χ

Η αρχή λειτουργίας των ημιαγωγών κρυστάλλων πυριτίου και γερμανίου ως ανιχνευτών ακτίνων Χ βασίζεται στο γεγονός ότι η απορρόφηση της ενέργειας των εισερχόμενων ακτίνων Χ από τον κρύσταλλο του ημιαγωγού δημιουργεί ένα ζεύγος οπών-ηλεκτρονίων το οποίο αν βρεθεί κάτω από την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού δημιουργεί ένα ήπιο ρεύμα. Ο αριθμός των ελεύθερων
φορτίων (N) που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο είναι (ιδανικά) ανάλογος της ενέργειας του εισερχόμενου φωτονίου.

$$N = \frac{E}{\varepsilon}$$
(1.42)

Όπου *E* είναι η ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας και ε η ενέργεια που χρειάζεται για τη δημιουργία ενός ζεύγους οπής ηλεκτρονίων (3.65 eV για το πυρίτιο).

Η στατιστική διακύμανση στον αριθμό των παραγόμενων ηλεκτρονίων (ή των οπών) δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta N^2 = F \cdot N \tag{1.43}$$

Όπου F είναι ο Fano Factor, ένας συντελεστής, οι τιμές που παίρνει για το πυρίτιο κυμαίνονται στο εύρος 0.1-0.13.

Τα γενικά χαρακτηριστικά που πρέπει να κατέχει ένας ημιαγωγός ώστε να είναι κατάλληλος για να χρησιμοποιηθεί για ανιχνευτής (Wo73) είναι τα παρακάτω:

- Η ενέργεια που χρειάζεται για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος οπώνηλεκτρονίων πρέπει να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει τη δημιουργία στατιστικά σημαντικού αριθμού ζευγών οπών-ηλεκτρονίων και να υπερβαίνει ένα κατώφλι ώστε να μην επιτρέπει τη δημιουργία ζευγών λόγω παραγόμενης θερμότητας.
- Ο κρύσταλλος του ανιχνευτή πρέπει να είναι καθαρός από προσμίξεις. Οι προσμίξεις μπορεί να συνδυαστούν με τα άτομα του κρυστάλλου βοηθώντας στην παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων δημιουργώντας διαρροή ρεύματος. Οι προσμίξεις μπορούν επίσης να δημιουργήσουν «παγίδες» όπου τα φορτία αιχμαλωτίζονται με αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή.
- Να προσφέρουν γρήγορη συλλογή των παραγόμενων φορτίων ώστε να μειώνουν την πιθανότητα επανασύνδεσης.
- Να έχουν μεγάλη απορροφητική ικανότητα, ο ημιαγωγός πρέπει να διαθέτει σχετικά μεγάλο ατομικό αριθμό.

Το πυρίτιο και το γερμάνιο αποδείχτηκαν τα ιδανικά υλικά για την κατασκευή ανιχνευτών στερεάς κατάστασης για ακτίνες Χ και ακτινοβολία γ. Η πιο απλή διάταξη ανιχνευτή στερεάς κατάστασης είναι αυτή της διόδου Si- PIN. Στο σχήμα 1.11 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας.

Στην περίπτωση της διόδου PIN οι επιφάνειες (βάσεις) του ημιαγωγού (που αποτελεί το κύριο μέρος του ανιχνευτή) καλύπτονται από n και p δότες. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στις βάσεις. Ένας τυπικός ανιχνευτής διόδου Si-PIN έχει πάχος 300-500 μm με ενεργή περιοχή διαμέτρου 75-25 mm².

To 1984 οι Gatti και Rehak πρότειναν τους ανιχνευτές πυριτίου ολίσθησης (Si drift detectors, SDD) οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τη χαμηλή χωρητικότητα του κόμβου συλλογής του φορτίου σήματος (Ga84). Αυτή η χωρητικότητα είναι ανεξάρτητη από την ενεργή περιοχή του ανιχνευτή. Τα χαρακτηριστικά αυτά προσδίδουν στον ανιχνευτή χαμηλό ηλεκτρονικό θόρυβο αλλά και μικρό χρόνο διαμόρφωσης (shaping time). Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή μπορεί να γίνει κατανοητή από την έννοια της πλευρικής απογύμνωσης όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12, σε σχέση με ένα συμβατικό ανιχνευτή p-n (εικόνα 1.12a) όπου η επαφή n+ καταλαμβάνει ολόκληρο το πλευρικό πλακίδιο. Στην περίπτωση του ανιχνευτή SDD, οι επαφές n και p συνυπάρχουν στις δύο βάσεις του κρυστάλλου ενώ το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα σε αυτές (σχήματα 1.12 b,c).



Σχήμα 1.11 Αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή Si-PIN (Ka06).



Σχήμα 1.12 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της πλευρικής απογύμνωσης (Ka06).

Ένα επιπλέον κατασκευαστικό χαρακτηριστικό των ανιχνευτών πυριτίου ολίσθησης είναι το γεγονός ότι η επαφή p χωρίζεται σε λωρίδες (strips) με βαθμιαία αυξανόμενη τάση (σχήμα 1.13).



Σχήμα 1.13 : Δομή θαλάμου ολίσθησης ημιαγωγού που λαμβάνεται από μία δομή πλαϊνής απογύμνωσης. Χωρίζουτας τη δίοδο σε λωρίδες και εφαρμόζουτας ένα συνεχώς αυξανόμενο δυναμικό προκαλείται ένα οριζόντιο πεδίο το οποίο οδηγεί το ηλεκτρόνιο του σήματος προς την άνοδο n+ η οποία συνδέεται με τα ηλεκτρονικά εξόδου. Με την άφιξη του φορτίου σήματος στην άνοδο n+ η ποσότητα του φορτίου και ο χρόνος άφιξής του μπορούν να μετρηθούν (KaO6).

Η διαμόρφωση του ανιχνευτή ολίσθησης σε ανεξάρτητες ζώνες με την καθεμιά με τη δική της βαθμίδα ενίσχυσης (με ξεχωριστό on-chip JFET) έχοντας όμως κοινή εφαρμογή εξωτερικής τάσης, παράθυρο εισόδου και δομή προστατευτικού δακτυλίου (guard ring) προσφέρει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: Στην περίπτωση ενός μοναδικού ανιχνευτή (με επιφάνεια κρυστάλλου 5-150 mm²) μπορεί να λειτουργεί διατηρώντας αμετάβλητη τη διακριτική του ικανότητα ακόμα και σε υψηλούς ρυθμούς εισερχόμενων ακτίνων Χ (μεγαλύτερους των 500 kHz), ενώ στην περίπτωση διάταξης πολλών κρυστάλλων ο κάθε ανιχνευτής μπορεί να λειτουργεί σε παρόμοιο ρυθμό γεγονότων. Επιπλέον λόγω του μικρού χρόνου διαμόρφωσης των παλμών ο νεκρός χρόνος είναι σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τον νεκρό των ανιχνευτών Si(Li), HPGe. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι ότι απλές μονάδες ανιχνευτών ολίσθησης μπορούν να διαταχθούν ώστε να μπορούν να διαμορφώσουν οποιαδήποτε επιθυμητή γεωμετρία ανίχνευσης για συγκεκριμένες εφαρμογές (πχ δακτυλιοειδή 2D διάταξη κ.α.).

Άλλοι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία των ακτίνων Χ (PoO8) είναι ανιχνευτές ιωδιούχου υδραργύρου (HgI₂) και οι ανιχνευτές καδμίουψευδαργύρου-τελλουρίου (CdZnTe).

Οι ανιχνευτές ιωδιούχου υδραργύρου (HgI₂) βρίσκονται ακόμα υπό εξέλιξη, έχουν καλή διακριτική ικανότητα (250eV στα 5.9 keV) και χρησιμοποιούν σε λιγότερο βαθμό την ψύξη Peltier. Η ανιχνευτική τους ικανότητα εκτείνεται σε υψηλότερες ενέργειες ακτίνων Χ από ότι μπορούν να μετρήσουν οι ανιχνευτές πυριτίου.

Οι ανιχνευτές καδμίου-ψευδαργύρου-τελλουρίου (CdZnTe) είναι ένα παράδειγμα από διάφορα υλικά ημιαγωγών που ερευνώνται για τις ανιχνευτικές τους ιδιότητες.

1.4.2 Ενεργειακή απόκριση

Μία σημαντική ιδιότητα των ανιχνευτών ακτινοβολιών είναι η ενεργειακή τους απόκριση. Για τον προσδιορισμό της εξετάζεται η απόκριση ενός ανιχνευτή σε μια μόνο-ενεργειακή πηγή. Ο ανιχνευτής καταγράφει μια γκαουσιανή κατανομή (σχήμα 1.14) που ονομάζεται ενεργειακή απόκριση του ανιχνευτή στη συγκεκριμένη ενέργεια. Το πλάτος της κατανομής στο μισό του μέγιστου ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) αντιπροσωπεύει τη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή στη συγκεκριμένη ενέργεια.

Η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή μπορεί να εκφραστεί επί τοις εκατό ως το πηλίκο του FWHM προς την ενέργεια *E*₀.



Σχήμα 1.14: Στατιστική διεύρυνση της κορυφής όπως καταγράφεται από ένα ανιχνευτικό σύστημα ενεργειακής διασποράς. Το FWHM χαρακτηρίζει τη διακριτική ικανότητα του κρυστάλλου αλλά και του ηλεκτρονικού συστήματος συλλογής δεδομένων.

Η χωρική διακριτική ικανότητα μπορεί να εκφραστεί από τον παρακάτω τύπο.

$$(FWHM)^2 = (FWHM)^2_{noise} + (\varepsilon \cdot 2.35 \cdot F \cdot E)^2$$
(1.44)

όπου ο όρος (FWHM)²_{noise} αναφέρεται στο θόρυβο που συνεισφέρουν οι ηλεκρονικές διατάξεις, ε είναι η ενέργεια που χρειάζεται για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου και F είναι ο Fano factor.

1.4.3 Ενδογενής απόδοση ανιχνευτή ακτίνων Χ

Εν γένει η ενδογενής ανιχνευτική ικανότητα ορίζεται σαν το πηλίκο των γεγονότων που καταγράφονται προς τον αριθμό των σωματιδίων που προσπίπτουν στο παράθυρο του ανιχνευτή (Kn00, Le93). Εξαρτάται από το είδος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, την ενέργειά της το υλικό και τις διαστάσεις του κρυστάλλου του ανιχνευτή, όπως επίσης από την παρουσία και τα χαρακτηριστικά (υλικό, πάχος) του παραθύρου που απομονώνει τον κρύσταλλο από την ατμόσφαιρα (συνήθως Be 0.3-1 mil) (Sa93). Εκτός του εξωτερικού παραθύρου Βηρυλλίου οι ακτίνες Χ προτού φτάσουν στην απογυμνωμένη περιοχή του κρυστάλλου μπορούν να αλληλεπιδράσουν και να χάσουν όλη η μέρος της ενέργειας τους στη λεπτή επαφή από ένα αγώγιμο μέταλλο (contact layer, cl) όταν αυτή τοποθετείται στη μπροστινή περιοχή του κρυστάλλου (συνήθως είναι χρυσός ή νικέλιο με τυπικό πάχος 200 Angstrom) αλλά και από μια μικρή «νεκρή περιοχή» πυριτίου (dead layer) με τυπικό πάχος της τάξεως του 0.1-0.2 μm.

Οι βασικοί μηχανισμοί απορρόφησης της ενέργειας των εισερχόμενων ακτίνων Χ στην απογυμνωμένη περιοχή του κρυστάλλου είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και η σκέδαση Compton.

Και στις δύο περιπτώσεις αλλά ειδικά στη δεύτερη περίπτωση, διάφοροι μηχανισμοί διαφυγής μπορούν να οδηγήσουν σε μερική ανίχνευση της ενέργειας των εισερχόμενων ακτίνων Χ.



Σχήμα 1.15 Θεωρητικός υπολογισμός της ανιχνευτικής ικανότητας των ανιχνευτών Si, με παράθυρο Be πάχους 0.5 mil (0.0127mm), για δύο διαφορετικά πάχη κρυστάλλων 300 και 500 μm.

Με βάση τα ανωτέρω, η ενδογενής ανιχνευτική ικανότητα ενός ανιχνευτή ακτίνων Χ εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\varepsilon_{d}(E) = \exp\left[-\mu_{Be}(E) \cdot \rho_{Be} \cdot \xi_{Be}\right] \exp\left[-\mu_{cl}(E) \cdot \rho_{cl} \cdot \xi_{cl}\right] \exp\left[-\mu_{Si}(E) \cdot \rho_{Si} \cdot \xi_{dl}\right] \left\{1 - \exp\left[-\mu_{Si}(E) \cdot \rho_{Si} \cdot \xi_{Si}\right]\right\}$$
(1.45)

όπου $\mu_i(E)$ συμβολίζει τον μαζικό συντελεστή απορρόφησης της ακτίνας X με ενέργεια E στο υλικό, ρ_i την πυκνότητα και ξ_i την επιφανειακή πυκνότητα (cm²/g) του κρυστάλλου, του στρώματος επαφής (*cl*) και του λεγόμενου «νεκρού στρώματος» (*dl*). Υπολογισμοί της ενδογενούς ανιχνευτικής ικανότητας παρουσιάζονται στο σχήμα 1.15 για ανιχνευτές με διαφορετικά πάχη κρυστάλλου και παραθύρου βηρυλλίου (το πάχος της επαφής και το «νεκρό στρώμα» δεν έχουν συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς).

1.5 Ένταση επαγόμενης φθορίζουσας ακτινοβολίας από ακτίνες Χ

To 1955 o Sherman (Sh55) ανέπτυξε τον αναλυτικό φορμαλισμό που περιγράφει και προσδιορίζει την ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ που εκπέμπονται από τα στοιχεία ενός πολυστοιχειακού ομοιογενούς δείγματος όταν σε αυτό προσπέσει μια πολυενεργειακή δέσμη ακτίνων Χ.



Σχήμα 1.16: Η αρχική δέσμη των φωτονίων έντασης I_0 προσπίπτει υπό γωνία φ_1 πάνω σε μια επιφάνεια με συνολικό πάχος ξ. Έστω ότι ιονίζει ένα άτομο i και παράγει χαρακτηριστική ακτινοβολία έντασης I_i που διαφεύγει από την επιφάνεια με γωνία φ_2 .

Ο φορμαλισμός Sherman υποθέτει ότι η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ είναι παράλληλη και η επιφάνεια του αναλυόμενου δείγματος επίπεδη και άπειρη. Υποθέτουμε αρχικά ότι η διεγείρουσα δέσμη είναι μονοχρωματική με ενέργεια E_0 και ένταση I_0 (αριθμός φωτονίων/s). Θεωρούμε μια λωρίδα του υλικού επιφανειακού πάχους dx που βρίσκεται σε βάθος x (g/cm²) από την επιφάνεια. Εάν η δέσμη προσπέσει πάνω στην επιφάνεια υπό γωνία $\varphi_{1,}$ η έντασή της θα εξασθενήσει και θα γίνει:

$$I = I_0 exp\left(-\mu(E_0)\frac{x}{\sin\varphi_1}\right)$$
(1.46)

Όπου: $\mu(E_0)$ είναι ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης που εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις w_i όλων των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.

$$\mu(E_0) = \sum_{j=1}^n w_j \mu_j (E_0) \tag{1.47}$$

Έστω ότι αυτή η δέσμη μπορεί να ιονίσει το άτομο *i* και να παράγει χαρακτηριστική ακτινοβολία ενέργειας *E_i* και έντασης *dI_i*, τότε ο αριθμός των παραγόμενων ακτίνων X του στοιχείου *i* εκφράζεται :

$$dI_i = I_0 c_i \ \sigma_{Z_i}(E_0, E_i) exp\left(-\mu(E_0) \frac{x}{\sin\varphi_1}\right) \frac{dx}{\sin\varphi_1}$$
(1.48)

Όπου c_i η κατά βάρος συγκέντρωση του στοιχείου i στο δείγμα και $\sigma_{Z_i}(E_0, E_i)$ είναι η διατομή φθορισμού η οποία εκφράζει την πιθανότητα εκπομπής συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, με ενέργεια E_i , από το άτομο όταν αυτό αλληλεπιδράσει με ένα φωτόνιο ενέργειας E_0 .

Η ενεργός διατομή φθορισμού $\sigma_{Z_i}(E_0, E_i)$ εκφράζεται σαν το παρακάτω γινόμενο:

$$\sigma_{Z_i}(E_0, E_i) = \tau_Z(E_0) \cdot p_i(Z) \cdot \omega_i(Z) \cdot f_i(Z)$$
(1.49)

Όπου :

$$p_i = \frac{\tau_i(E_0)}{\tau(E_0)} \tag{1.50}$$

 $ω_i(Z)$ εκφάζει την απόδοση φθορισμού του συγκεκριμένου υποφλοιού/φλοιού, ενώ η πιθανότητα εκπομπής $f_i(Z)$ μιας συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ακτίνας εκφράζεται από το λόγο των εντάσεων της συγκεκριμένης χαρακτηριστικής προς το σύνολο των εντάσεων από όλες τις πιθανές αποδιεγέρσεις που επιτρέπονται από τους κανόνες επιλογής στο συγκεκριμένο υποφλοιό/φλοιό. Η Κ σειρά, για παράδειγμα, αποτελείται από τις K_{a1} , K_{a2} , $K_{\beta1}$, $K_{\beta2}$, αυτές συνοψίζονται στις K_a και K_β οπότε

$$f_{K\alpha} = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta}} \tag{1.51}$$

Στη συνέχεια η παραγόμενη ακτινοβολία θα υποστεί απορρόφηση μέχρι να φτάσει στην επιφάνεια του δείγματος ενώ μόνο ένα μικρό κλάσμα που περιλαμβάνεται στη στερεά γωνία του ανιχνευτή θα καταγραφεί. Τελικά η ένταση της ανιχνευόμενης ακτινοβολίας από τη λωρίδα πάχους *x* εκφράζεται από την σχέση:

$$dI_{i} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon_{d}(E_{i}) I_{0} c_{i} \sigma_{Z_{i}}(E_{0}, E_{i}) exp\left(-\mu(E_{0}) \frac{x}{\sin\varphi_{1}}\right) exp\left(-\mu(E_{i}) \frac{x}{\sin\varphi_{2}}\right) \frac{dx}{\sin\varphi_{1}} \quad (1.52)$$

Όπου $\Delta\Omega$ η στερεά γωνία ανίχνευσης, $\varepsilon_d(E_i)$ είναι η ενδογενής απόδοση του ανιχνευτή και φ_2 η γωνία σχηματίζει ο άξονας του ανιχνευτή με την επιφάνεια του δείγματος.

Με ολοκλήρωση σε όλο το πάχος του δείγματος ξ η συνολική ένταση των ανιχνευόμενων ακτίνων Χ για μια μονοενεργειακή δέσμη είναι:

$$I_{i} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon_{d}(E_{i}) I_{0} c_{i} \ \sigma_{Z_{i}}(E_{0}, E_{i}) \frac{1 - exp(-\mu_{tot}(E_{0,i}) \cdot \xi)}{\mu_{tot}(E_{0,i})} \frac{1}{sin\varphi_{1}}$$
(1.53)

Όπου :

$$\mu_{tot}(E_{0,i}) = \frac{\mu(E_0)}{\sin\varphi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin\varphi_2}$$
(1.54)

Όταν η αρχική δέσμη είναι πολυχρωματική τότε η παραπάνω σχέση πρέπει να ολοκληρωθεί για ένα εύρος ενεργειών που περιλαμβάνει σαν κάτω όριο την ενέργεια σύνδεσης U_i των δέσμιων ηλεκτρονίων που ιονίζονται και σαν πάνω όριο τη μέγιστη προσφερόμενη ενέργεια (αρχική) E₀.

$$I_{i} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi sin\varphi_{1}} \varepsilon_{d}(E_{i}) \int_{U_{i}}^{E_{0}} I_{0}(E) c_{i} \ \sigma_{Z_{i}}(E_{0}, E_{i}) \frac{1 - exp(-\mu_{tot}(E_{0,i})\xi)}{\mu_{tot}(E_{0,i})} dE$$
(1.55)

Δευτερογενή φαινόμενα μέσα στο δείγμα μπορεί να προκαλέσουν προσαυξήσεις στην ένταση της εξερχομένης ακτινοβολίας όπως προβλέπεται από την ανωτέρω σχέση. Τα δευτερογενή φαινόμενα προσαύξησης αφορούν τον ιονισμό ενός στοιχείου του δείγματος από χαρακτηριστικές ακτίνες που έχουν παραχθεί από ένα διαφορετικό στοιχείο μέσα στο δείγμα. Στην ανωτέρω σχέση πρέπει να σημειωθεί ότι το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των στοιχείων του δείγματος ισούται με την μονάδα, δηλαδή:

$$\sum_{j} c_{j} = 1 \tag{1.56}$$

Στην περίπτωση λοιπόν που όλα τα περιεχόμενα στοιχεία ανιχνεύονται, ο αριθμός των άγνωστων συγκεντρώσεων (n) που προκύπτουν από τις εξισώσεις Sherman (μία εξίσωση για κάθε ανιχνευόμενη χαρακτηριστική ακτίνα X) είναι

κατά ένα μικρότερος (n-1) από τον αριθμό των άγνωστων συγκεντρώσεων (RoO6, De10).

Εκφράζοντας ξεχωριστά την συνεισφορά του συνεχούς και διακριτού φάσματος στη σχέση (1.54) και συνυπολογίζοντας τη διαπερατότητα του πολυτριχοειδούς φακού καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση:

$$I_{i}(E_{k}) = G_{o} \cdot \varepsilon_{d}(E_{k}) \cdot c_{i} \cdot \left\{ \int I_{0}(E) \cdot T(E) \cdot \sigma_{i}(E, E_{k}) \cdot F_{i}(E, E_{k}) \cdot dE + \sum_{m=a,b} I_{0}(E_{m}) \cdot T(E_{m}) \cdot \sigma_{i}(E_{m}, E_{k}) \cdot F_{i}(E_{m}, E_{k}) \right\}$$

$$(1.57)$$

όπου:

$$F_{i}(E, E_{k}) = \frac{1 - \exp[-\mu_{tot}(E, E_{k}) \cdot \xi]}{\mu_{tot}(E, E_{k})}$$
(1.58)

$$G_0 = \frac{\Delta\Omega}{4\pi \sin\varphi_1} \tag{1.59}$$

Στην περίπτωση που το αναλυόμενο δείγμα έχει πάχος (ξ>>1) η σχέση απλοποιείται για μονοεργειακή προσπίπτουσα δέσμη ως ακολούθως:

$$I_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi \sin\varphi_1} \varepsilon_d(E_i) c_i \ \frac{I_0 \sigma_{Z_i}(E_0, E_i)}{\mu_{tot}}$$
(1.60)

Αντικαθιστώντας και βάζοντας τη συγκέντρωση *c_i* στον παρονομαστή η εξίσωση γίνεται:

$$I_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi \sin\varphi_1} \varepsilon_d(E_i) \frac{I_0 \sigma_{Z_i}(E_0, E_i)}{\sum_{j \stackrel{c_j}{c_i} \sin\varphi_1} + \frac{\mu_i(E_i)}{\sin\varphi_2}}$$
(1.61)

Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο λόγος της έντασης ενός στοιχείου που παράγεται από ένα άγνωστο δείγμα προς την αντίστοιχη ένταση που παράγεται από ένα καθαρό στόχο (σχετική ένταση του στοιχείου (*i*) (RoO4).

$$\frac{I_{i\,sample}}{I_{i\,pure}} = \frac{C_i}{M} \tag{1.62}$$

Όπου ο όρος *M* είναι ο λόγος των ολοκληρωμάτων που προκύπτουν από τις διαιρέσεις των αντίστοιχων εξισώσεων Sherman.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή

2.1 Φορητό φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων X (μ-XRF)

Η τεχνική της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ είναι πολύ διαδεδομένη σε εφαρμογές στο πεδίο της πολιτιστικής κληρονομιάς για τους παρακάτω λόγους:

- Είναι μη καταστρεπτική, δηλαδή το αντικείμενο εξετάζεται ως έχει, δεν χρειάζεται κάποια προετοιμασία και δεν αλλοιώνει τη μικρο-δομή του αντικειμένου (όσον αφορά τα φορητά συστήματα όπου η ισχύς των λυχνιών είναι μικρή).
- Είναι πολυστοιχειακή δηλαδή είναι δυνατή η ανίχνευση σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα σε μικρό χρόνο μέτρησης. Στα φορητά συστήματα είναι δυνατή η ανίχνευση των στοιχείων με ατομικό αριθμό πάνω από 13 έως 92 (12 < Z < 93). Επιπλέον μπορεί να παρέχει, υπό προϋποθέσεις, ποσοτικά αποτελέσματα.
- Έχει πολύ χαμηλά ανιχνεύσιμα όρια, τα οποία μπορεί να φτάσουν στο επίπεδο των μερικών ppm.
- Αναπτύχθηκαν φορητά συστήματα (portable) και συστήματα χειρός (Handheld XRF spectrometers). Τα αρχαιολογικά αλλά και τα ιστορικά αντικείμενα είναι πολλές φορές αδύνατον να μετακινηθούν είτε λόγω του όγκου τους είτε λόγω της αξίας τους. Με τα φορητά συστήματα μπορούν να πραγματοποιηθούν επιτόπιες αναλύσεις σε εργαστήρια, σε χώρους ανασκαφής ή σε μουσεία.

Η ανάγκη για στοιχειακή ανάλυση μικρο-περιοχών οδήγησε στην ανάπτυξη φασματόμετρων με διάμετρο δέσμης της τάξης των μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την προσαρμογή ενός πολυτριχοειδούς φακού ανάμεσα στην πηγή των ακτίνων Χ και το δείγμα. Η εστίαση των ακτίνων Χ στο δείγμα δημιουργεί την αναγκαιότητας της διαδικασίας της σάρωσης η οποία καλύφθηκε με την προσθήκη βηματικών μοτέρ στην κεφαλή των φασματόμετρων.

Η ανάπτυξη των φασματόμετρων μικρο φθορισιμετρίας έδωσε τη δυνατότητα της μελέτης λεπτομερειών που εμφανίζονται σε μία επιφάνεια είτε λόγω κατασκευής

του αντικειμένου (όπως για παράδειγμα συγκολλητικά μέσα) είτε λόγω γήρανσης (μελέτη της διάβρωσης). Υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι αναγκαίος ο καθαρισμός μικρο-περιοχής (από προϊόντα διάβρωσης ή επικαθίσεων από το περιβάλλον) για τη μελέτη της αρχικής επιφάνειας των αντικειμένων. Με τη χρήση των φασματόμετρων μικροφθορισιμετρίας μειώνεται η επέμβαση που χρειάζεται να γίνει πάνω σε ένα αντικείμενο ιστορικής/αρχαιολογικής αξίας.

2.1.1 Ιστορικό ανάπτυξης φασματόμετρων

Το πρώτο φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων Χ ήταν ένα φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος. Τα φασματόμετρα αυτά μελετούν το μήκος κύματος των παραγόμενων ακτίνων Χ, έχουν υψηλή ανιχνευτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα. Όμως ο μεγάλος τους όγκος καθώς και το υψηλό τους κόστος τα καθιστούν ασύμφορα.

Η επόμενη γενιά φασματόμετρων ήταν ενεργειακής διασποράς και αποτελούνταν από μία ραδιενεργή πηγή ή μια λυχνία ακτίνων Χ και έναν ανιχνευτή ακτίνων Χ. Οι ραδιενεργές πηγές χρησιμοποιούνται ακόμα έχουν όμως δύο βασικά μειονεκτήματα:

- 1. Έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής και
- 2. Χρειάζεται ειδική άδεια για να μεταφερθούν εκτός του εργαστηρίου.

Την προηγούμενη δεκαετία η οργανολογία που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία ακτίνων X (ανιχνευτές ακτίνων X, λυχνίες ακτίνων X) παρουσίασε αλματώδη, αν όχι επαναστατική πρόοδο. Η πιο σημαντική εξέλιξη αφορά στην καινούργια γενιά μη κρυογενικών ανιχνευτών ακτίνων X (PIN diodes και Silicon Drift Detectors-SDD) που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και έχουν σχετικά πολύ μικρές διαστάσεις (Ka09).

Παράλληλα αναπτύχθηκαν διαφορετικά είδη λυχνιών ακτίνων Χ. Στο εμπόριο υπάρχουν λυχνίες ακτίνων Χ με διαφορετικά υλικά ανόδου και διαφορετικές γεωμετρίες (λυχνίες πλευρικού παραθύρου ή end-window). Το μέγεθος των λυχνιών μειώθηκε, υπάρχουν αερόψυκτες λυχνίες χαμηλής ισχύος (<1-100 Watt) (Ud05).

Τα επόμενα χρόνια η δημιουργία των λυχνιών μικρο-εστίασης σε συνδυασμό με την ανάπτυξη συστημάτων εστίασης ακτίνων Χ έδωσαν τη δυνατότητα της παραγωγής φασματόμετρων μικρο-φθορισιμετρίας (ZaO4).

2.1.2 Περιγραφή της διάταξης

Η σχηματική περιγραφή λειτουργίας ενός φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Σχηματική περιγραφή λειτουργίας ενός φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ.



Σχήμα 2.2: (a) Σχεδιαστική απεικόνιση της κεφαλής που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. (b) Φωτογραφία του φορητού φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας.

Το φορητό σύστημα μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ του Ι.Π.Σ.Φ. είναι ένα τροποποιημένο μοντέλο του εμπορικού φασματόμετρου μ-XRF της εταιρίας Bruker Nano με την επονομασία ARTAX. Για την ανάπτυξή του έγινε ειδική μελέτη της γεωμετρίας της κεφαλής του φασματόμετρου σε συνεργασία με την εταιρία IfG Berlin. Οι βασικές προδιαγραφές που τέθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Χωρική διακριτική ικανότητα της προσπίπτουσας δέσμης στο επίπεδο των 50 μm.
- 2. Εστιακή απόσταση 20 mm ώστε να υπάρχει ευελιξία στην ανάλυση κυρτών επιφανειών.

 Να διαθέτει φακό ακτίνων Χ που να προσφέρει ικανοποιητική απόδοση στη μεταφορά ακτίνων Χ του συνεχούς φάσματος με ενέργειες μεγαλύτερες των 20 keV.

Με τον τρόπο αυτό χαρακτηριστικά στοιχεία που απαντώνται σε μεταλλικά κράματα, όπως ο άργυρος και ο κασσίτερος θα μπορούν να αναλυθούν μέσω δύο οικογενειακών χαρακτηριστικών ακτίνων Χ (Κ και L) με πολύ διαφορετικές ενέργειες. Στο σχήμα 2.2a παρουσιάζεται σχεδιαστική απεικόνιση της κεφαλής που αναπτύχθηκε ειδικά για το Ι.Π.Σ.Φ..

Το φορητό σύστημα μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ του Ι.Π.Σ.Φ. (σχήμα 2.2b) αποτελείται από μία αερόψυκτη λυχνία ακτίνων Χ με άνοδο ροδίου, έναν ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου με επιφάνεια κρυστάλλου 10 mm² και κατάλληλο σύστημα συλλογής δεδομένων με φασματικό ενισχυτή, κύκλωμα απόρριψης προσθετικών παλμών, μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό σήμα και πολυκαναλικό αναλυτή. Η κεφαλή του φασματόμετρου αποτελείται ακόμα από ένα πολυτριχοειδή φακό (σχήμα 1.10), με χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1, ένα λέιζερ σκόπευσης και μία κάμερα CCD που μπορεί να μεγεθύνει 13 φορές την περιοχή της ανάλυσης δίνοντας τη δυνατότητα της τεκμηρίωσης λεπτομερειών στην επιφάνεια ανάλυσης.

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά φακού (όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 1.10)	Μέγεθος (mm)
f1: Η απόσταση μεταξύ της πηγής και της εισόδου του φακού	32.6 ± 0.3
f2: Η απόσταση μεταξύ της εξόδου του φακού και του σημείου εστίασης	21.2 ± 0.2
l: Το μήκος του φακού	92.7
din : Η διάμετρος της εισόδου του φακού	4.7
dout: Η διάμετρος της εισόδου του φακού	3.6
R: Η απόσταση μεταξύ της πηγής και του	146.4 ± 0.5
σημείου εστίασης	

Πίνακας 2.1: Παρουσιάζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φακού εστίασης του φασματόμετρο του Ι.Π.Σ.Φ.

Η κεφαλή του φασματόμετρου συνδέεται με τρία βηματικά μοτέρ που επιτρέπουν την κίνησή της σε τρεις ορθογώνιες διαστάσεις *x, y, z*. Η δυνατότητα μετακίνησης στη διεύθυνση συμμετρίας του φακού ακτίνων Χ επιτρέπει την οπτική ευθυγράμμιση στην επιθυμητή εστιακή απόσταση, ενώ η κίνηση στις δυο άλλες διευθύνσεις προσφέρει τη δυνατότητα της σάρωσης μικρών περιοχών. Το ελάχιστο βήμα σάρωσης που επιτρέπεται είναι 0.1 mm. Το φασματόμετρο στηρίζεται σε ένα βραχίονα πάνω στον οποίο μπορεί να μετακινείται κατακόρυφα σε εύρος 50 cm. Ο βραχίονας συνδέεται σταθερά σε μια κατακόρυφη στήλη που είναι προσαρμοσμένη πάνω σε μια κατάλληλη αντικραδασμική τράπεζα. Το φασματόμετρο και η κατεύθυνση της διεγείρουσας δέσμης μπορεί να έχει διπλό προσανατολισμό:

- κατακόρυφο για την ανάλυση δειγμάτων με σχετικά μικρές διαστάσεις
 που μπορούν να τοποθετηθούν σε μια μικρή εργαστηριακή βάση έχοντας
 την επιφάνειά τους οριζόντια (σχήμα 2.3a).
- b. Οριζόντια για την ανάλυση ογκωδών αντικειμένων που η επιφάνειά τους είναι κατακόρυφη (σχήμα 2.3b)



Σχήμα 2.3: Το φορητό φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας του Ι.Π.Σ.Φ. κατά τη διάρκεια μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο,. Η κεφαλή του φασματόμετρου μπορεί να τοποθετηθεί είτε σε κατακόρυφη (a) είτε σε οριζόντια θέση (b).

Το φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας μπορεί εύκολα να αποσυναρμολογηθεί για τη μεταφορά του στο πεδίο.

2.1.3 Γραμμική και επιφανειακή σάρωση μιας επιφάνειας

Γενικά υπάρχουν βασικοί τρόποι μελέτης μιας τρεις επιφάνειας χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ: η σημειακή, η γραμμική και η επιφανειακή ανάλυση. Οι μικρές διαστάσεις της διεγείρουσας δέσμης προσφέρουν τη δυνατότητα διαφοροποίησης της αναλυτικής πληροφορίας που προέρχεται από μικροδομές με διαστάσεις μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Κατά τη διαδικασία της σάρωσης η κεφαλή του φασματόμετρου κινείται παράλληλα με την υπό εξέταση επιφάνεια σε μια διάσταση ή σε ένα πλέγμα που τα όριά του έχουν προκαθοριστεί από το χρήστη. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες θέσεις ανάλογα με το βήμα

σάρωσης για χρονικό διάστημα που επίσης καθορίζεται από το χρήστη. Το βήμα της σάρωσης συνήθως ορίζεται να είναι ίσο ή πολλαπλάσιο των χωρικών διαστάσεων της δέσμης ανάλογα με το βαθμό της ανομοιογένειας της επιφάνειας που αναλύεται. Το βήμα σάρωσης, ο χρόνος της εκάστοτε μέτρησης μαζί με τον «νεκρό» χρόνο που απαιτείται για τη μετακίνηση της κεφαλής του φασματόμετρου από σημείο σε σημείο στο επιλεγμένο πλέγμα, όπως και οι συνολικές διαστάσεις του, καθορίζουν το συνολικό χρόνο μέτρησης μιας επιφάνειας. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε μέτρηση επιλέγεται ανάλογα με το επίπεδο της ανομοιογένειας που είναι υπό διερεύνηση. Για παράδειγμα για διερεύνηση ανομοιογενών στο επίπεδο κάτω του 10%, ο συνολικός αριθμός των καταγραφόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του στοιχείου που είναι υπό εξέταση θα πρέπει να δίνει στον επιλεγμένο χρόνο μια στατιστική αβεβαιότητα αρκετά μικρότερη, τουλάχιστον 3-5%. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της αναλυτικής πληροφορίας που προκύπτει από μια επιφανειακή σάρωση μιας ανομοιογενούς επιφάνειας παρουσιάζεται στην περίπτωση ενός διαβρωμένου μπρούτζινου καθρέπτη από τη συλλογή του μουσείου της αρχαίας Μεσσήνης.



(a)



(b)



Σχήμα 2.4: Φωτογραφίες του καθρέπτη (a) και της περιοχής σάρωσης (b). Οι γραφικές παραστάσεις c,d,e παρουσιάζουν τις διαβαθμίσεις στην ένταση των χαρακτηριστικών του κασσιτέρου, του μολύβδου και του χαλκού στην περιοχή. Όσο πιο θερμό είναι το χρώμα τόσο

πιο μεγάλη είναι η ένταση. Οι συνθήκες μέτρησης της σάρωσης είναι 50 kV, 600 μA, 20 s avà σημείο, βήμα μετακίνησης 0.1 mm, συνολική επιφάνεια σάρωσης ~ 10 mm².

Οι γραφικές παραστάσεις του σχήματος 2.4 παρουσιάζουν τις εντάσεις των κύριων χαρακτηριστικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια. Οι διαβαθμίσεις στα χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές εντάσεις (οι διαφορές από το ένα χρώμα στο άλλο είναι πάνω από 10%) τα θερμότερα χρώματα αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο αριθμό γεγονότων. Η συνολική επιφάνεια που αναλύθηκε είναι 10 mm², το βήμα μετακίνησης 0.1 mm, ο χρόνος μέτρησης ανά σημείο 20 s και οι συνθήκες λειτουργίας της λυχνίας 50 kV, 600 μA. Οι έντονες διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται εκφράζουν κυρίως την επιφανειακή κατανομή των προϊόντων διάβρωσης που είναι εμπλουτισμένα σε διαφορετικά στοιχεία και σε λιγότερο βαθμό τη διαφοροποιήσή τους σε βάθος αρκετών μικρομέτρων από την επιφάνεια.

2.2 Φορητό φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων X (milli-XRF)

Το φορητό φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων X (milli-XRF) σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε στο εργαστήριο ανάλυσης υλικών του Ι.Π.Σ.Φ..



Σχήμα 2.5: Φωτογραφίες της κεφαλής (α) και του τροφοδοτικού (b) του φορητού φασματόμετρου φθορισιμετρίας ακτίνων Χ. Η κεφαλή αποτελείται από μια λυχνία ακτίνων X (1) με άνοδο ροδίου, έναν ανιχνευτή πυριτίου (2), ένα σύστημα σκόπευσης (lasers) της περιοχής ανάλυσης (3), έναν επιλογέα φίλτρων (4), έναν ευθυγραμμιστή για την εστίαση των ακτίνων Χ που εξέρχονται από την πηγή (5) και έναν ευθυγραμμιστή στην είσοδο του ανιχνευτή (6).

Το φασματόμετρο απεικονίζεται στο σχήμα 2.5 στο οποίο οι διαδοχικοί αριθμοί αντιστοιχούν στα επιμέρους στοιχεία του. Το φασματόμετρο αποτελείται από τα μία λυχνία ακτίνων Χ (1) με άνοδο ροδίου (μοντέλο XTF5011 της Oxford Instruments INC, USA, μέγιστης ισχύος 50 Watt, τάσης 50 kV και ρεύματος 1 mA). Έναν ανιχνευτή πυριτίου (2) (μοντέλο XR-100 CR της Amptek, Inc, που περιλαμβάνει μία φωτοδίοδο Si-PIN ψυχόμενη από μια διπλή βαθμίδα ενός θερμοηλεκτρικού στοιχείου Peltier και έναν προενισχυτή.

Ο κρύσταλλος έχει επιφάνεια 6 mm² και πάχος 500 μm. Η «κεφαλή» του XRF φασματόμετρου συμπεριλαμβάνει έναν ανεμιστήρα για τη ψύξη του σώματος της λυχνίας και τη διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας και ένα σύστημα σκόπευσης της αναλυόμενης περιοχής (3). Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο lasers τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο, ώστε η τομή των δεσμών τους να συμπίπτει με το σημείο που τέμνονται η διεύθυνση της διεγείρουσας δέσμης των ακτίνων X και ο άξονας του ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η ακριβής τοποθέτηση της κεφαλής του φασματόμετρου ως προς το σημείο ανάλυσης και επιτυγχάνεται η αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων.

Για τη βελτίωση της ποιότητας της φασματικής κατανομής της διεγείρουσας ακτινοβολίας, η κεφαλή του φασματόμετρου διαθέτει έναν επιλογέα φίλτρων (4). Τα φίλτρα αποτελούνται από διαφορετικά υλικά που τοποθετούνται με κατάλληλη διάταξη. Η χρήση φίλτρου βελτιώνει σημαντικά τις αναλυτικές δυνατότητες του φασματόμετρου, κυρίως όσον αφορά τη δυνατότητα προσδιορισμού της συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων προσφέροντας πολύ ικανοποιητικά ελάχιστα όρια ανιχνευσιμότητας σε μεγάλο σχετικό εύρος ατομικών αριθμών.

Η διάμετρος της δέσμης του είναι περίπου 2.5 mm. Η δέσμη των εξερχομένων φωτονίων από την πηγή εστιάζεται από έναν ευθυγραμμιστή (5) ενώ ένας δεύτερος ευθυγραμμιστής (6) είναι τοποθετημένος στην είσοδο του ανιχνευτή.

2.3 Φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων Χ (IAEA)

Το φασματόμετρο της Διεθνούς Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ) (We08) αποτελείται από μια πηγή ακτίνων Χ με άνοδο μολυβδαινίου (μέγιστης κατανάλωσης ισχύος 3 kW), έναν πολύ-τριχοειδή φακό που εστιάζει τις παραγόμενες ακτίνες Χ στα 25 μm για τη χαρακτηριστική W-La (8.4 keV), ένα δειγματο-φορέα που έχει τέσσερις βαθμούς ελευθερίας με αντίστοιχους βηματικούς κινητήρες ελεγχόμενους από κατάλληλο λογισμικό (Spector/Locator) (Bo09), ανιχνευτή Si(Li) (με διακριτική ικανότητα 170 eV στα 5.9 keV), ενώ η καταγραφή της επιφάνειας γίνεται μέσω ενός οπτικού μικροσκοπίου που έχει προσαρμοσμένη μια κάμερα CMOS. Για την αποφυγή κορυφών περίθλασης χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός φίλτρων νικελίου (50 μm) και μολυβδαινίου (12.5 μm) στην έξοδο των ακτίνων Χ από την πηγή ακτίνων Χ.



Σχήμα 2.6: Το φασματόμετρο φθορισιμετρίας ακτίνων X της IAEA (a) και λεπτομέρεια της κεφαλής του φασματόμετρου (b). Το σύστημα αποτελείται από μια πηγή ακτίνων X με άνοδο μολυβδαινίου (1), τρείς SDD ανιχνευτές (2), έναν πολυτριχοειδή φακό (3), τρία βηματικά μοτέρ (4), ένα laser για την σωστή τοποθέτηση του δείγματος και ένα οπτικό μικροσκόπιο με προσαρμοσμένη CMOS κάμερα (5) για την καταγραφή της αναλυόμενης περιοχής.

2.4 Διάταξη της εξωτερικής δέσμης του επιταχυντή Tandem (Ι.Π.Σ.Φ.)

Στον επιταχυντή Tandem VdG (5.5 MeV) του Ι.Π.Σ.Φ. αναπτύχθηκε μια διάταξη εξωτερικής δέσμης με σκοπό την ταυτόχρονη διερεύνηση των αναλυτικών δυνατοτήτων των τεχνικών PIXE, PIGE και RBS στη στοιχειακή ανάλυση των υλικών (So11). Η πειραματική διάταξη περικλείει τέσσερεις ανιχνευτές, δύο ανιχνευτές Si(Li) χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις PIXE, ένας ανιχνευτής Si (surface barrier) για τις RBS αναλύσεις και ένας ανιχνευτής γερμανίου (HPGe) για τις μετρήσεις PIGE (σχήμα 2.7).

Το μέγεθος της δέσμης των ιόντων που παράγονται από την πηγή του επιταχυντή είναι περίπου 1 mm², στην περιοχή της ανάλυσης. Η καταγραφή του σημείου ανάλυσης πραγματοποιείται από μια CCD κάμερα ενώ η σωστή τοποθέτηση του δείγματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια δύο λέιζερ. Το δείγμα στηρίζεται σε βάση που μπορεί να κινηθεί σε δύο άξονες (XY) με βήμα 100 μm η οποία ελέγχεται μέσω υπολογιστή.

Για τις αναλύσεις με την μέθοδο ΡΙΧΕ χρησιμοποιούνται δύο ανιχνευτές Si(Li), ο πρώτος (επιφάνεια κρυστάλλου 30 mm², διακριτική ικανότητα 180 eV στα 5.8 keV, παράθυρο Be με πάχος 8 μm) τοποθετείται σε γωνία 135° σε σχέση με τον άξονα της δέσμης στο οριζόντιο επίπεδο. Ο ανιχνευτής αυτός χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ακτίνων Χ στην ενεργειακή περιοχή 1-8 keV, δηλαδή στην

ανίχνευση των κύριων ή ελασσόνων στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Κατάλληλοι μαγνήτες τοποθετήθηκαν ώστε να εμποδίζουν την εισροή των σκεδαζόμενων ιόντων στον κρύσταλλο του ανιχνευτή, ενώ η είσοδος του ανιχνευτή βρίσκεται σε ατμόσφαιρα ηλίου ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση των ελαφριών στοιχείων (με ενέργεια κάτω από 1 keV). Τέλος ένας ευθυγραμμιστής από τεφλόν με διάμετρο 0.75 mm περιορίζει τη στερεά γωνία ανίχνευσης ώστε να διατηρείται ο ρυθμός των ανιχνευόμενων γεγονότων κάτω από 2 kHz.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της εξωτερικής δέσμης του επιταχυντή Tandem VdG (5.5 MeV) του Ι.Π.Σ.Φ. (So11).

Ο δεύτερος ανιχνευτής Si(Li) (επιφάνεια κρυστάλλου 30 mm², διακριτική ικανότητα 180 eV στα 5.8 keV, παράθυρο Be με πάχος 25 μm) τοποθετείται σε γωνία 135° σε σχέση με τον άξονα της δέσμης στο κάθετο επίπεδο. Ο δεύτερος ανιχνευτής χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση ακτίνων X με ενέργειες μεγαλύτερες των 6 keV. Σε αυτόν τον ανιχνευτή δεν χρησιμοποιήθηκε ευθυγραμμιστής ώστε να παρέχεται μέγιστη γωνία ανίχνευσης. Στην είσοδο του ανιχνευτή τοποθετήθηκαν απορροφητές από Kapton (140 μm) και αλουμινίου (50 μm) με στόχο την απορρόφηση των ακτίνων X χαμηλής ενέργειας και των σκεδασμένων ιόντων.

2.5 Φασματόμετρο LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ)

Το φορητό φασματόμετρο LIBS, μοντέλο LMNT-II, αναπτύχθηκε στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.) στο Ηράκλειο της Κρήτης (Gia07). Η συσκευή LMNT-II αποτελείται από ένα λέιζερ και κατάλληλα οπτικά που οδηγούν και εστιάζουν τη δέσμη του στην επιφάνεια του υπό εξέταση δείγματος, όπου δημιουργείται ένα παροδικό μικροπλάσμα, μια οπτική ίνα μέσω της οποίας μεταφέρεται η ακτινοβολία του πλάσματος στο φασματογράφο ο οποίος μαζί με το τροφοδοτικό του λέιζερ στεγάζονται στην κεντρική μονάδα (σχήμα 2.8a). Το παλμικό λέιζερ (passively Q-switched Nd:YAG) εκπέμπει παλμούς χρονοδιάρκειας 8 ns στα 1064 nm με ενέργεια 15 mJ/παλμό και εστιάζεται σε περιοχή με διάμετρο 200 μm. Ο φασματογράφος (HR4000, Ocean Optics Inc.) καλύπτει φασματικό εύρος στην περιοχή 270-650 nm με διακριτική ικανότητα 0.5 nm ενώ χρησιμοποιείται ανιχνευτής τύπου CCD-array (3648 στοιχείων) ελεγχόμενος από φορητό υπολογιστή. Η συσκευή τοποθετείται σε βαλιτσάκι και μεταφέρεται εύκολα στο πεδίο (σχήμα2.8b).



Σχήμα 2.8: (a) Το φασματόμετρο LIBS, μοντέλο LMNT-II, αποτελείται από μια κεφαλή (II) η οποία περιλαμβάνει το λέιζερ,τα οπτικά συστήματα και την οπτική ίνα η οποία μεταφέρει το νέφος του πλάσματος στο φασματογράφο ο οποίος συστεγάζεται με το τροφοδοτικό του λέιζερ (I).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας του φορητού φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων X (μ-XRF)

3.1 Βελτιστοποίηση του φασματόμετρου φθορισιμετρίας ακτίνων Χ

Κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης προσδιορίστηκαν η απόκλιση από τη γραμμικότητα του ρεύματος της λυχνίας, ο νεκρός χρόνος ανίχνευσης σαν συνάρτηση του καταγραφόμενου ρυθμού γεγονότων, η χωρική διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου σαν συνάρτηση της ενέργειας των ανιχνευόμενων ακτίνων Χ και η στοιχειακή ευαισθησία του φασματόμετρου στο φθορισμό πολύ λεπτών στόχων. Παράλληλα, βελτιστοποιήθηκε η σχετική θέση του ανιχνευτή και προσδιορίστηκε ποσοτικά η βελτίωση στη στοιχειακή ευαισθησία ελαφρών στοιχείων σε ατμόσφαιρα ηλίου, ενώ μελετήθηκαν κατάλληλα φίλτρα για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της διεγείρουσας δέσμης ακτίνων Χ.

3.1.1 Βελτιστοποίηση της γραμμικότητας του ρεύματος της λυχνίας

Η μεταβολή του ρεύματος της λυχνίας, σε ιδανικές συνθήκες, προκαλεί αντίστοιχη (ανάλογη) μεταβολή στην ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Είναι πιθανό όμως για διαφορετικές τιμές του ρεύματος να συμβαίνει διαφορετική μικροεστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων στην άνοδο της λυχνίας με αποτέλεσμα να παρατηρούνται αποκλίσεις στην ένταση των εκπεμπόμενων ακτίνων X από τη γραμμική συμπεριφορά. Για τον λόγο αυτό αλλά και για την περίπτωση μη ακριβούς βαθμονόμησης του τροφοδοτικού ή και για λόγους γήρανσης του υλικού της ανόδου, μπορεί να υπάρχει μια απόκλιση από τη γραμμικότητα. Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να εισάγουμε ένα διορθωτικό παράγοντα ccf(i). Ο παράγοντας αυτός μπορεί να οριστεί σαν τον όρο που αν πολλαπλασιαστεί με την ένταση της ακτινοβολίας $I_j(i)$ του j στοιχείου στην τιμή του ρεύματος i θα διατηρήσει τη γραμμική μεταβολή με το ρεύμα σε σχέση με μια τιμή αναφοράς ρεύματος i_0 .

$$\frac{ccf(i) \cdot I_j(i)}{I_j(i_o)} = \frac{i}{i_o}$$



Σχήμα3.1: Μεταβολή του διορθωτικού παράγοντα για διάφορες τιμές του ρεύματος της λυχνίας.

Current	ccf	
(μΑ)		
600	1.00	
500	1.00 ± 0.01	
450	1.01 ± 0.02	
400	1.03 ± 0.02	
354	1.03 ± 0.03	
302	1.03 ± 0.03	
202	1.11 ± 0.03	
102	1.20 ± 0.03	
54	1.31 ± 0.03	
42	1.35 ± 0.04	
32	1.43 ± 0.06	
24	1.71 ± 0.08	
12	2.31 ± 0.13	

Πίνακας 3.1: Ο διορθωτικός παράγοντας για διάφορες τιμές του ρεύματος της λυχνίας.

Για να προσδιοριστεί ο παραπάνω παράγοντας, πραγματοποιηθήκαν μετρήσεις λεπτών στόχων χαλκού, φθοριούχου υττρίου, βρωμιούχου καλίου και μαγγανίου (Cu, YF₃, KBr και Mn). Χρησιμοποιήθηκαν λεπτοί στόχοι, με πάχος της τάξης των 50 μg/cm² ώστε να ελαχιστοποιηθεί οποιαδήποτε απώλεια λόγω νεκρού χρόνου. Οι χαρακτηριστικές εντάσεις του κάθε στόχου καταγράφηκαν για διάφορες τιμές ρεύματος από 10 έως 600 μΑ. Τα 600 μΑ ορίστηκαν σαν η τιμή ρεύματος αναφοράς. Η μεταβολή των τιμών του διορθωτικού παράγοντα σε σχέση με το ρεύμα της λυχνίας παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1 και στον πίνακα 3.1.

3.1.2 Προσδιορισμός του νεκρού χρόνου του ανιχνευτή πυριτίου ολίσθησης

Ένας ανιχνευτής στερεάς κατάστασης μετατρέπει την ενέργεια των εισερχομένων ακτίνων X σε ένα αντίστοιχο ηλεκτρικό φορτίο το οποίο αφού επεξεργαστεί από μια αλυσίδα ηλεκτρονικών μονάδων (ενισχυτής, ψηφοποιητής) καταγράφεται τελικά από έναν πολυ-καναλικό αναλυτή. Ακόμα και με τα πιο γρήγορα ηλεκτρονικά συστήματα υπάρχει πάντα ένα χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο οι ηλεκτρονικές μονάδες είναι απασχολημένες και δεν μπορούν να επεξεργαστούν άλλον παλμό με αποτέλεσμα την απώλεια καταγραφής πραγματικών γεγονότων. Για να μελετηθεί η απόκριση του ανιχνευτή πυριτίου ολίσθησης σε διαφορετικούς ρυθμούς γεγονότων μετρήθηκε ένας παχύς στόχος χαλκού, σε διαφορετικές τιμές ρεύματος από 40 μέχρι 600 μΑ. Ο διορθωτικός παράγοντας μπορεί να προσδιοριστεί από το γεγονός ότι ο ρυθμός των ανιχνευόμενων ακτίνων X (αριθμός ακτίνων X ανά δευτερόλεπτο) πρέπει να παραμένει ίδιος για όλες τις τιμές του ρεύματος.

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι διορθώσεις του νεκρού χρόνου που αντιστοιχούν στις διαφορετικές εντάσεις του ρεύματος. Λόγω της χαμηλής ροής γεγονότων που παρουσιάζονται για τιμές ρεύματος κάτω των 40 μΑ ο διορθωτικός παράγοντας είναι πρακτικά ίσος με τη μονάδα.

Για να είναι συγκρίσιμες οι τιμές της έντασης $I_j(i)$ της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας κάποιου στοιχείου σε οποιεσδήποτε πειραματικές συνθήκες (ρεύμα λυχνίας, ρυθμός γεγονότων) θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να ανάγεται ως ακολούθως:

$$I_{j}(i) \rightarrow I_{j}(i) \cdot \frac{ccf(i)}{DTcf(i)}$$
(3.2)

48

Ρεύμα (μΑ)	Νεκρός	Συνολικός	Cu-Ka	Διορθωτικός
	χρόνος	ρυθμός	(cps)	παράγοντας
	%	γεγονότων		(DTcf)
		(cps)		
600	15.9	94199	130.5	0.95 ± 0.04
500	17.2	78370	130.5	0.95 ± 0.04
450	15.7	72272	133.9	0.99 ± 0.04
400	15.2	62609	130.5	0.98 ± 0.04
350	13.6	52139	124.3	0.94 ± 0.04
302	11.6	44640	123.5	0.93 ± 0.04
204	7.8	29278	120.0	0.97 ± 0.04
102	3.6	13961	114.6	1.01 ± 0.04
54	1.8	6771	105.1	1.01 ± 0.04
42	1.3	5080	101.3	1.00 ± 0.04

Πίνακας 3.2: Ο διορθωτικός παράγοντας του νεκρού χρόνου του ανιχνευτή πυριτίου ολίοθησης σε σχέση με την ένταση του ρεύματος της λυχνίας για συνολικό ρυθμό γεγονότων του εύρους των 5-94 kHz.

3.1.3 Βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του ανιχνευτή πυριτίου ολίσθησης

Η ενεργειακή απόκριση ενός ανιχνευτή στερεάς κατάστασης εξαρτάται από την επιφάνεια του κρυστάλλου που ακτινοβολείται από τις εισερχόμενες ακτίνες Χ. Κοντά στις άκρες του κρυστάλλου το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ομοιογενές, όπως στο κέντρο του, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ατελή συλλογή του φορτίου που δημιουργείται από τις εισερχόμενες ακτίνες Χ. Για να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο αυτό συνήθως χρησιμοποιείται ένας ευθυγραμμιστής κοντά στο παράθυρο του ανιχνευτή ώστε να περιορίσει την ακτινοβόληση των ορίων της επιφάνειάς του. Για να καθοριστεί η βέλτιστη θέση του ανιχνευτή σε σχέση με το δείγμα, ο ανιχνευτής μετατοπίστηκε σε διαδοχικές θέσεις πάνω στον άξονά του και σε κάθε θέση έγινε καταγραφή ενός φάσματος από καθαρό χαλκό. Στο σχήμα 3.2 παρατηρούμε τη μείωση των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ καθώς ο ανιχνευτής απομακρύνεται από το δείγμα. Στο σχήμα 3.3 παρατηρούμε τις μεταβολές του λόγου της κορυφής της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του χαλκού (Cu-Ka) προς το αντίστοιχο υπόβαθρο. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των γεγονότων του υποβάθρου καταμετρήθηκε καταγράφοντας τα δεδομένα από τον ίδιο αριθμό καναλιών. Στο σχήμα 3.4 απεικονίζονται τα δύο φάσματα όπως καταγράφηκαν στις θέσεις 0 και 5 αντίστοιχα. Από τις γραφικές παραστάσεις 3.2 και 3.3 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ιδανική θέση του ανιχνευτή βρίσκεται στη θέση "5 mm".



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της κανονικοποιημένης έντασης της χαρακτηριστικής Cu-Ka σε σχέση με τις διαφορετικές θέσεις του ανιχνευτή.



Σχήμα 3.3: Μεταβολή του λόγου των γεγονότων που έχουν καταγραφεί στη χαρακτηριστική Cu-Ka ως προς τα γεγονότα υποβάθρου (ολοκλήρωση σε εύρος καναλιών που αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική Cu-Ka) σε σχέση με τις διαφορετικές θέσεις του ανιχνευτή.



Σχήμα 3.4: Δύο χαρακτηριστικά φάσματα του ανιχνευτή ολίσθησης από την ακτινοβόληση του μονοστοιχειακού στόχου του χαλκού σε δύο διαφορετικές θέσεις του ανιχνευτή στα "5 mm" και "0 mm" αντιστοίχως.

3.1.4 Ανίχνευση σε ατμόσφαιρα ηλίου

Η ανίχνευση των στοιχείων του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό μικρότερο του 14 (πυρίτιο) παρουσιάζει διάφορες δυσκολίες που μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- Η απόδοση φθορισμού είναι εξαιρετικά μικρή για στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 14 (Z<14). Πιο συγκεκριμένα η σχετική πιθανότητα όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο είναι μικρότερη του 5% και ελαττώνεται σημαντικά όσο μικραίνει ο ατομικός αριθμός του στοιχείου που έχει ιονιστεί.
- 2. Τα στοιχεία με Z<14 ιονίζονται επιλεκτικά από τις L χαρακτηριστικές του υλικού της ανόδου της λυχνίας (στην περίπτωση του φασματόμετρου του Ι.Π.Σ.Φ. από το διακριτό φάσμα των χαρακτηριστικών του ροδίου Rh-L) και λιγότερο από τη χαμηλο-ενεργειακή ακτινοβολία του συνεχούς που εν γένη δεν αποτελούν και τις πιο έντονες συνιστώσες της διεγείρουσας δέσμης. Επιπλέον σε ένα φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας θα πρέπει ο πολυτριχοειδής φακός που χρησιμοποιείται να προσφέρει ικανοποιητική διαπερατότητα σε σχετικά χαμηλές ενέργειες ακτίνων Χ.</p>
- 3. Τα στοιχεία με Z<14 εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες Χ με σχετικά μικρή ενέργεια (E<15 keV), οπότε παρουσιάζουν σημαντική εξασθένηση σε οποιοδήποτε απορροφητή βρίσκεται μεταξύ δείγματος και κρυστάλλου του ανιχνευτή (αέρας, παράθυρο βηρυλλίου του ανιχνευτή κ.τ.λ.).</p>

Από όλους του ανωτέρω παράγοντες η απορρόφηση από τον αέρα αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό εξασθένησης που όμως μπορεί κατάλληλα να ελαχιστοποιηθεί εισάγοντας ατμόσφαιρα ηλίου μεταξύ του αναλυόμενου δείγματος και ανιχνευτή.

Σημειώνεται ότι ο πολύ-τριχοειδής φακός παραμένει (λόγω κατασκευής) ερμητικά κλειστός σε ατμόσφαιρα ηλίου αφού τα δύο άκρα του είναι στεγανοποιημένα με βηρύλλιο πάχους 25 μm.

Για την εισαγωγή της ατμόσφαιρας ηλίου κατασκευάστηκε μια κωνική διάταξη, με κατάλληλη προεξοχή που παρέχει ήλιο με ρυθμό 1.5 L/min. Η κωνική διάταξη προσαρμόζεται στην είσοδο του ανιχνευτή. Από τη σύγκριση των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των στοιχείων νατρίου, μαγνησίου, αλουμινίου και πυριτίου (Na, Mg, Al και Si) με χρήση ηλίου και χωρίς, προσδιορίστηκε ότι οι παραγόμενες ακτίνες Χ διανύουν μια απόσταση στον αέρα ίση μόνο με 4 mm.

Στο σχήμα 3.5a φαίνεται κωνική διάταξη, η οποία όμως δεν είναι συνδεδεμένη με το σωλήνα του ηλίου καθώς η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο αρχαιολογικό μουσείο της Δαμασκού. Στην διπλανή εικόνα 3.5b παρουσιάζεται η σύνδεση με το σωλήνα παροχής ηλίου.



Σχήμα 3.5α: Λεπτομέρεια από την κεφαλή του φασματόμετρου, η κωνική διάταξη στην είσοδο του ανιχνευτή δεν είναι συνδεδεμένη με το σωλήνα του ηλίου καθώς η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο αρχαιολογικό μουσείο της Δαμασκού. b: Σύνδεση διάταξης με τον σωλήνα παροχής ηλίου.

Πιο συγκεκριμένα η βελτίωση που παρατηρήθηκε στην ένταση των χαρακτηριστικών γραμμών του Al και Si είναι 22 και 7.3 φορές, αντιστοίχως. Στο παρακάτω φάσμα (σχήμα 3.6α) παρατηρούμε ότι σε ατμόσφαιρα ηλίου είναι δυνατή ακόμα και η ανίχνευση του νατρίου και του μαγνησίου στην πρότυπη ύαλο (SRM 1831) με περιεκτικότητες 9.9% και 2.1% αντιστοίχως. Στο σχήμα 3.6b συγκρίνουμε δύο φάσματα ενός πρότυπου κεραμικού υλικού (IAEA-CU- 2006-06) που αναλύθηκε στις ίδιες συνθήκες μέτρησης με και χωρίς ατμόσφαιρα ηλίου. Η σχετική ενίσχυση του αλουμινίου και του πυριτίου είναι εμφανής.



Σχήμα 3.6 α: Ανίχνευση ελαφριών στοιχείων (Na, Mg) σε ατμόσφαιρα ηλίου μέσα σε ένα πρότυπο δείγμα γυαλιού (SRM 1831) μέσα σε ατμόσφαιρα ηλίου. b: Σύγκριση δύο φασμάτων από ένα πρότυπο κεραμικό χρησιμοποιώντας ατμόσφαιρα ηλίου και αέρα αντιστοίχως.

3.1.5 Βελτιστοποίηση της ενεργειακής κατανομής της διεγείρουσας δέσμης στη μικρο-φθορισιμετρία ακτίνων Χ

Η άμεση διέγερση ενός δείγματος από την πολυχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπεται από μια λυχνία ακτίνων Χ παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα: 1. Μειωμένη ευαισθησία στην ανάλυση ιχνοστοιχείων λόγω της έντονης

παρουσίας στο ενεργειακό φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συνεχούς.

 Κατά την ανάλυση ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος, όπως συμβαίνει εν γένει με τα μεταλλικά κράματα, είναι πιθανόν να δημιουργηθούν ανακλάσεις Bragg όταν για ένα μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας συνεχούς ικανοποιείται η ακόλουθη συνθήκη:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{3.3}$$

όπου :

n : ακέραιος αριθμός,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,

d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Οι ανακλάσεις Bragg μπορούν σχετικά εύκολα να αναγνωριστούν στο ενεργειακό φάσμα ή κατά την πειραματική διαδικασία λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν:

 μεγαλύτερο ενεργειακό εύρος (FWHM) από εκείνο των χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής. Για γεωμετρικούς λόγους και αναλόγων της πειραματικής διάταξης η συνθήκη Bragg μπορεί να ικανοποιείται για ένα εύρος γωνιών Δθ.

2. αντιστοιχούν σε ενέργειες που δεν συμπίπτουν εν γένει με χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής στοιχείων και φυσικά στην περίπτωση «σύμπτωσης» δεν παρουσιάζουν δορυφορικές κορυφές και

 η ενέργεια που αντιστοιχούν μετατοπίζεται με μικρές διαφοροποιήσεις του προσανατολισμού της επιφάνειας του δείγματος ως προς τη διεγείρουσα δέσμη ή/και τη διεύθυνση ανίχνευσης.

Ένα παράδειγμα ανίχνευσης κορυφών περίθλασης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7. Στο σχήμα τα φάσματα #1 και #2 αντιστοιχούν σε δύο γειτονικές περιοχές ενός χρυσού κύλικα από τη συλλογή του μουσείου Μπενάκη. Σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται κορυφές περίθλασης στην ενεργειακή περιοχή που θα μπορούσε να ανιχνευτεί η χαρακτηριστική Κα του χαλκού (Cu-Ka).



Σχήμα 3.7: Φάσματα από τη μελέτη ευός χρυσού κύλικα, που προέρχεται από τη συλλογή του μουσείου Μπευάκη. Τα φάσματα #1, #2 αναφέρονται σε γειτονικά σημεία του αντικειμένου, σε κάθε περίπτωση παρατηρούνται παρασιτικές κορυφές. Επιπλέον στο πρώτο φάσμα παρατηρείται μία έντονη κορυφή (Bragg) στην ενεργειακή περιοχή που θα εμφανιζόταν η χαρακτηριστική Κα του χαλκού (Cu-Ka).

Για να ξεπεραστούν τα ανωτέρω μειονεκτήματα, απαιτείται η βελτίωση της μονοχρωματικότητας της διεγείρουσας δέσμης, δηλαδή η σχετική αύξηση του κλάσματος: ένταση των διακριτών συνιστωσών του ενεργειακού φάσματος (RhKa+RhKβ) συνολική ένταση του ενεργειακού φάσματος. Μια απλή και αποτελεσματική μεθοδολογία για να επιτευχθεί βελτιωμένη μονοχρωματικότητα είναι η χρησιμοποίηση κατάλληλων φίλτρων ανάμεσα στη λυχνία και το δείγμα. Η επιλογή των στοιχείων που θα χρησιμοποιηθούν ως πιθανά φίλτρα καθορίζεται

από την ενεργειακή περιοχή που ενδιαφέρει να ελαχιστοποιήσουμε στη διεγείρουσα δέσμη. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό του φίλτρου θα πρέπει να παρουσιάζει μια K ή L_i αιχμή απορρόφησης στην ελάχιστη ενέργεια που θέλουμε να απομακρύνουμε από τη διεγείρουσα δέσμη ακτίνων Χ.

Για τη βελτιστοποιημένη ανάλυση μεταλλικών κραμάτων έγινε μια συστηματική μελέτη για την κατάλληλη επιλογή φίλτρων ανάλογα με τη φύση του κράματος. Φίλτρα διαφορετικών υλικών όπως τα παλλάδιο, τιτάνιο, κοβάλτιο, νικέλιο και ψευδάργυρος (Pd, Ti, Co, Ni, Zn) εξετάστηκαν σε διάφορους συνδυασμούς ώστε να επιτευχθεί η ολική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων κορυφών περίθλασης. Στο σχήμα 3.8a παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα ενός κράματος χρυσού υψηλής καθαρότητας (Au> 99.99%) που έχουν μετρηθεί με τη χρήση διαφορετικών υλικών ως φίλτρων όπως το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος αλλά και ο συνδυασμός τιτανίου-ψευδαργύρου. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί στον ίδιο αριθμό γεγονότων της κορυφής Au-La. Στο σχήμα 3.8b παρουσιάζονται τα ίδια φάσματα με αυτά του σχήματος 3.8a εστιαζόμενα σε ενεργειακή περιοχή κάτω των 10 keV.

Για τα κράματα χρυσού επιλέχτηκε τελικά ένας συνδυασμός φίλτρων Τi και Co με πάχη Ti (23.6 ± 0.2) μm και Co (17.7 ± 1.3) μm. Στα σχήματα 3.8 c,d,e,f παρουσιάζονται φάσματα καθαρού χαλκού και πρότυπων κραμάτων χρυσού μετρημένα με φίλτρο (τιτανίου-κοβαλτίου) και χωρίς, τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί στον ίδιο αριθμό γεγονότων της κορυφής του χρυσού Au-La. Για την περίπτωση κραμάτων αργύρου προστέθηκε ως φίλτρο και ένα φύλλο παλλαδίου πάχους Pd (11.3 ± 0.3) μm, ενώ για το κράματα του χαλκού χρησιμοποιήθηκε ο συνδυασμός Ti και Pd, δεδομένου ότι οι L- αιχμές του παλλαδίου θα απορροφήσουν επιλεκτικά την ενεργειακή περιοχή του συνεχούς όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές γραμμές L των στοιχείων του αργύρου και του κασσιτέρου (Ag και Sn).

Είδος	Φίλτρα/ πἁχη (μm)			Ονομασία
κράματος	Ti (23.6 ± 0.2)	Co (17.7 ± 1.3)	Pd (11.3 ± 0.3)	φίλτρου
Χρυσά	Х	Х		\mathbf{f}_1
Αργυρά	Х	Х	Х	\mathbf{f}_2
Χάλκινα	Х		Х	f_3

Πίνακας 3.3: Συνδυασμός των φίλτρων που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση κράματος.



Σχήμα 3.8: Φάσματα XRF από πρότυπα κράματα χρυσού μετρημένα με φίλτρο και χωρίς φίλτρο ενώ τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί στον ίδιο αριθμό γεγονότων της κορυφής Au-La.

Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η πιθανότητα να δημιουργηθούν γραμμές περίθλασης που θα μπορούσαν να προκαλέσουν επικαλύψεις με χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής στοιχείων που είναι σημαντικά στα συγκεκριμένα κράματα (σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9 : Φάσματα XRF από πρότυπα κράματα αργύρου και χαλκού, μετρημένα με φίλτρο και χωρίς φίλτρο ενώ τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί στον ίδιο αριθμό γεγονότων της κορυφής του Ag-Ka και Cu-Ka αντίστοιχα.





Σχήμα 3.10 : α Υπολογισμός της μείωσης της ακτινοβολίας $I/_{I_0}$ καθώς διαπερνά το φίλτρο f_2 . b Προσομοίωση της φασματικής κατανομής των ακτίνων X για υψηλό δυναμικό 50kV (χρησιμοποιώντας το φίλτρο f_2 και χωρίς φίλτρο) καθώς περνά από ένα πολυτριχοειδή φακό.

Στο σχήμα 3.10a παρουσιάζεται ο υπολογισμός του κλάσματος της αρχικής έντασης της ακτινοβολίας *I*₀ που όταν διαπερνά το συνδυασμό των φύλλων Co, Pd και Ti φίλτρο f₂ (πίνακας 3.3) μειώνεται σε *I*. Στο σχήμα 3.10b παρουσιάζεται μια προσομοίωση της φασματικής κατανομής των ακτίνων X για υψηλό δυναμικό 50 kV (χρησιμοποιώντας φίλτρο f₂ (πίνακας 3.3) και χωρίς τη χρήση φίλτρου).

3.2 Χωρική διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου μ-XRF

Η χωρική διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου μετρήθηκε με τη μέθοδο της γραμμικής σάρωσης μεταλλικού λεπτού σύρματος. Η αναλυτική μεθοδολογία περιγράφεται ως ακολούθως: Λεπτά μονοστοιαχιακά σύρματα ή κράματα με διάμετρο κατά προτίμηση αρκετά μικρότερη από 50 μm, την αναμενόμενη δηλαδή διάμετρο της δέσμης, τοποθετήθηκαν στο επίπεδο εστίασης του φακού και πραγματοποιήθηκαν γραμμικές σαρώσεις με βήμα 10 μm σε διεύθυνση κάθετη στη διεύθυνση της διεγείρουσας δέσμης. Σε κάθε θέση καταγράφηκαν οι εντάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής των στοιχείων που περιέχονται στο αναλυόμενο μεταλλικό σύρμα. Οι εντάσεις ακολουθούν μια γκαουσιανή μεταβολή με τη σχετική θέση του μεταλλικού σύρματος. Στο σχήμα 3.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των γραμμικών σαρώσεων διαφορετικών μεταλλικών συρμάτων τιτανίου, σιδήρου, χαλκού, μολυβδενίου, αργύρου και κασσιτέρου που πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη χρήση φίλτρου.



Σχήμα 3.11: Εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ όπως προκύπτουν από τη σάρωση λεπτών συρμάτων πάχους 25 μm με βήμα 10 μm χωρίς τη χρήση φίλτρου.

Στο σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η μετρηθείσα χωρική διακριτική ικανότητα σαν συνάρτηση της ενέργειας της ανιχνευόμενης ακτίνας Χ, όπως εξάγεται από την τιμή FWHM της γκαουσιανής κατανομής (πίνακας 3.4). Στο συγκεκριμένο σχήμα παρουσιάζονται δύο τιμές της χωρικής διακριτικής ικανότητας, με τη χρήση φιλτρου Νί και χωρίς κανένα φίλτρο.

Η μετρηθείσα χωρική διακριτική ικανότητα για τη γραμμή εκπομπής κάποιου στοιχείου αντιστοιχεί στην πραγματικότητα σε μια συνέλιξη της χωρικής διακριτικής ικανότητας συνολικά του ενεργειακού φάσματος με σχετική συνεισφορά της κάθε ενέργειας ανάλογα με την εγγύτητα που έχει με την αιχμή απορρόφησης του συγκεκριμένου στοιχείου.

Τα αποτελέσματα του σχήματος 3.12 μπορούν να ερμηνευτούν βάση της θεμελιώδους ιδιότητας ενός πολυτριχοειδούς φακού: όσο αυξάνει η ενέργεια της διαδιδόμενης ακτίνας X η συνθήκη ολικής εξωτερικής ανάκλασης ικανοποιείται κυρίως από τα εσωτερικά κανάλια του πολυτριχοειδούς φακού με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη εστίαση για αυτές τις ενέργειες. Επομένως όσο μεγαλώνει ο ατομικός αριθμός, τόσο μεγαλύτερες ενέργειες του φάσματος της λυχνίας συμμετέχουν στον ιονισμό του με αποτέλεσμα η χωρική διακριτική ικανότητα να παίρνει μικρότερες τιμές. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται όταν χρησιμοποιείται φίλτρο αφού στην περίπτωση αυτή οι μεγαλύτερες ενέργειες έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στον ιονισμό σε σχέση με την περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται φίλτρο.

Η απότομη αύξηση που παρατηρείται στα 25 keV, οφείλεται στο φαινόμενο "Halo" κατά το οποίο οι ακτίνες X με μεγάλες ενέργειες διαπερνούν το φακό χωρίς να ακολουθούν το μηχανισμό των εξωτερικά ολικών ανακλάσεων



Σχήμα 3.12: Η χωρική διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου για διαφορετικές ενέργειες χρησιμοποιώντας φίλτρο νικελίου (Ni) ή χωρίς φίλτρο στην έξοδο των ακτίνων Χ από την πηγή.

Η διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου όπως παράχθηκε από τη σχέση 1.37 του κεφαλαίου 1, για κάθε μετρήσιμη ενέργεια παρουσιάζεται στον πίνακα 3.4.

Ενέργεια (keV)	FWHM (µm)	Διάμετρος σύρματος (μm)	Χωρική διακριτική ικανότητα φασματόμετρου (um)
2.293	84.2	25	80.4 ± 5.2
2.984	86.4	25	82.8 ± 5.4
3.444	94.8	50	80.5 ± 5.2
4.51	96.9	50	83.0 ± 5.4
6.403	84.2	25	80.4 ± 5.2
8.047	79.5	50	61.9 ± 4.0
17.446	50.0	25	43.3 ± 2.8
22.162	36.7	25	26.8 ± 1.7
25.27	49.3	25	42.4 ± 2.7

Πίνακας 3.4: Η διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου όπως παράχθηκε από τη σχέση 1.37 του κεφαλαίου 1, για κάθε μετρήσιμη ενέργεια.
3.3 Στοιχειακή ευαισθησία του φασματόμετρου μ-XRF

Η στοιχειακή ευαισθησία ενός φασματόμετρου φθορισιμετρίας ακτίνων X (S_i) για ένα στοιχείο *i* και για συγκεκριμένη χαρακτηριστική του ακτίνα X (Ka, La, κλπ.) εκφράζει την ένταση των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X ανά μονάδα επιφανειακής πυκνότητας. Η ποσότητα S_i εκφράζεται σε (cps/µA)/(µg/cm²) και μπορεί να προσδιοριστεί από τον τύπο:

$$I_{i} = S_{i}\xi_{i} \frac{1 - exp(-\mu_{tot}(E_{0,i})\cdot\xi)}{\mu_{tot}(E_{0,i})}$$
(3.4)

Όπου:

Ι. : Ένταση ακτίνων Χ του *i* στοιχείου, εκφραζόμενη σε cps/μΑ.

*ξ*_i: Επιφανειακή πυκνότητα του μετρούμενου στοιχείου που εκφράζεται σε g/cm².

 $\frac{1-exp(-\mu_{tot}(E_{0,i})\cdot\xi)}{\mu_{tot}(E_{0,i})}$: ο παράγοντας αυτοαπρρόφησης.



Σχήμα 3.13: Η στοιχειακή ευαισθησία του φασματόμετρου για τις Κ και L χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής με τη χρήση ατμόσφαιρας ηλίου και σε ατμοσφαιρική πίεση.

Παρατηρούμε ότι η στοιχειακή ευαισθησία του συστήματος παρουσιάζει μέγιστη τιμή στην περιοχή των στοιχείων με ενδιάμεσο ατομικό αριθμό όπως τα κοβάλτιο, νικέλιο και χαλκός (Co, Ni, και Cu), ενώ μειώνεται για τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, λόγω της μειωμένης απόδοσης του πολυτριχοειδούς φακού στη μεταφορά της φασματικής κατανομής της λυχνίας με ενέργειες μεγαλύτερες των 15 keV αλλά και στη μειωμένη ενδογενή απόδοση του ανιχνευτή με την αύξηση της ενέργειας των καταγραφόμενων ακτίνων Χ.

Για να εξετάσουμε την ευαισθησία του συστήματος μετρήθηκαν πρότυποι λεπτοί στόχοι (Micromatter Co., USA) με τυπική επιφανειακή πυκνότητα 50 μg/cm² (± 5%). Οι στόχοι έχουν παρασκευαστεί με εξάχνωση και είναι τοποθετημένοι πάνω σε mylar πάχους 6.3 μm. Η ανομοιογένεια των υλικών μελετήθηκε με τη διαδικασία της σάρωσης σε επιφάνεια 1x1 mm² (με βήμα 0.25 mm). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 3.5 και 3.6.

Μια γραφική αναπαράσταση της στοιχειακής ευαισθησίας του φασματόμετρου σε σχέση με τις ενέργειες των ανιχνευόμενων ακτίνων Χ παρουσιάζεται στη γραφική παράσταση 3.13.

Λεπτοί	Κορυφή	Μεγάλη	Μικρή	Ολικό	Πάχος	Παρἁγοντας	Ευαισθησία
στόχοι		περιοχή	περιοχή	πάχος	στοιχείου	αυτό-	(cps/µA)/
		(10x10)mm ²	(1x1)mm ²	(µg/cm²)	(µg/cm²)	απορρόφησης	(µg/cm²)
		(cps/µA)	(cps/µA)				(x 10 ⁻³)
KC1	K-Ka	0.127 ± 1.5%	0.139 ± 1.7%	39.0	20.3	0.964	6.50 ± 0.19
KC1	Cl-Ka	0.045 ± 2.3%	0.046± 3.3%	39.0	18.7	0.973	2.48 ± 0.07
CaF2	Ca-Ka	0.189 ± 1.3%	0.190 ± 1.4%	44.4	22.64	0.985	8.50 ± 0.25
V	V-Ka	$0.662 \pm 2.1\%$	$0.651 \pm 1.2\%$	36.9	36.9	0.987	18.1 ± 0.5
Cr	Cr-Ka	0.894 ± 1.6%	0.876 ± 1.4%	39.0	39.0	0.987	23.2 ± 0.7
Fe	Fe-Ka	0.997 ± 1.4%	$0.987 \pm 1.2\%$	39.9	39.9	0.988	25.3 ± 0.7
Co	Co-Ka	1.094 ± 2.1%	$1.054 \pm 1.2\%$	39.4	39.4	0.989	28.1 ± 0.8
Ni	Ni-Ka	$1.089 \pm 1.7\%$	$1.068 \pm 1.1\%$	38.4	38.4	0.991	28.7 ± 0.8
CuSx	Cu-Ka	0.995 ± 1.3%	0.981 ± 1.3%	41.7	31.69		
GaP	Ga-Ka	0.262 ± 1.8%	0.256 ± 1.5%	17.9	12.3	0.997	21.3 ± 0.6
Ge	Ge-Ka	$0.805 \pm 1.7\%$	0.786 ± 1.4%	46.4	46.4	0.991	17.6 ± 0.5
Se	Se-Ka	0.597 ± 2.6%	$0.605 \pm 1.5\%$	51.9	51.9	0.992	11.6 ± 0.3
CsBr	Br-Ka	0.192 ±2.2%	0.183 ± 1.6%	48.6	18.5	0.992	10.5 ± 0.3
RbI	Rb-Ka	0.125 ±2.3%	$0.122 \pm 1.3\%$	44.1	17.7	0.995	7.08 ± 0.21
SrF2	Sr-Ka	$0.172 \pm 2.0\%$	0.169 ± 1.4%	41.6	29.0	0.996	5.94 ± 0.07
YF3	Υ-Κα	0.120 ± 1.5%	0.118 ± 1.8%	41.3	25.2	0.997	4.78 ± 0.08
MoO3	Mo-Ka	0.091 ± 1.7%	0.090 ± 1.4%	19.3	12.9	0.999	7.04 ± 0.21
Ag	Ag-La	0.101 ± 1.7%	0.059 ± 4.6%	42.8	42.8	0.957	2.46 ± 0.18
In	In-La	0.096 ± 2.4%	$0.092 \pm 1.6\%$	36.4	36.4	0.966	2.73 ± 0.08
Sn	Sn-La	0.096 ± 2.2%	0.091 ± 0.11%	36.8	36.8	0.967	2.70 ± 0.08
Sb	Sb-La	0.124 ± 2.7%	0.124 ± 1.9%	53.2	53.2	0.955	2.44 ± 0.07
W03	W-La	-	0.264 ± 1.4%	39.5	31.3	0.989	8.53 ± 0.26
Pt	Pt-La	-	0.249 ± 1.5%	36.4	36.4	0.989	7.06 ± 0.21
Au	Au-La	-	0.285 ± 1.5%	38.1	38.1	0.989	7.55 ± 0.23
Pb	Pb-La	-	0.242 ± 1.4%	40.5	40.5	0.989	6.07 ± 0.18

Πίνακας 3.5: Εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ (Ka, La) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις λεπτών μονοστοιχειακών στόχων.

Στοιχείο	Χαρακτηριστική	Επιφανειακή	Ένταση της
(ατομικός αριθμός)	γραμμή εκπομπής	πυκνότητα	χαρακτηριστικής
		(g/cm²)	γραμμής εκπομπής
			(cps/µA)
22	Ti-Ka	>1	42.0 ± 0.4
23	V- Ka	>1	53.6 ± 0.5
24	Cr-Ka	>1	65.0 ± 0.7
25	Mn- Ka	>1	59.6 ± 0.6
26	Fe-Ka	>1	92 ± 0.9
27	Со-Ка	>1	102 ± 1
28	Ni-Ka	>1	110 ± 1
29	Cu-Ka	>1	116 ± 1
30	Zn-Ka	>1	117 ± 1
39	Υ-Κα	0.0086	24.7 ± 0.2
40	Zr-Ka	>1	$10.1 \pm 0,1$
41	Nb-Ka	>1	34.4 ± 0.3
42	Μο-Κα	>1	29.7 ± 0.3
46	Pd-Ka	>1	1.14 ± 0.05
47	Ag-Ka	>1	1.62 ± 0.08
47	Ag-La	>1	1.77 ± 0.02
48	Cd-Ka	0.00926	1.38 ± 0.05
48	Cd- La	0.00926	1.11 ± 0.01
49	In-Ka	0.01807	0.33 ± 0.01
49	In-La	0.01807	2.29 ± 0.02
50	Sn-Ka	>1	0.58 ± 0.02
50	Sn-La	>1	2.71 ± 0.03
74	W-La	0.049	21.2 ± 0.2
78	Pt-La	0.00788	20.7 ± 0.8
79	Au-La	>1	18.6 ± 0.7
82	Pb-La	>1	6.6 ± 0.1
83	Bi-La	>1	17.9 ± 0.2

Πίνακας 3.6: Εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ (Ka, La) όπως προκύπτουν από τις αναλύσεις μονοστοιχειακών πρότυπων στόχων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Ανάπτυξη μεθοδολογιών για την ποσοτικοποίηση στην τεχνική μ-XRF

4.1 Εισαγωγή: Το πρόβλημα της ποσοτικής ανάλυσης στην τεχνική μ-XRF

Οι εξισώσεις Sherman όπως αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο 1 εκφράζουν τις μαθηματικές σχέσεις που συσχετίζουν τις εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ που εκπέμπονται από ένα πολυστοιχειακό δείγμα με τις αντίστοιχες περιεχόμενες συγκεντρώσεις. Αποτελούν ένα πεπλεγμένο σύστημα η εξισώσεων, όπου n είναι αριθμός των αντιστοίχων αγνώστων συγκεντρώσεων c_i , i = 1, ... n με άθροισμα ίσο με 100%. Η επίλυση του πεπλεγμένου συστήματος των εξισώσεων Sherman αναφέρεται σαν μεθοδολογία θεμελιωδών παραμέτρων (Fundamental Parameter Approach) και προϋποθέτει στην περίπτωση της μ-XRF ποσοτικής ανάλυσης ακριβή γνώση των ακόλουθων βασικών παραμέτρων: 1) την αναλυτική περιγραφή της έντασης I(E) της ενεργειακής κατανομής της εκπεμπόμενης ροής των ακτίνων Χ από την άνοδο της λυχνίας, 2) τις ενεργές διατομές $\sigma_i(E, E_k)$ παραγωγής χαρακτηριστικών ακτίνων Χ, όπου Ε είναι η ενέργεια της διεγείρουσας δέσμης και Ε_k ενέργεια της χαρακτηριστικής ακτίνας Χ του στοιχείου i, 3) τη διαπερατότητα T(E) του πολυτριχοειδούς φακού εστίασης των ακτίνων Χ σαν συνάρτηση της ενέργειας της διαδιδόμενης ενέργειας των ακτίνων Χ, 4) την ενδογενή απόδοση $\mathcal{E}_d(E)$ του ανιχνευτή ακτίνων Χ σαν συνάρτηση της ενέργειας της ανιχνευόμενης ενέργειας ακτίνων Χ. Κατάλληλα μαθηματικά μοντέλα και βάσεις δεδομένων έχουν προταθεί για όλες τις ανωτέρω βασικές παραμέτρους αλλά το βασικό πρόβλημα στην τεχνική μ-XRF παραμένει ο αναλυτικός προσδιορισμός της ενεργειακής συνάρτησης της διαπερατότητας T(E). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην τεχνική μ-XRF η δέσμη ακτίνων Χ αναλύει εν γένει μια μικροσκοπική επιφάνεια του αντικειμένου διαμέτρου της τάξεως 10-100 μm και βάθους πληροφορίας 0-50 μm. Η διερεύνηση της αντιπροσωπευτικότητας της σημειακής ανάλυσης σχετικά με την στοιχειακή σύσταση του εσωτερικού του αναλυόμενου αντικειμένου εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του αντικειμένου, την κατάσταση διατήρησης του και αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που πρέπει να αξιολογηθεί στη διαδικασία της ποσοτικοποίησης.

4.2 Πειραματικός προσδιορισμός της διαπερατότητας του πολύτριχοειδούς φακού εστίασης ακτίνων Χ

Η διαπερατότητα ενός πολύ-τριχοειδούς φακού ακτίνων Χ εξαρτάται από την ενέργεια των ακτίνων Χ και ορίζεται (όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 1.3) από το λόγο της έντασης των ακτίνων Χ που εισέρχονται στο φακό προς την αντίστοιχη ένταση των εξερχόμενων ακτίνων Χ. Διάφορες μεθοδολογίες έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας ενός φακού εστίασης ακτίνων Χ (PaO5, Ya05, Su06, Ho09, Ho10, Xi10, Wo11, Wr14). Μια άμεση μέθοδος προσδιορισμού της διαπερατότητας του φακού μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της μέτρησης του λόγου των εντάσεων των σκεδαζόμενων ενεργειακών φασμάτων της λυχνίας ακτίνων Χ με και χωρίς την παρουσία του φακού εστίασης μεταξύ της λυχνίας και του σκεδαστή. Ένας έμμεσος προσδιορισμός της διαπερατότητας ενός φακού εστίασης ακτίνων Χ μπορεί να επιτευχθεί μέσω της σχέσης 1.38 και του πειραματικού προσδιορισμού του παράγοντα κέρδους μέσω μετρήσεων με τη χρήση του φακού και χωρίς την παρουσία του. Η πειραματική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε (Kantarelou et.al. άρθρο υπό δημοσίευση X Ray Spectrometry) και προτείνεται στην παρούσα διατριβή διαθέτει το συγκριτικό πλεονέκτημα ότι ο προσδιορισμός της διαπερατότητας επιτυγχάνεται με την πειραματική διάταξη ως έχει, χωρίς να προϋποθέτει την απομάκρυνση του φακού εστίασης ακτίνων Χ για την πραγματοποίηση ξεχωριστών μετρήσεων.

4.2.1 Αναλυτική περιγραφή της διαπερατότητας του φακού εστίασης ακτίνων Χ

Η διαπερατότητα του φακού εστίασης ακτίνων Χ που χρησιμοποιείται στο φορητό φασματόμετρο μ-XRF εκφράστηκε με τη μορφή πολυωνύμου πέμπτου βαθμού πολλαπλασιαζόμενο με ένα εκθετικό όρο της μορφής:

$$(A_5 \cdot E^5 + A_4 \cdot E^4 + A_3 \cdot E^3 + A_2 \cdot E^2 + A_1 \cdot E + A_0) \cdot exp(-c \cdot E)$$
(4.1)

με τους αντίστοιχους συντελεστές να αποτελούν παραμέτρους που θα προσδιορισθούν από μια μη γραμμική διαδικασία προσαρμογής. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τη μέτρηση της έντασης της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (3-25 keV) που εκπέμπεται από έναν μεγάλο αριθμό λεπτών (με επιφανειακή πυκνότητα 40-45 μg/cm²) και στόχων απείρου πάχους. Στην εφαρμογή της μη γραμμικής διαδικασίας προσαρμογής τα πειραματικά δεδομένα των εντάσεων των διαφόρων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ συγκρίνονταν με αντίστοιχες θεωρητικές τιμές που προκύπτουν με εφαρμογή της σχέσης 1.57. Οι θεωρητικού υπολογισμοί χρησιμοποιούν το μοντέλο Ebel (Eb99) για την περιγραφή της έντασης της φασματικής κατανομής της λυχνίας ακτίνων Χ, τον παράγοντα *G* · *I*(*E*) να ως συνάρτηση των προσαρμοσμένων παραμέτρων και τη βιβλιοθήκη XrayLib (Sh11) για τον υπολογισμό των υπολοίπων παραγόντων της σχέσης 1.56.

Η μη γραμμική διαδικασία προσαρμογής με τη χρήση του λογισμικού πακέτου MINUIT προσδιόρισε τους συντελεστές της εμπειρικής σχέσης 4.1. Η εξάρτηση της διαπερατότητας του φακού από την ενέργεια των ακτίνων X απεικονίζεται στο σχήμα 4.1 κανονικοποιημένη στη μέγιστη τιμή της. Στις γραφικές παραστάσεις 4.2a και 4.2b παρουσιάζονται οι θεωρητικές μαζί με τις πειραματικές τιμές των εντάσεων λεπτών και παχέων πρότυπων στόχων. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό διαφορά των θεωρητικών από τις πειραματικές τιμές για όλους τους μετρημένους στόχους, παρατηρούμε ότι η απόκλισή τους είναι, για την πλειοψηφία των στόχων, μικρότερη από 10%.



Σχήμα 4.1: Διαπερατότητα του φακού εστίασης ακτίνων Χ σαν συνάρτηση της ενέργειας της μεταδιδόμευης ακτίνας Χ όπως προέκυψε από τη μη γραμμική διαδικασία ελαχίστων τετραγώνων. Η διαπερατότητα έχει κανονικοποιηθεί στην τιμή 7.7·10⁻⁷.



Σχήμα 4.2: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές των εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ για λεπτούς (a) και παχείς στόχους (β) αντιστοίχως.



Σχήμα 4.3: Η επί τοις εκατό τυπική απόκλιση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών για τους λεπτούς και τους παχείς στόχους που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία μη γραμμικής προσαρμογής.

4.2.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με εφαρμογή στην ποσοτική ανάλυση πρότυπων υάλων

Η αξιολόγηση της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας του φακού εστίασης ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με την ποσοτική ανάλυση δέκα (10) πρότυπων υάλων (National Institute of Standards and Technology (NIST), Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) και BREITLÄNDER), και μερικών πρότυπων μεταλλικών κραμάτων (χρυσών, αργυρών και χάλκινων) κάνοντας σύγκριση των προσδιορισμένων συγκεντρώσεων ($C_{i,measured}$) με τις τυπικές συγκεντρώσεις αναφοράς ($C_{i,nominal}$) μέσω του ακόλουθου παράγοντα:



Σχήμα 4.4: Ο λόγος K_i της μετρούμευης συγκέυτρωσης προς την πραγματική για διάφορα στοιχεία όπως μετρήθηκε από (a) πρότυπες υάλους και από (b) πρότυπα κράματα χαλκού (I,J,K,L), αργύρου (CNR91, CNR92, CNR152) και χρυσού (ABQAQ, ABSBL, ABLLI, ABKMF).

Ο λόγος (*K_i*) της μετρούμενης συγκέντρωσης προς την πραγματική για ένα δεδομένο στοιχείο εκφράζει την ακρίβεια στον προσδιορισμό της συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Οι λόγοι *K_i* για τα στοιχεία (χαρακτηριστικές ενέργειες) που περιέχονται από πρότυπες υάλους παρουσιάζονται στη γραφική

παράσταση 4.4, ενώ στη 4.5 παρουσιάζεται η μέση τιμή του λόγου *K_i* για κάθε ενέργεια όπως υπολογίστηκε συγκεντρωτικά από όλες τις πρότυπες υάλους.



Σχήμα 4.5: Η μέση τιμή και τυπική απόκλιση του λόγου K_i ως συνάρτηση της ενέργειας και του τύπου της χαρακτηριστικής ακτίνας X.

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία τάση προσαύξησης του λόγου K_i στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών που αντιστοιχούν σε ενέργειες μικρότερες των 2 keV (Na-Si). Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί αν συνυπολογίσουμε την ενίσχυση που μπορούν να προκαλέσουν στην παραγωγή των χαμηλο-ενεργειακών φωτονίων τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται από τον ιονισμό των στοιχείων της υάλου (που αποτελείται κυρίως από οξυγόνο με ποσοστό που φτάνει το 50%, αλουμίνιο και πυρίτιο) (Ka06, Ma04, Sok11). Ένας επιπλέον λόγος που ο όρος K_i είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα σε αυτή την ενεργειακή περιοχή μπορεί να είναι το ότι η περιγραφή της διαπερατότητας του φακού δεν είναι αρκετά ακριβής στην ενεργειακή περιοχή κάτω των 3 keV που αποτελεί το μέρος του φάσματος που συνεισφέρει (κυρίως) στην παραγωγή φθορισμού αυτών των στοιχείων.

Στην περίπτωση των μεταλλικών κραμάτων οι διαφορές των υπολογισμένων συγκεντρώσεων από αυτές των πρότυπων είναι μικρότερες του 4%. Στην περίπτωση των κραμάτων χαλκού οι διαφορές στα ιχνοστοιχεία μπορεί να φτάνουν στο 35%. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στο ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων είναι κοντά στα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια του φασματόμετρου ή/και στην αλληλοεπικάλυψη των κορυφών των αντίστοιχων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ στο φάσμα. Η βελτιωμένη ακρίβεια που παρουσιάζεται στον υπολογισμό των κύριων στοιχείων των μεταλλικών κραμάτων οφείλεται στη χρήση των φίλτρων (πίνακας 3.3).

4.3 Μεθοδολογία ποσοτικής ανάλυσης ανομοιογενών υλικών στη μικροκλίμακα

4.3.1 Μεταλλικά κράματα

Για την ανάπτυξη της πειραματικής μεθοδολογίας για την ανάλυση μεταλλικών κραμάτων με την τεχνική μ-XRF χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα κράματα χαλκού, αργύρου και χρυσού που κατασκευάστηκαν έτσι ώστε η σύσταση τους να είναι παρόμοια με εκείνη των αρχαίων κραμάτων. Για τα κράματα του χαλκού χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη σειρά BCR-691 (In01) που κατασκευάστηκε για εφαρμογή σε διάφορες αρχαιομετρικές μελέτες. Τα συγκεκριμένα κράματα παρουσιάζουν, ανάλογα με το ποσοστό του περιεχόμενου μολύβδου, ανομοιογένειά που οφείλεται στο γεγονός ότι ο χαλκός και ο μόλυβδος έχουν διαφορετικό σημείο τήξης. Ο μόλυβδος είναι ακόμα σε υγρή κατάσταση όταν ο χαλκός αρχίζει να στερεοποιείται με αποτέλεσμα να δημιουργεί συσσωρεύσεις μέσα στο υλικό παρασύροντας στο εσωτερικό του και άλλα στοιχεία όπως το αρσενικό, ο ψευδάργυρος, το θείο και το μαγγάνιο (In04, In06). Η συσσώρευση αυτή του μολύβδου δεν περιορίζεται στη μικρομετρική κλίμακα οπότε η ανάλυση μιας περιοχή με διάμετρο 5 mm είναι αρκετή για να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική του δείγματος. Όλα τα πρότυπα κράματα της σειράς BCR-691 αναλύθηκαν από διαφορετικά εργαστήρια οπότε οι τυπικές συγκεντρώσεις τους (πίνακας 4.1) αντιστοιχούν στη μέση τιμή των μετρήσεων των επιμέρους εργαστηρίων.

Πιστοποιημένες συγκεντρώσεις (%) κ.β.						
Δείγμα	BCR-A	BCR-B	BCR-C	BCR-D	BCR-E	
Στοιχείο						
As	0.194 ± 0.010	0.099 ± 0.010	4.60 ± 0.27	0.285 ± 0.022	0.194 ± 0.020	
Pb	7.9 ± 0.7	0.39 ± 0.03	0.175 ± 0.014	9.2 ± 1.7	0.204 ± 0.018	
Sn	7.16 ± 0.21	2.06 ± 0.07	0.202 ± 0.029	10.1 ± 0.8	7.0 ± 0.6	
Zn	6.02 ± 0.22	14.8 ± 0.5	0.055 ± 0.005	0.148 ± 0.024	0.157 ± 0.025	

Πίνακας 4.1 : Οι πιστοποιημένες συγκεντρώσεις μαζί με τα σφάλματα που προέκυψαν λόγω ανομοιογένειας του υλικού αλλά και των εργαστηρίων/μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα κράματα του αργύρου που χρησιμοποιήθηκαν, κατασκευάστηκαν από το Institute of Nanostructured Materials, CNR, Research Area of Rome, Italy, στα πλαίσια του προγράμματος PROMET. Σύμφωνα με την αναφορά που στάλθηκε από το ινστιτούτο της Ιταλίας, για την προετοιμασία τους χρησιμοποιήθηκε ως αρχική ύλη καθαρός χαλκός, άργυρος και μόλυβδος σε μορφή σκόνης. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε ένα χωνευτήριο από γραφίτη και έλιωσαν μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο. Τα πρότυπα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο της μικροανάλυσης ακτίνων X με ηλεκτρονική σάρωση (SEM-EDS). Η τεχνική της οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων έδειξε ότι στα κράματα έχουν δημιουργηθεί μικρές συσσωρεύσεις χαλκού δεδομένου ότι το στοιχείο αυτό δεν διαλύεται πλήρως μέσα στον άργυρο. Πιο συγκεκριμένα έχει διαπιστωθεί ότι η διαλυτότητα του χαλκού στον άργυρο είναι 8-10% σε θερμοκρασία 780°C με αποτέλεσμα τα δύο αυτά μέταλλα να διαχωρίζονται σχηματίζοντας δενδρικές δομές. Οι πιστοποιημένες στοιχειακές συγκεντρώσεις των κραμάτων αργύρου παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2.

πιστοποτημένες συγκεντρώσεις (%) κ.β.							
Δείγμα	CNR-91	CNR-92	CNR-141	CNR-152			
Στοιχείο							
Ag	97 ± 1	92 ± 1	92.5 ± 1	96.5 ± 1			
Cu	1.5 ± 0.1	6.5 ± 0.3	7.5 ± 0.4	3.5 ± 0.1			
Pb	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	-	-			

Πιστοποιημένες συγκεντρώσεις (%) κ.β

Τα κράματα του χρυσού, προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fischer-Helmut (<u>www.fischer-technology.com</u>), αναπτύχθηκαν ως πρότυπα δείγματα για εφαρμογή στη μικρο-φθορισιμετρία ακτίνων Χ (Rö04). Οι στοιχειακές συγκεντρώσεις των κραμάτων χρυσού παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3.

Πιστοποιημένες συγκεντρώσεις (%) κ.β.						
ABKMF	ABLLI	ABSBL	ABQAQ			
58.58 ± 0.90	74.96 ± 1.11	89.99 ± 1.35	95.04 ± 1.42			
29.37 ± 0.43	5.04 ± 0.15	5.04 ± 0.15	2.46 ± 0.15			
12.05 ± 0.18	20.0 ± 0.3	4.97 ± 0.15	2.50 ± 0.15			
	Πιστοποιημ ABKMF 58.58 ± 0.90 29.37 ± 0.43 12.05 ± 0.18	Пістопоіпріє́чеς συγκεντρ ABKMF ABLLI 58.58 ± 0.90 74.96 ± 1.11 29.37 ± 0.43 5.04 ± 0.15 12.05 ± 0.18 20.0 ± 0.3	Πιστοποιημένες συγκεντρώσεις (%) κ.β. ABKMF ABLLI ABSBL 58.58 ± 0.90 74.96 ± 1.11 89.99 ± 1.35 29.37 ± 0.43 5.04 ± 0.15 5.04 ± 0.15 12.05 ± 0.18 20.0 ± 0.3 4.97 ± 0.15			

Πίνακας 4.3: Πιστοποιημένες στοιχειακές συγκεντρώσεις των κραμάτων χρυσού.

Πίνακας 4.2: Πιστοποιημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχονται στα αργυρά κράματα.

4.3.2 Προσδιορισμός της βέλτιστης επιφάνειας σάρωσης στην ανάλυση μ-XRF

Η ομοιογένεια του υλικού στη μικρο-κλίμακα δεν είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται μόνο από τη φύση του υλικού αλλά εξαρτάται και από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την ανάλυση και από το σκοπό της ανάλυσης (KeOO, Pa93). Ο Danzer (Da84) αναφέρει ότι ένα υλικό φαίνεται ομοιογενές, από τη σκοπιά μιας τεχνικής, όταν το ολικό σφάλμα της μέτρησης (s_{total}^2) δεν είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το σφάλμα που υπάρχει στη μέτρηση λόγω της μεθόδου που χρησιμοποιούμε (s_{method}^2). Σύμφωνα πάντα με τον Kempenaers (KeO1, KemO1, KeO2, KeO3) το ολικό σφάλμα της μέτρησης μπορεί να εκφραστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$s_{total}^2 = s_{method}^2 \cdot e^{k \cdot m} \tag{4.2}$$

Όπου k είναι μια σταθερά που εξαρτάται από το υλικό ενώ m είναι η αναλυόμενη μάζα. Αναπτύσσοντας το εκθετικό κομμάτι της σχέσης 4.2 σε σειρά και αγνοώντας τους μεγαλύτερους όρους των k και m, καταλήγουμε στη μορφή:

$$s_{total}^2 = s_{method}^2 \cdot (1 + k \cdot m) = s_{method}^2 + s_{material}^2$$
(4.3)

Ο δεύτερος όρος αναφέρεται στην ανομοιογένεια του υλικού. Ο Kempenaers συμπεραίνει ότι το σφάλμα λόγω της ανομοιογένειας του υλικού μειώνεται καθώς αυξάνει η αναλυόμενη μάζα. Όταν η προς ανάλυση μάζα υπερβεί κάποια τιμή (κρίσιμη) *m_{crit}* τότε το σφάλμα παραμένει σταθερό και σχεδόν ίσο με το σφάλμα της μεθόδου. Αυτή η τιμή της μάζας μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι η ελάχιστη μάζα πάνω από την οποία το υλικό είναι ομοιογενές για τη συγκεκριμένη τεχνική.

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης επιφάνειας ανάλυσης του μεταλλικού κράματος, πραγματοποιήθηκαν δύο σαρώσεις (0.5×0.5 mm² και 5×5 mm² αντιστοίχως) στην επιφάνεια των προτύπων μεταλλικών κραμάτων. Στην περίπτωση του κράματος BCR-D πραγματοποιήθηκαν πιο συστηματικές σαρώσεις σε επιφάνειες με διαστάσεις από 0.14×0.14 mm² μέχρι και 5×5 mm². Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται απλοποιημένα διαφορετικές διαδικασίες σάρωσης. Οι τυπικές αποκλίσεις από τη μέση τιμή των εντάσεων των διαφόρων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των διαφόρων

σαρώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4. Από τα αποτελέσματα αυτά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα χρυσά κράματα είναι ομοιογενή αφού οι διάφορες εντάσεις των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των περιεχόμενων στοιχείων παρουσιάζουν τυπική απόκλιση από τη μέση τιμή μικρότερη από 5%.



Σχήμα 4.6: Σε κάθε περίπτωση διαλέγουμε το μέγεθος της επιφάνειας που θέλουμε να σαρώσουμε και το βήμα της σάρωσης. Το βήμα μπορεί να είναι τέτοιο ώστε να μην υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των σημείων της σάρωσης περιπτώσεις (a) και (b) ή το βήμα της σάρωσης είναι μικρότερο από τη διάμετρο της δέσμης των ακτίνων X με αποτέλεσμα την αλληλοεπικάλυψη των σημείων ανάλυσης, περιπτώσεις (c) και (d).

Σάρωση	Βήμα (mm)	Περιοχή (mm²)	# σημείων	Τυπική εντάσεω	απόκλια ον των αν	ση τις μα νιχνευόμ	έσης τιμ ενων στο	ής των ιχείων
	C	NR-92		CuKa	AgKa	AgLa		PbLa
1	0.1	$0.5 \ge 0.5$	36	27	3	6		23
2	0.1	$0.5 \ge 0.5$	36	33	3	6		30
3	1	5 x 5	36	29	2	5		24
				5	0.7	1.1		2.3
	Gold Re	eference Alloy		CuKa	AgKa	AuM	AuLa	
1	0.1	$0.5 \ge 0.5$	30	1	4	3	0.7	
2	0.1	$0.5 \ge 0.5$	30	1	5	4	0.5	
3	1	5 x 5	36	1	4	3	0.5	
				0.2	1	1	0.3	
	BC	R-D-691		CuKa	ZnKa	SnKa	SnLa	PbLβ
1	0.02	0.14 x 0.14	64	6	13	7	14	68
2	0.02	0.14 x 0.14	64	7	6	20	18	30
3	0.02	0.24 x 0.24	156	6	8	15	16	59
4	0.02	0.32 x 0.32	289	6	12	20	19	62
5	0.05	$0.5 \ge 0.5$	110	6	9	21	22	69
6	0.08	0.8 x 0.8	121	8	18	22	22	75
7	0.1	1 x 1	110	7	14	12	13	60
8	0.2	3 x 3	225	10	19	15	16	75
9	0.25	5 x 5	441	10	22	20	20	70
10	1.0	5 x 5	36	9	18	22	21	63
				4.2	5	5	4	31



Πιο συγκεκριμένα, η Cu-Ka και Au-La παρουσιάζουν εν γένει διακύμανση 1%, ενώ η Au-M και Ag-Ka παρουσιάζουν μια διακύμανση μικρότερη του 4-5% που οφείλεται κυρίως στη μικρή στατιστική καταγραφής. Στα κράματα του αργύρου

παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις, μέχρι και 30%, στις εντάσεις των γραμμών εκπομπής Cu-Ka και Pb-La.

Στα κράματα χαλκού οι μεγαλύτερες διακυμάνσεις αφορούν τις χαρακτηριστικές ακτίνες Χ του μολύβδου. Σε αυτή την περίπτωση αναλύθηκε η Lβ χαρακτηριστική του μολύβδου αφού στην περίπτωση της La χαρακτηριστικής του μολύβδου (Pb-La) υπάρχει επικάλυψη με τη χαρακτηριστική Ka του αρσενικού (As-Ka). Τα αποτελέσματα των σαρώσεων του πίνακα 4.4 καταδεικνύουν ότι οι μέσες τιμές των εντάσεων των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X από ένα στατιστικά σημαντικό πλήθος σημειακών αναλύσεων (>30) εκφράζουν, σε πολύ καλή προσέγγιση (με αβεβαιότητα μικρότερη από 5%), τις μέσες συγκεντρώσεις των περιεχόμενων στοιχείων στο αντίστοιχο μεταλλικό κράμα. Εξαίρεση αποτελεί το κράμα του χαλκού στο οποίο η τυπική απόκλιση της χαρακτηριστικής του μολύβδου Lβ (Pb-Lβ) παραμένει υψηλή ανεξάρτητα από το μέγεθος της περιοχής και του βήματος της σάρωσης.

4.3.3 Εφαρμογή της μορφοκλασματικής γεωμετρίας (fractal geometry – lacunarity analysis) στο πρόβλημα της ανομοιογενούς κατανομής στοιχείων στην επιφάνεια του μεταλλικού κράματος

Ένας διαφορετικός τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος της εύρεσης της αντιπροσωπευτικής επιφάνειας του δείγματος είναι η εφαρμογή της μορφοκλασματικής γεωμετρίας στα μ-XRF δεδομένα που προέρχονται από επιφανειακές σαρώσεις. Σύμφωνα με τον Mandelbrot, η γεωμετρία που υπάρχει σε μια φυσική διαδικασία πολλές φορές μπορεί να χαρακτηριστεί από την ύπαρξη μιας μορφοκλασματικής (φρακταλικής) διάστασης η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα μέτρο της ιδιαιτερότητάς/ανομοιογένειάς (Irregularity) του (Ma83). Ο ίδιος, το 1983, παρουσίασε την έννοια του μορφοκλασματικού κενού (lacunarity) για να περιγράψει φρακταλικές δομές που έχουν ίδιες διαστάσεις αλλά διαφορετική υφή. Γενικά με την έννοια lacunarity μπορούμε να μετρήσουμε την αμεταβλητότητα ενός αντικειμένου. Ένα αντικείμενο θεωρείται αμετάβλητο όταν τα διάφορα τμήματά του είναι ίδια/όμοια. Η lacunarity σχετίζεται με την κατανομή κενών περιοχών σε ένα αντικείμενο. Όταν ένα αντικείμενο είναι ομοιογενές τότε έχει χαμηλή lacunarity γιατί τα κενά που υπάρχουν, έχουν το ίδιο μέγεθος σε όλο τον χώρο που καταλαμβάνει το αντικείμενο, σε αντίθεση με τα ανομοιογενή αντικείμενα στα οποία τα κενά έχουν διάφορα σχήματα. Βέβαια υπάρχει πάντα η περίπτωση ένα αντικείμενο να είναι ομοιογενές σε κάποια κλίμακα και ενώ σε μεγαλύτερη κλίμακα να είναι

75

ανομοιογενές και αντιστρόφως. Έτσι η lacunarity εξαρτάται από την κλίμακα εξέτασης του δείγματος. Ένας τρόπος ορισμού της έννοιας της lacunarity που έχει εφαρμογή σε ένα τυχαίο ή σε ένα ντετερμινιστικό φρακταλικό σετ είναι η διακύμανση/διαφοροποίηση στην κατανομής της μάζας.

Διάφοροι τρόποι έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής της μάζας (Ma83, Al91, Pl96). Το 1991 προτάθηκε από τους C. Allain και M. Cloitre o αλγόριθμος «gliding box». Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το σετ των μετρήσεων τοποθετείτε κάτω από ένα πλέγμα με δυο διαστάσεις, μετά θεωρούμε ότι ένα «κουτί» με ακτίνα r το οποίο διατρέχει το πλέγμα με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να περιέχεται πάντα στο εσωτερικό του πλέγματος. Όταν το σετ των μετρήσεων είναι πεπερασμένο, τότε όλο το πλέγμα έχει κάποια συγκεκριμένη διάσταση έστω L. Εάν θεωρήσουμε ότι n(M, r) είναι ο αριθμός των «κουτιών» (gliding boxes) με ακτίνα r και μάζα M τότε η πιθανότητα ένα κουτί να περιέχει μάζα M προσδιορίζεται από την συνάρτηση: Q(M,r)= n(M,r)/N όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των κιβωτίων. Για ένα κανονικό πλέγμα, δηλαδή για ένα πλέγμα όπου η μάζα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη η πιθανότητα Q(M,r) παίρνει τη μορφή της συνάρτησης Dirac. Εάν οι μετρήσεις παρουσιάζουν ομοιότητες, δηλαδή εάν εξετάζουμε ένα σύνολο δεδομένων στο οποίο υπάρχει αυτό-ομοιότητα (self-similarity), τότε η πιθανότητα Q(M,r)εξαρτάται από το μέγεθος του «κουτιού» r αλλά και από το μέγεθος του πλέγματος L. Ορίζουμε την lacunarity Λ σαν το λόγο της τετραγωνικής απόκλισης της μάζας Μως προς τη μέση τιμή της. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι ο λόγος r/L είναι πολύ μικρότερος της μονάδας, δηλαδή το πλήθος των μετρήσεων είναι αρκετά μεγάλο. Μια φυσική ερμηνεία της lacunarity είναι ότι εκφράζει την κατανομή της μάζας M. Η θεωρία της lacunarity μπορεί να εφαρμοστεί πάνω στα δεδομένα που παίρνουμε από τις μ-XRF σαρώσεις των επιφανειών με δεδομένο βέβαια ότι οι σαρώσεις αυτές θα συμπεριλαμβάνουν ένα σημαντικό αριθμό μετρήσεων. Στην περίπτωση αυτή, υπάρχει μια άμεση αντιστοίχιση της έντασης της χαρακτηριστικής ακτίνας Χ στοιχείου με τη μάζα του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης όπως εκφράζεται αναλυτικά από τις εξισώσεις Sherman.

Για αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το μ-XRF φασματόμετρο της Διεθνούς Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ). Οι συνθήκες μέτρησης ορίστηκαν στα 45 kV και 30 mA, η επιφάνεια σάρωσης 5x5 mm² με βήμα 50 μm. Ο αριθμός των γεγονότων που αντιστοιχεί στις διάφορες ανιχνευόμενες χαρακτηριστικές ακτίνες X για κάθε σημείο της σάρωσης καταγράφηκε σε ένα πίνακα excel. Με τη χρήση εντολών macro αναπτύχθηκε στη συνέχεια η έννοια της lacunarity.

Κράμα χρυσού ΑΒΚΜΓ						
Μέγεθος κιβωτίου	# μετρήσεων	Μἑση τιμή Au-La	Τυπική απόκλιση	STD·100/ Mean Λ		
. 1	3600	19276	132.6	0.688		
2	900	19276	69.9	0.363		
3	400	19276	48.3	0.250		
4	225	19276	35.8	0.186		
5	144	19276	31.2	0.162		
6	100	19276	28.7	0.149		
7	64	19273	23.3	0.121		
8	49	19273	20.8	0.108		
9	36	19272	20.3	0.105		
10	36	19276	18.1	0.094		
11	25	19272	19.1	0.099		
12	25	19276	17.0	0.088		
13	16	19271	13.9	0.072		
14	16	19273	16.0	0.083		
15	16	19276	13.9	0.072		
16	9	19269	12.6	0.065		
17	9	19270	14.8	0.077		
18	9	19272	16.6	0.086		
19	9	19274	16.1	0.084		
20	9	19276	14.7	0.076		
21	4	19269	11.1	0.058		
22	4	19269	10.2	0.053		
23	4	19269	11.6	0.060		
24	4	19269	11.4	0.059		
25	4	19270	11.9	0.062		
26	4	19271	12.0	0.062		
27	4	19272	13.8	0.071		
28	4	19273	14.2	0.074		
29	4	19274	14.6	0.076		
30	4	19276	13.8	0.072		

Πίνακας 4.5: Μεταβολή του μορφοκλασματικού κενού Λ για τη χαρακτηριστική Au-La όπως
προκύπτει από τη μ-XRF σάρωση του πρότυπου κράματος χρυσού ABKMF σε μια επιφάνεια
5x5 mm ² με βήμα 50 μm.

Πιο συγκεκριμένα, για κάθε σάρωση με μέγεθος LxL δημιουργήθηκαν «κιβώτια» με μεγέθη από 1 (δηλαδή επιφάνεια ίση με το μέγεθος της δέσμης) έως L/2. Τα κιβώτια αυτά σαρώνουν με τυχαίο τρόπο την επιφάνεια ώστε να την καλύπτουν με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς. Για κάθε μέγεθος «κιβωτίου» υπολογίστηκαν ο αριθμός των «κιβωτίων» που εμπεριέχονται στην περιοχή της σάρωσης, η μέση τιμή του αριθμού των γεγονότων που αντιστοιχούν σε κάθε «κιβώτιο» καθώς και η τετραγωνική απόκλιση.

Η μ-XRF σάρωσης του χρυσού πρότυπου κράματος ABKMF έγινε σε μια επιφάνεια 60x60 θέσεων (με βήμα 50 μm), οπότε το μέγεθος των «κιβωτίων» που

μπορεί να δημιουργηθούν παίρνει τιμές από 1 έως 30. Η τιμή 1 αντιστοιχεί σε μια θέση μέτρησης, η τιμή 2 αντιστοιχεί σε ένα «κιβώτιο» με διαστάσεις 2x2 απλών μετρήσεων κ.ο.κ.. Η μέση τιμή της έντασης κάποιας ανιχνευόμενης χαρακτηριστικής ακτίνας X και η τυπική απόκλιση υπολογίζονται για κάθε μέγεθος κιβωτίου. Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού του μορφοκλασματικού κενού (Λ) για τη χαρακτηριστική Au-La κατά τη μ-XRF σάρωση του χρυσού πρότυπου κράματος ABKMF.

Στις περιπτώσεις που ο αριθμός των μετρήσεων είναι παρόμοιος μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέσες τιμές, οπότε ο πίνακας 4.5 μπορεί να απλοποιηθεί καταλλήλως όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.6 αναφέροντας και την επιφάνεια που αντιστοιχεί σε κάθε μέγεθος «κιβωτίου».

Μέγεθος «κιβωτίου»	Μέση τιμή Au-La	Τυπική απόκλιση	Περιοχή mm²	Λ
1	19276	132.6	0.0025	0.688
2	19276	69.9	0.0100	0.363
3	19276	48.3	0.0225	0.250
4	19276	35.8	0.0400	0.186
5	19276	31.2	0.0625	0.162
6	19276	28.7	0.0900	0.149
7	19273	23.3	0.1225	0.121
8	19273	20.8	0.1600	0.108
9,5	19274	19.2	0.2256	0.100
11,5	19274	18.0	0.3306	0.094
14	19273	14.6	0.4900	0.076
18	19272	15.0	0.8100	0.078
25,5	19271	12.5	1.6256	0.065

Κράμα χρυσού ΑΒΚΜΓ

Πίνακας 4.6: Συνεπτυγμένη εκδοχή του πίνακα 4.5. Μεταβολή του μορφοκλασματικού κενού Λ για τη χαρακτηριστική Au-La όπως προκύπτει από τη μ-XRF σάρωση του πρότυπου κράματος χρυσού ABKMF σε μια επιφάνεια 5x5 mm² με βήμα 50 μm. Στο πίνακα αναφέρεται και η επιφάνεια σε mm² που αντιστοιχεί σε κάθε μέγεθος κιβωτίου.

Οι παραπάνω μετρήσεις μαζί με τις αντίστοιχες για τις χαρακτηριστικές γραμμές Cu-Ka και Ag-Ka παρουσιάζονται στη γραφική παράσταση 4.7. Η μεγάλη απόκλιση που παρατηρείται στη χαρακτηριστική του αργύρου οφείλεται στη μικρή στατιστική της χαρακτηριστικής Ag-Ka. Αντίστοιχη διαδικασία πραγματοποιήθηκε και σε άλλο πρότυπο κράμα χρυσού (ABLLI) και τα αποτελέσματα της σάρωσης παρουσιάζονται στο σχήμα 4.8. Παρατηρούμε ότι και τα δύο κράματα του χρυσού είναι ομοιογενή σε ένα επίπεδο μικρότερο του 1% ακόμη και στην περίπτωση της σημειακής ανάλυσης, στο επίπεδο των 50 μm.



Σχήμα 4.7: Η μείωση του μορφοκλασματικού κευού (Λ) σε συνάρτηση με την περιοχή ανάλυσης για τις χαρακτηριστικές Au-La, Ag-Ka και Cu-Ka όπως προκύπτουν από τη μ-XRF σάρωση των πρότυπων κραμάτων χρυσών ABKMF (a) και ABLLI (β) σε μια επιφάνεια 5x5 mm² με βήμα 50 μm.



Σχήμα 4.8: Η μείωση του μορφοκλασματικού κενού (Λ) σε συνάρτηση με την περιοχή ανάλυσης για τις χαρακτηριστικές Pb-La, Ag-Ka και Cu-Ka όπως προκύπτουν από τη μ-XRF ανάλυση του κράματος αργύρου cnr92, σε μια επιφάνεια 5x5 mm² με βήμα 50 μm.





Σχήμα 4.9: Η μείωση του μορφοκλασματικού κευού (Λ) σε συνάρτηση με την περιοχή ανάλυσης για τις χαρακτηριστικές Cu-Ka, Sn-Ka, Pb-Lβ και Zn-Ka όπως προκύπτει από τη μ-XRF ανάλυση των κραμάτων χαλκού, BCR-A (a), BCR-D (b) και BCR-E (c) σε μια επιφάνεια 5x5 mm² με βήμα 50 μm.

Η ίδια διαδικασία υπολογισμού του μορφοκλασματικού κενού (Λ) πραγματοποιήθηκε και με τα κράματα του αργύρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.8 από όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι είναι απαραίτητο να μελετηθεί μια επιφάνεια τουλάχιστον 0.8 mm² ώστε να παραχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα σε ένα επίπεδο τουλάχιστον 2%.

Στα κράματα χαλκού η διακύμανση είναι ακόμα μεγαλύτερη λόγω της ανομοιογένειας που παρουσιάζει ειδικότερα ο μόλυβδος. Στις γραφικές παραστάσεις 4.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σαρώσεων των πρότυπων κραμάτων χαλκού BCR-A, BCR-D και BCR-E. Το μορφοκλασματικό κενό στην περίπτωση των κραμάτων χαλκού φτάνει το 100% για το μόλυβδο και σε κάθε περίπτωση παρατηρούμε ότι δεν μπορούμε να επιτύχουμε καλύτερη διακύμανση από 10% στην τιμή του μολύβδου ακόμη και αν αναλύσουμε μια επιφάνεια ίση με 1.6 mm².

Συμπερασματικά, από τις παραπάνω μελέτες είναι φανερό ότι η ανομοιογένεια των υλικών μπορεί να αξιολογηθεί με τη διαδικασία της επιφανειακής σάρωσης. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι για τη μελέτη διαφόρων υλικών με τη μικροφθορισιμετρία των ακτίνων Χ είναι απαραίτητη μια προκαταρκτική μελέτη για την εύρεση της ελάχιστης επιφάνειας σάρωσης που θα αντιπροσωπεύει τη μέση στοιχειακή σύσταση του συγκεκριμένου υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Ανάπτυξη Αναλυτικών Εφαρμογών της τεχνικής μ-XRF στο πεδίο της πολιτιστικής κληρονομιάς

5.1 Εισαγωγή - Μεταλλικά κράματα με αρχαιολογικό/ιστορικό ενδιαφέρον

Η χημική ανάλυση μεταλλικών αντικειμένων με τη μέθοδο της φθορισιμετρίας των ακτίνων X αποτελεί μια κλασσική εφαρμογή της τεχνικής που στην περίπτωση βιομηχανικών κραμάτων μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα στο επίπεδο του 0.1% κ.β.. Στην περίπτωση της ανάλυσης αρχαιολογικών/ιστορικών μεταλλικών κραμάτων τα δεδομένα είναι διαφορετικά: Κατά αρχήν αυτά τα μεταλλικά κράματα παρουσιάζουν έντονη ανομοιογένεια σε τρεις διαστάσεις και στις περισσότερες περιπτώσεις η επιφάνεια τους καλύπτεται από επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης. Ένας ακόμα παράγοντας δυσκολίας είναι η απουσία κατάλληλων μεταλλικών κραμάτων αναφοράς που προσιδιάζουν τη χημική σύνθεση αρχαιολογικών/ιστορικών κραμάτων ώστε να χρησιμοποιηθούν για μια αξιόπιστη βαθμονόμηση της τεχνικής. Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκαν αναλυτικές μεθοδολογίες της τεχνικής της μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων X με σκοπό:

- Το χαρακτηρισμό των διαμορφωμένων προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια αρχαιολογικών/ιστορικών κραμάτων.
- 2. Τον προσδιορισμό της σύστασης των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.
- Την κατανόηση των τρόπων κατασκευής και τη διερεύνηση της προέλευσης των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Επιτόπιες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του προγράμματος PROMET (PROtection of METals). Το πρόγραμμα, αφορούσε την παρακολούθηση και την προστασία αρχαίων/ιστορικών μεταλλικών συλλογών που ανήκουν σε Μεσογειακές χώρες. Ο σκοπός του προγράμματος ήταν η δημιουργία μια στρατηγικής, σε διεθνές επίπεδο, για την προστασία μουσειακών αντικειμένων ή πανοπλιών, που βρίσκονται σε εξωτερικούς χώρους ή εκτίθενται/αποθηκεύονται σε κτίρια χωρίς ελεγχόμενο περιβάλλον. Το έργο της ομάδας του «Δημόκριτου» αφορούσε την ανάπτυξη, τη βαθμονόμηση και την εφαρμογή ενός φορητού φασματόμετρου μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ σε μεταλλικά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Μεταξύ των στόχων του έργου

ήταν η αξιολόγηση της εφαρμογής της τεχνικής (μXRF) στον προσδιορισμό των προϊόντων διάβρωσης που διαμορφώνονται στην επιφάνεια των μετάλλων και την αποσαφήνιση των τεχνικών φινιρίσματος. Για το σκοπό αυτό παράχθηκαν, από συνεργάτες του έργου, τεχνητά διαβρωμένα δοκίμια χαλκού και αργύρου που προσομοιάζουν τη σύσταση και τη διάβρωση των αρχαίων μετάλλων. Τα κράματα είχαν ήδη μελετηθεί με τις τεχνικές SEM-EDX και XRD οπότε έγινε σύγκριση με τα αποτελέσματα που παράχθηκαν με τη μXRF τεχνική.

Ο τελικός στόχος ήταν η εδραίωση της τεχνικής της μικρο-φθορισιμετρίας των ακτίνων X ως ένα σημαντικό αναλυτικό εργαλείο που παρέχει σημαντική υποστήριξη στη συντήρηση και διατήρηση των ιστορικών/αρχαίων μεταλλικών αντικειμένων.

Στη διάρκεια του προγράμματος η ομάδα του Δημόκριτου είχε την ευκαιρία να συμμετάσχει σε πέντε καμπάνιες για επιτόπιες αναλύσεις με τα δύο φορητά φασματόμετρα (milli και micro). Πραγματοποιήθηκαν δύο επισκέψεις στην αρχαία Μεσσήνη (Σεπτέμβριος του 2005 και 2006), μία στη Μάλτα (Οκτώβριος του 2006), στη Συρία (Οκτώβριος 2007) και στην Ιορδανία (Νοέμβριος 2007). Σε αυτές τις επισκέψεις μελετήθηκαν όλα τα είδη των μεταλλικών κραμάτων (χαλκού, αργύρου, χρυσού και σιδήρου).

Στο πλαίσιο της εκστρατείας η ομάδα του Δημόκριτου συνεργάστηκε με τα παρακάτω τμήματα: ΤΕΙ Αθηνών (Τμήμα Συντήρησης Έργων Τέχνης και Αρχαιοτήτων), Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας Έρευνας (ΙΤΕ) της Κρήτης, Heritage Malta (HM) Μάλτα, Ministry of Culture-Directorate General of Antiquities and Museums, Chemistry Laboratory, (MC-DAM) Συρία, University of Aleppo, Department of Materials Engineering (ALP-ME) Συρία, Institute of Archaeology and Anthropology (IAA) Ιορδανία, (Royal Scientific Society) (RSS) Ιορδανία και Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica (POLITO) Ιταλία.

5.2 Μεταλλικά αντικείμενα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Αρχαιολογικό/ιστορικό υπόβαθρο, αναλυτικά ερωτήματα που διερευνήθηκαν και μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν ανά περίπτωση

Μεταλλικά τεχνητά διαβρωμένα δοκίμια χαλκού/αργύρου

Τα περισσότερα μέταλλα (εκτός από τα πολύτιμα όπως ο χρυσός) υπάρχουν στη φύση σαν ορυκτά τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε καθαρά μέταλλα με προσθήκη ενέργειας. Επομένως η ενεργειακή κατάσταση των καθαρών μετάλλων δεν είναι σταθερή (κατάσταση υψηλής ενέργειας) ενώ με τη διαδικασία της διάβρωσης μετατρέπονται σε ορυκτά (κατάσταση χαμηλής ενέργειας). Η διάβρωση των μετάλλων αποτελεί μια ηλεκτροχημική διαδικασία και συμβαίνει όταν δύο ή περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συμβούν στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα τη μεταβολή της μεταλλικής φύσης τους σε μη μεταλλική (π.χ. παραγωγή κάποιου οξειδίου). Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης υπάρχει ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ενώσεων που παίρνουν μέρος επομένως η διάβρωση είναι μια οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση. Όταν ένα μέταλλο αλληλεπιδρά με το περιβάλλον, όταν για παράδειγμα είναι εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα ή όταν είναι θαμμένο, τότε στην επιφάνειά του διαμορφώνονται χημικές ενώσεις που ονομάζονται προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα διάβρωσης που διαμορφώνονται στην επιφάνεια του μετάλλου εξαρτώνται από το ίδιο το μέταλλο αλλά και τα στοιχεία/ενώσεις που υπάρχουν στο περιβάλλον (Rob98, Pi07, St85).



(a)

(b)

Εικόνα 5.1 a) και β): Τα τεχνητώς φυσικά διαβρωμένα δοκίμια CNR128 (Cu: 91.3%, Sn: 7.5%, Pb: 1.0%) και CNR92 (Ag: 92%, Cu: 6.5%, Pb: 1.5%), αντιστοίχως.

Τα δοκίμια της εικόνας 5.1 κατασκευάστηκαν στα πλαίσια του PROMET από τη συνεργαζόμενη ομάδα του Institute of Nanostructure Materials, CNR, Research Area of Rome, Italy με επικεφαλής τον καθ. G. Ingo. Η μ-XRF ανάλυση της επιφάνειας των δύο δοκιμίων προσέφερε τη δυνατότητα να αξιολογηθεί η δυνατότητα της τεχνικής μ-XRF στην ταύτιση επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης μέσω της γραμμικής σάρωσης και της χωρικής συσχέτισης της παρουσίας διαφορετικών στοιχείων. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των τεχνητών δοκιμίων οι ορυκτολογικές/κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης χαρακτηρίστηκαν επακριβώς με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD, X-Ray Diffraction).

Επιχρυσωμένα αγαλματίδια της εποχής του χαλκού

Το αρχαιολογικό μουσείο της Δαμασκού στη Συρία περιέχει μια τεράστια συλλογή ιστορικών/αρχαιολογικών ευρημάτων από όλη τη χώρα. Από το τμήμα που είναι αφιερωμένο στην αρχαία Συρία (τέλος 4^{ου} αιώνα π.Χ. έως το τέλος του 1^{ου} αιώνα π.Χ.) επιλέχθηκαν τρία επιχρυσωμένα μπρούτζινα αγαλματίδια για να μελετηθούν με το φορητό φασματόμετρο (μ-XRF).

Τα αγαλματίδια ανήκουν στην ύστερη εποχή του Χαλκού (1400-1300π.Χ.) και ανακαλύφθηκαν όλα μαζί στην περιοχή Ugarit. Τα αγαλματίδια παριστάνουν αρχαίους Θεούς, το πρώτο (αριθμός μουσείου RS23) αναπαριστά το Θεό Ελ (El God) ενώ τα άλλα δύο το Θεό της βροχής (Baal God) (αριθμοί μουσείου 3572 και RS06 αντίστοιχα) (εικόνα 5.2). Το όνομα της περιοχής (Ugarit) είναι το αρχαίο όνομα της περιοχής Ras Shamra που βρίσκεται στη μεσογειακή ακτή της Συρίας. Ο αρχαιολογικός χώρος ανασκάφηκε πρώτη φορά το 1929 από τον Claude Schaeffer ο οποίος μετά από μελέτες δεκαετιών πρότεινε ότι η πόλη χρησίμευε ως σύνδεσμος μεταξύ Εγγύς Ανατολής και Αιγαίου. Εκείνη την περίοδο η πόλη έγινε το κέντρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ της Αιγύπτου, της Κρήτης, της Κύπρου και της Ανατολής προωθώντας την ανταλλαγή των πρώτων καλλιτεχνικών ρευμάτων στο εσωτερικό του αρχαίου κόσμου. Η τέχνη της περιοχής επηρεάστηκε από την αιγυπτιακή τέχνη, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στα εξεταζόμενα αντικείμενα (ArO8, NiO6).

Ο σκοπός της μ-XRF ανάλυσης είναι διπλός: Να γίνει η καλύτερη δυνατή εκτίμηση της στοιχειακής σύνθεσης του φύλλου του χρυσού που έχει χρησιμοποιηθεί αλλά και της χημικής σύνθεσης του κράματος του χαλκού σε κύρια, ελάσσονα και ιχνοστοιχεία. Στη δεύτερη περίπτωση, για την αξιολόγηση της καταλληλότητας μιας περιοχής ανάλυσης να προσφέρει ποσοτικά αποτελέσματα που να είναι αντιπροσωπευτικά του κράματος, χρησιμοποιήθηκε ένα ποσοτικό κριτήριο που βασίζεται στο λόγο των εντάσεων K/L των χαρακτηριστικών γραμμών του κασσιτέρου.

86



Εικόνα 5.2: Τα ειδώλια που μελετήθηκαν στο Αρχαιολογικό μουσείο τις Δαμασκού. Από αριστερά, το ειδώλιο 1 (# μουσείου RS23) προσομοιάζει το Θεό εκείνης της εποχής/περιοχής (El God), ενώ τα ειδώλια 2 και 3 (# μουσείου 3572 και RS06 αντιστοίχως) προσομοιάζουν τον Θεό της βροχής (Baal God).

Επικασσιτερωμένοι μπρούτζινοι καθρέπτες Ελληνιστικής περιόδου

Τα αρχαιολογικό μουσείο της αρχαίας Μεσσήνης περιέχει μια συλλογή χάλκινων αντικειμένων που προέρχονται από τοπικές ανασκαφές. Από τη συλλογή αυτή επιλέχθηκαν δυο καθρέπτες από το δεύτερο αιώνα π.Χ. Ο πρώτος καθρέπτης M1 (αριθμός μουσείου 10010) έχει σχήμα παραλληλογράμμου ενώ ο δεύτερος M2 (αριθμός μουσείου 10124) κυκλικού δίσκου (εικόνα 5.3).





Εικόνα 5.3: Αριστερά παρουσιάζεται ο καθρέπτης Μ1 (# 10010) ενώ δεξιά ο καθρέπτης M2 (# 10124).

Ο σκοπός της μ-XRF μελέτης ήταν ο προσδιορισμός της φύσης των προϊόντων διάβρωσης αλλά και η διερεύνηση της επιφανειακής διαστρωμάτωσης που έχει δημιουργηθεί πάνω σε μια επιφάνεια καθρέφτη (Kant07). Στη συγκεκριμένη μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν ως μετρήσεις αναφοράς μ-XRF αναλύσεις από μηχανικά καθαρισμένη μικροπεριοχή του κράματος.

Κράματα χαλκού ισλαμικής περιόδου

που βρίσκεται στο Irbid της Ιορδανίας Στο μουσείο Umm Qais πραγματοποιήθηκαν επιτόπιες αναλύσεις μεταλλικών εκθεμάτων με φορητά φασματόμετρα (μXRF και LIBS) για τον προσδιορισμό της σύστασης αλλά και των προϊόντων διάβρωσης, με μη καταστρεπτικό τρόπο (Ar13).

Η μεταλλουργία στην ανατολική Μεσόγειο είχε σημαντική ανάπτυξη στη διάρκεια της Οθωμανικής περιόδου (Ni10). Οι εκσκαφές στην περιοχή Umm Qais έφεραν στο φως και διέσωσαν μια μεγάλη συλλογή μεταλλικών, κυρίως χάλκινων, αντικειμένων. Από αυτή τη συλλογή επιλέχτηκαν δέκα αντικείμενα με κριτήρια τη σύνθεση του μετάλλου (χάλκινα) και τη χρονική περίοδο που ανήκουν (Ισλαμική) όσο και των συνθηκών φύλαξης και της κατάστασής τους (αν είναι δηλαδή «σταθερά» ή χρειάζονται συντήρηση).

Ο σκοπός της μ-XRF ανάλυσης των κραμάτων χαλκού της ισλαμικής περιόδου είναι να αξιολογηθεί η τεχνική στην ταύτιση προϊόντων διάβρωσης συγκριτικά με τις αναλυτικές στοιχειακές τεχνικές (SEM-EDS, LIBS).

(a)



Εικόνα 5.4: Μελέτες πανοπλιών στο μουσείο πανοπλιών της Βαλέτας χρησιμοποιώντας τα δύο φορητά φασματόμετρα, (a) αριστερά το μXRF και (b) δεξιά το milli-XRF φασματόμετρο.

Πανοπλίες μεσαιωνικής περιόδου

Το μουσείο πανοπλιών της Βαλέτας στη Μάλτα περιέχει πάνω 1000 εκθέματα: πανοπλίες, θώρακες, περικεφαλαίες κ.α.. Μέρος της συλλογής εξετάστηκε και με τα δύο φορητά XRF (milli και micro) φασματόμετρα του Ι.Π.Σ.Φ.. Η μελέτη εστιάστηκε στην ανάλυση των επιχρυσωμένων τμημάτων των πανοπλιών και στη διερεύνηση της τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για την επιχρύσωση μέσω της χωρικής και ποσοτικής αλληλο-συσχέτισης των προσδιορισθέντων στοιχείων.



Αργυρά νομίσματα της ελληνιστικής περιόδου

Εικόνα 5.5: Φωτογραφίες δύο νομισμάτων, απεικονίζεται η όψη (αριστερά) και η ανάποδη (δεξιά) της δεκάδραχμου της εποχής του Πτολεμαίου ΙΙ από το νομισματοκοπείο της Αιγύπτου (άνω σειρά) και της τετράδραχμου της εποχής του Πτολεμαίου ΙΙΙ από το νομισματοκοπείο της Σιδώνας (κάτω σειρά).

Ογδόντα δύο αργυρά νομίσματα ελληνιστικής περιόδου που ανήκουν στη συλλογή του νομισματικού μουσείου Αθηνών, αναλύθηκαν με το φορητό milli-XRF φασματόμετρο του Ι.Π.Σ.Φ. (Ka11). Τα νομίσματα καλύπτουν μια χρονική περίοδο μεταξύ του Πτολεμαίου Ι και του Πτολεμαίου V (323-181 π.Χ). Η τεχνική της μ-XRF ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε σε επιλεγμένα νομίσματα για να εξεταστεί η επιφανειακή κατανομή ελασσόνων στοιχείων και να συνεκτιμηθεί και αξιολογηθεί η παρουσία τους σχετικά με την πρώτη ύλη του κράματος ή ως επιμόλυνση της επιφάνειας. Επιπροσθέτως, διερευνήθηκε η δυνατότητα της τεχνικής XRF να προσδιορίσει τον εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος σε άργυρο ένα φαινόμενο που έχει τεκμηριωθεί στη βιβλιογραφία σε αργυρά αρχαιολογικά/ιστορικά αντικείμενα.

Συνδυαστική ανάλυση χάλκινων διαβρωμένων κραμάτων με τις αναλυτικές τεχνικές LIBS και μ-XRF

Οι τεχνικές μ-XRF και LIBS εφαρμόστηκαν συνδυαστικά σε τρία μπρούτζινα αντικείμενα από το Μουσείο της Μεσσήνης: μία ξύστρα (S2), ένας καθρέπτης με υψηλό ποσοστό κασσίτερου (M4) και ένας σαυρωτήρας (W2).



Εικόνα 5.6: Τρία μπρούτζινα αντικείμενα από το αρχαιολογικό μουσείο της Μεσσήνης. Από αριστερά μία ξύστρα, ένας καθρέπτης και ένας σαυρωτήρας.

Σκοπός της συνδυαστικής ανάλυσης είναι να διερευνηθεί η σε βάθος κατανομή των στοιχείων που αποτελούν συστατικά στοιχεία των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης.

5.3 Μελέτη προϊόντων διάβρωσης σε μεταλλικά τεχνητά διαβρωμένα δοκίμια χαλκού/αργύρου

Για τη διερεύνηση της δυνατότητας ταύτισης των προϊόντων διάβρωσης που μορφοποιούνται σε μια μεταλλική επιφάνεια, μελετήθηκαν δύο τεχνητώς διαβρωμένα δοκίμια. Το πρώτο δοκίμιο (cnr 128) είναι ένα κράμα χαλκού με τυπικές συγκεντρώσεις Cu: 91.3%, Sn: 7.5%, Pb: 1.0%. Το δεύτερο (cnr 92) είναι κράμα αργύρου με τυπικές συγκεντρώσεις Ag: 92%, Cu: 6.5%, Pb: 1.5%.





Σχήματα 5.1 και 5.2: Οι περιοχές των γραμμικών σαρώσεων (με κίτρινο βέλος) που επιλέχτηκαν στα δύο κράματα που αναλύθηκαν.

Τα δοκίμια αυτά παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους έντονα προϊόντα διάβρωσης που εμφανίζονται με διαφορετικά χρώματα (εικόνες 5.7a και b).

Τα δοκίμια αναλύθηκαν με τη μεθοδολογία της γραμμικής σάρωσης. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν 50 kV/600 μA, με χρόνο μέτρησης 30 s ανά βήμα, ενώ συνολικά έγιναν 50 μετρήσεις με βήμα 0.1 mm. Και στις δύο περιπτώσεις επιλέχτηκαν περιοχές που περιείχαν όλους τους χρωματισμούς που εμφανίζονται στην επιφάνεια και επομένως όλα τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης (σχήματα 5.1 και 5.2).

Στο δοκίμιο CNR 128 τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν ήταν τα βασικά στοιχεία του κράματος δηλαδή ο χαλκός, ο κασσίτερος και ο μόλυβδος αλλά και τα χλώριο και ασβέστιο. Το ασβέστιο αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης που προέρχεται από το περιβάλλον ταφής. Το χλώριο αποτελεί στοιχείο του διαμορφωμένου προϊόντος διάβρωσης. Οι διακυμάνσεις των εντάσεων του χαλκού και του χλωρίου παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3. Ο χαρακτηριστικές γραμμές του κασσίτερου (Κ) και του μολύβδου (L) αντιθέτως δεν εμφανίζουν μεγάλες διακυμάνσεις ανάμεσα στις διαφορετικές θέσεις που αναλύθηκαν. Με βάση τη διακύμανση των χαρακτηριστικών γραμμών του χαλκού και του χλωρίου διακρίνονται δύο περιοχές: Οι περιοχές που έχουν ανοικτό πράσινο χρώμα όπου ανιχνεύονται μαζί ο χαλκός και το χλώριο και οι περιοχές με έντονο πράσινο χρώμα όπου κυριαρχεί ο χαλκός. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στην ασφαλή εκτίμηση ότι στην ανοιχτόχρωμη πράσινη περιοχή υπάρχουν ενώσεις του χαλκού και χλωρίου όπως είναι ο ατακαμίτης ή παρατακαμίτης (ισομερείς ενώσεις με γενικό μοριακό τύπο: Cu₂Cl(OH)₃). Στην πράσινη περιοχή με έντονη την παρουσία του χαλκού μπορούμε να εκτιμήσουμε την παρουσία του μαλαχίτη (Cu₂CO₃(OH)₂).

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται δύο αντιπροσωπευτικά φάσματα από δύο περιοχές διαφορετικού χρώματος (#9 και #47). Και στις δύο περιοχές ο χαλκός είναι το κύριο στοιχείο ανίχνευσης. Στη μέτρηση #47 ανιχνεύεται επιπλέον το χλώριο.

Αντίστοιχες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο δοκίμιο CNR 92. Κατά μήκος της γραμμής της σάρωσης απαντώνται πράσινες, λευκές και μαύρες περιοχές. Από αυτή τη γραμμική σάρωση παρουσιάζονται τρία χαρακτηριστικά φάσματα που αντιστοιχούν σε τρία διαφορετικά προϊόντα διάβρωσης (σχήμα 5.5).

Στην περιοχή (Α) με προϊόντα διάβρωσης χρώματος πράσινου τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύτηκαν είναι ο χαλκός και το χλώριο (σχήμα 5.5b) που πιθανολογούν την παρουσία ατακαμίτη ή παρατακαμίτη. Στην περιοχή (Β) με λευκά προϊόντα διάβρωσης η έντονη σχετική αύξηση στις εντάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών του αργύρου La και του χλωρίου Ka (σχήμα 5.5b) υποστηρίζει την παρουσία χλωριούχου αργύρου.





Σχήμα 5.3 Ευτάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών του χλωρίου (Cl-Ka) και του χαλκού (Cu-Ka) σε κάθε σημείο της γραμμικής σάρωσης.

Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστικά φάσματα από τη γραμμική σάρωση που αντιστοιχούν σε μια περιοχή με έντονη την παρουσία του χαλκού και χλωρίου (#47) ή μόνο χαλκού (#9).



Σχήμα 5.5: a) Τρία χαρακτηριστικά φάσματα από τη γραμμική σάρωση στο δοκίμιο CNR92, από την πράσινη περιοχή (A), λευκή (B) και μαύρη (C). Η δεύτερη γραφική παράσταση (b) στη δεξιά πλευρά, είναι μια μεγέθυνση του ενεργειακού φάσματος από 2-10 keV.

Στην περιοχή (C) με προϊόντα διάβρωσης χρώματος μαύρου η σχετική αύξηση στην ένταση της χαρακτηριστικής του αργύρου La σε συνδυασμό με την απουσία του χλωρίου (σχήμα 5.5b) οδηγεί στην εκτίμηση της παρουσίας οξειδίου του αργύρου.

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες εντάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών του αργύρου La σε σχέση με αυτές του χαλκού Ka και του χλωρίου Ka για κάθε σημείο της γραμμικής σάρωσης. Παρατηρούμε ότι διαμορφώνονται οι τέσσερεις περιοχές διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης A, B και C που αναφέρθηκαν πριν και άλλη μία περιοχή D η οποία φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός των προηγούμενων περιοχών.



Σχήμα 5.6: Σχετικές ευτάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών του αργύρου (Ag-La) σε σχέση με εκείνες του χαλκού (Cu-Ka) και του χλωρίου (Cl-Ka) αυτιστοίχως για κάθε σημείο της γραμμικής σάρωσης στην επιλεγμένη περιοχή του δοκιμίου CNR 92.

5.4 Μελέτη της τεχνικής επιχρύσωσης και του κράματος χαλκού σε αγαλματίδια της εποχής του χαλκού (1400-1300 π.Χ)

Τεχνική της Επιχρύσωσης

Στο αρχαιολογικό μουσείο της Δαμασκού αναλύθηκαν με το φορητό φασματόμετρο μικρο-φθορισιμετρίας ακτίνων Χ τρία επίχρυσα χάλκινα αγαλματίδια (Ka15).

Η επιχρύσωση είναι η εφαρμογή ενός λεπτού φύλλου χρυσού πάνω στην επιφάνεια ενός διαφορετικού μετάλλου ή κράματος (που δεν είναι τόσο πολύτιμο όσο ο χρυσός). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι επιχρύσωσης, τα λεπτά φύλλα χρυσού μπορούν απλά να τυλιχτούν στην επιφάνεια του μετάλλου, να συγκολληθούν (με κάποιο συνδετικό υλικό ή με θέρμανση) ή να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος του αμαλγάματος (SeO4, Od93). Το αμάλγαμα είναι η ανάμιξη χρυσού με τον υδράργυρο. Σε αυτή τη μέθοδο η επιφάνεια του μετάλλου που θα επιχρυσωθεί καθαρίζεται και το μίγμα χρυσού-υδραργύρου απλώνεται. Με θέρμανση ο υδράργυρος φεύγει από την επιφάνεια αφήνοντας ένα στρώμα χρυσού (Wi77). Στα συγκεκριμένα αγαλματίδια τα φύλλα του χρυσού είχαν τυλιχτεί με μηχανικό τρόπο.

Η μεθοδολογία των μετρήσεων περιλάμβανε σημειακές αναλύσεις και επιφανειακές σαρώσεις με τη χρήση ή όχι του φίλτρου f₁ (πίνακας 3.3). Οι πειραματικές συνθήκες κάθε σάρωσης παρουσιάζονται τους πίνακες 1.2 και 1.3 του παραρτήματος των πινάκων. Από τα δεδομένα κάθε σάρωσης, υπολογίστηκαν

93

οι μέσες τιμές και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των κυρίων στοιχείων που ανιχνεύτηκαν δηλαδή του χρυσού, του αργύρου και του χαλκού (Au-La, Ag-Ka και Cu-Ka). Στη συνέχεια για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων απαραίτητη προϋπόθεση ήταν ο προσδιορισμός/εκτίμηση του πάχους του φύλλου του χρυσού. Για την εύρεση του πάχους του φύλλου του χρυσού υπολογίστηκε ο λόγος των εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του αργύρου οι οποίες έχουν σημαντικά διαφορετικές ενέργειες, της Ag-La (2.98 keV) και της Ag-Ka (22.1 keV), αντιστοίχως. Για τις μετρήσεις αυτές δεν έγινε εφαρμογή του φίλτρου f1 (πίνακας 3.3) ώστε να υπάρχει η δυνατότητα καταγραφής της χαρακτηριστικής Ag-La με μικρή στατιστική αβεβαιότητα. Ο λόγος των εντάσεων Ag-Ka/Ag-La εξαρτάται από το πάχος του φύλλου του χρυσού που χρησιμοποιήθηκε (CeO8). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία μπορεί να προσφέρει προσδιορισμό παχών με σχετικά μικρή αβεβαιότητα στο εύρος 1-10 μικρομέτρων. Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των προτύπων κραμάτων χρυσού και από τις σημειακές/επιφανειακές σαρώσεις στα χρυσά αγαλματίδια του Μουσείου της Δαμασκού. Με συνεχή καμπύλη παρουσιάζεται η θεωρητικά αναμενόμενη μεταβολή του λόγου Ag-Ka/Ag-La για διαφορετικά πάχη ενός τυπικού κράματος χρυσού με περιεκτικότητες σε χρυσό, άργυρο και χαλκό 90%, 9% και 1% αντιστοίχως. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του αναλυτικού φορμαλισμού θεμελιωδών παραμέτρων που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 1. Παρατηρούμε ότι ο λόγος δεν εξαρτάται από τη σύνθεση του κράματος του χρυσού τουλάχιστον στο εύρος 14-22 kt. Επιπλέον οι μετρήσεις προσφέρουν μια ασφαλή εκτίμηση ότι το πάχος των φύλλων του χρυσού που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι μεγαλύτερο ή ίσο των 10 μm, οπότε σε πολύ καλή προσέγγιση τα φύλλα του χρυσού μπορούν να αντιμετωπιστούν ως «παχείς στόχοι». Το γεγονός ότι υπάρχουν πειραματικές τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La μεγαλύτερες του αναμενόμενου εύρους (1.40-1.45) μπορεί να οφείλεται σε γεωμετρικούς παράγοντες (η ένταση της χαρακτηριστικής La γραμμής του αργύρου επηρεάζεται από τη μορφολογία της επιφάνειας) αλλά και από την πιθανή παρουσία επιφανειακών προσμείξεων (πχ προϊόντων διάβρωσης του χαλκού).

Έχοντας μια εκτίμηση για το πάχος των φύλλων του χρυσού που χρησιμοποιήθηκαν στα μπρούτζινα αγαλματίδια, έγινε ποσοτικοποίηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στους πίνακες 1.2 και 1.3 του παραρτήματος των πινάκων. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα ειδώλια 2 και

94

3 έχουν παρόμοια σύσταση, ενώ στο ειδώλιο 1 παρουσιάζονται διαφορές μεταξύ των φύλλων χρυσού που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο όψεις του αγαλματιδίου. Πιο συγκεκριμένα ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων από τα κομμάτια των φύλλων χρυσού που βρίσκονται στο μπροστινό μέρος του ειδωλίου είναι (94.8 ± 1.1)% Au, (4.6 ± 1.1)% Ag και (0.52 ± 0.13)% Cu ενώ οι μέσες τιμές της πίσω πλευράς είναι (83.4 ± 0.4)% Au, (13.6 ± 0.9)% Ag και (2.5 ± 0.9)% Cu, αντιστοίχως. Έχει καταγραφεί και αλλού η χρήση διαφορετικών φύλλων χρυσού πάνω σε ένα αντικείμενο από τους χρυσοχόους (Arc13). Κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται στα φύλλα χρυσού που χρησιμοποιήθηκαν και τις δύο πλευρές των άλλων δύο ειδωλίων αν και στα συγκεκριμένα αγαλματίδια δεν έχουν διατηρηθεί αρκετές επιχρυσωμένες περιοχές. Tα συγκεντρωτικά ποσοτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.7: Τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La όπως προσδιορίσθηκε από τις σημειακές/επιφανειακές σαρώσεις στην επιφάνεια των επίχρυσων μπρούτζινων αγαλματιδίων αλλά και από πρότυπα κράματα χρυσού. Με τη συνεχή καμπύλη παρουσιάζεται η μεταβολή του λόγου ως προς το πάχος ενός τυπικού κράματος χρυσού.

Ένα χαρακτηριστικό αποτέλεσμα των επιφανειακών σαρώσεων είναι το γεγονός ότι παρατηρήθηκε εξαιρετική ανομοιογένεια στην κατανομή της έντασης του χαλκού (έως μια τάξη μεγέθους), ενώ εν γένει ο χρυσός και ο άργυρος παρουσιάζουν πολύ μικρότερες ανομοιογένειες σε ένα επίπεδο μέχρι 40%.



Σχήμα 5.8: Γραφική παράσταση που απεικονίζει τη σχέση των συγκεντρώσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων.

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζονται η διακύμανση των χαρακτηριστικών εντάσεων των τριών στοιχείων σε μια επιφάνεια σάρωσης. Η αναλυόμενη επιφάνεια έχει διαστάσεις 1.25×1.25 mm², το βήμα της σάρωσης είναι 0.25 mm (36 μετρήσεις), ο χρόνος μέτρησης κάθε σημείου είναι 15 s, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη χρήση φίλτρου στην έξοδο της πηγής με συνθήκες μέτρησης 40 kV, 600 μΑ. Μια εξήγηση για την έντονη ανομοιογένεια του χαλκού είναι η «επιμόλυνση» της επιχρυσωμένης επιφάνειας με προϊόντα διάβρωσης του χαλκού.



Σχήμα 5.9: Κατανομή των εντάσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων σε μια επιχρυσωμένη περιοχή του ειδωλίου 1. Ο Au και ο Ag παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια ενώ ο Cu παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις.

Βασιζόμενοι στη στοιχειακή απόκριση του φασματόμετρου μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι το πάχος του επιφανειακού στρώματος του χαλκού είναι 150 μm. Οι υψηλές περιεκτικότητας σε χαλκό δεν συνάδουν με δεδομένα της βιβλιογραφίας αφού είναι γνωστό ότι όταν το κράμα του χρυσού περιέχει πάνω
από 2% Cu δεν μπορεί να κατεργαστεί εύκολα για να χρησιμοποιηθεί για επιχρύσωση. Η επιφανειακή διάβρωση των φύλλων του χρυσού που προσκολλούνται με μηχανικό τρόπο σε άλλα λιγότερο πολύτιμα μέταλλα περιγράφεται από τη Selwyn (Se00). Σε αυτή την περίπτωση το φύλλο του χρυσού δεν είναι απόλυτα συνδεδεμένο με την καλυπτόμενη επιφάνεια (του μπρούτζου) με αποτέλεσμα τη διάβρωσή του κατά την ταφή. Στην περίπτωση των μπρούτζινων αγαλματιδίων ο χαλκός του κράματος διαβρώθηκε και τα προϊόντα διάβρωσής του μπορεί να μεταφέρθηκαν στην επιφάνεια του χρυσού μέσα από σχισμές. Ο Scott (Sco02) μελετώντας ένα επιχρυσωμένο, μπρούτζινο, αιγυπτιακό αγαλματίδιο μέτρησε το ποσοστό του χαλκού στα επιχρυσωμένα μέρη του, το οποίο ανήλθε σε 15%. Ο συγγραφέας εικάζει ότι το υψηλό ποσοστό του χαλκού οφείλεται στη μεταφορά του από το μπρούτζινο μέρος στο χρυσό. Σε αυτή την περίπτωση το φύλλο του χρυσού ήταν 23 μm. Σε μια πιο σχετική δημοσίευση (Fi10) παρατηρήθηκε ένα επιφανειακό στρώμα χαλκού πάνω από ένα φύλλο χρυσού 5-8 μm. Ο εμπλουτισμός σε χαλκό εξηγήθηκε από τον τρόπο με τον οποίο επικολλήθηκε το φύλλο του χρυσού (με θέρμανση) είτε από την διάβρωση του μετάλλου της βάσης είτε από το συνδυασμό των δυο παραγόντων.

Μπορούμε λοιπόν να καταλήξουμε ότι η επιφανειακή σάρωση των επιχρυσωμένων περιοχών με το μ-XRF φασματόμετρο μπορεί να δώσει μια έμμεση εκτίμηση για την κατάστασή τους. Όταν η διακύμανση των ανιχνευόμενων εντάσεων είναι μικρή (κάτω του 5%) τότε αυτό αποτελεί μια ένδειξη καλής διατήρησης των φύλλων χρυσού που έχουν χρησιμοποιηθεί.

Χημική σύνθεση των μπρούτζινων αγαλματιδίων

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης των μπρούτζινων αγαλματιδίων χρησιμοποιήθηκε σαν ποσοτικό κριτήριο ο λόγος (K/L) των εντάσεων των χαρακτηριστικών γραμμών του κασσιτέρου. Το φασματόμετρο μικροφθορισιμετρίας ακτίνων Χ μπορεί να ανιχνεύσει τις Κ και στις L γραμμές του στοιχείου. Οι L χαρακτηριστικές γραμμές αντιστοιχούν σε χαμηλότερες ενέργειες (3.4–4 keV) από τις Κ γραμμές (25.2 keV), που σημαίνει ότι παράγονται κυρίως από τα πιο επιφανειακά στρώματα του αντικειμένου. Επομένως η ένταση των χαρακτηριστικών γραμμών L του κασσιτέρου παρουσιάζει ευαισθησία σε πιθανή επιφανειακή διαστρωμάτωση της επιφάνειας του μπρούτζινου αντικειμένου και αναμένεται ο λόγος (K/L) των εντάσεων των αντίστοιχων χαρακτηριστικών γραμμών να διαφοροποιείται σημαντικά ανάμεσα σε μια «καθαρή» και διαβρωμένη επιφάνεια. Ο λόγος Ka/Lα σαν κριτήριο διαχωρισμού των καθαρών περιοχών από τις διαβρωμένες χρησιμοποιήθηκε από τη Gianoncelli (Gi07) στην περίπτωση μπρούτζινων αντικειμένων 5^{ου} αιώνα π.Χ.. Στην παρούσα εργασία προτείνεται να χρησιμοποιηθεί ο σχετικός λόγος Ka/La κασσιτέρου που μετρήθηκε στην επιφάνεια του μπρούτζινου αντικειμένου ως προς την αντίστοιχη τιμή του λόγου που μετρήθηκε από ένα διμερές κράμα χαλκού-κασσιτέρου με περιεκτικότητα 10% κ.β. σε μεταλλικό κασσίτερο. Παρακάτω παραθέτουμε μια λεπτομερή εξέταση της χρησιμότητας του λόγου K/L σαν ένα ευαίσθητο κριτήριο για την πιστοποίηση της καθαρότητας (από προϊόντα διάβρωσης) μιας επιφάνειας κράματος διμερούς (Cu-Sn) χαλκού:

Η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας $I_{p,i}(E_j)$ ενός στοιχείου *i* με ενέργεια E_j μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση των θεμελιωδών παραμέτρων (FPA) από τη σχέση:

$$I_{p,i}(E_j) = \frac{\Omega_d}{4\pi \sin \theta_1} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot c_i \cdot \int_{u_{ij}}^{\varepsilon_0} \frac{I(E)\tau_i(E)}{\mu_s(E,E_j)} dE = \frac{\Omega_d}{4\pi \sin \theta_1} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot c_i \cdot \frac{1}{\mu_s(\overline{E}_j^s)} \int_{u_{ij}}^{\varepsilon_0} (E)\tau_i(E) dE$$

(5.1)

Οπου \overline{E}_{j}^{s} αναφέρεται στη μέση ενέργεια που σύμφωνα με το θεώρημα μέσης τιμής ικανοποιεί την παρακάτω σχέση:

$$\frac{1}{\mu_s(\overline{E}, E_j)} \int_{U_{ij}}^{E_o} I(E) \tau_i(E) dE = \int_{U_{ij}}^{E_o} \frac{I(E) \tau_i(E)}{\mu_s(E, E_j)} dE$$
(5.2)

Ο υπολογισμός της έντασης της χαρακτηριστικής Sn-La που παράγεται από ένα διμερές κράμα χαλκού είναι πολύπλοκος επειδή συμβαίνουν διάφορα δευτερογενή φαινόμενα όπως:

η δευτερογενής παραγωγή της από τις χαρακτηριστικές γραμμές του χαλκού
 Cu K και του κασσιτέρου Sn K (SE_n) (Ka05),

2) το φαινόμενο καταιγισμού από τη K στην L (SE_{ce}) (Sok11) και

3) η συνεισφορά των Κ, L φωτοηλεκτρονίων και των Κ Auger ηλεκτρονίων που παράγονται από τον ιονισμό του χαλκού και του κασσιτέρου (*SE*_{el}).

Επομένως η ολική ένταση των La γραμμών του κασσιτέρου μπορεί να γραφεί:

$$I_{Sn}(L_{\alpha}) = I_{p,Sn}(L_{\alpha}) \cdot \left(1 + SE_{fl} + SE_{CE} + SE_{el}\right) \equiv I_{p,Sn}(L_{\alpha}) \cdot (1 + SE_{T})$$
(5.3)

Ο λόγος των χαρακτηριστικών γραμμών του κασσιτέρου Sn-Ka/Sn-La που παράγονται από ένα αναλυόμενο δείγμα (S) προς τον αντίστοιχο λόγο των εντάσεων που παράγονται από ένα πρότυπο κράμα (R) που περιέχει για π.χ. 10% κασσίτερο μπορεί να εκφραστεί (εάν χρησιμοποιήσουμε τις προηγούμενες εξισώσεις) ως εξής:

$$G_{Sn} = \frac{\binom{I_{Sn}(K_{\alpha})}{I_{Sn}(L_{\alpha})}_{s}}{\binom{I_{Sn}(K_{\alpha})}{I_{Sn}(L_{\alpha})}_{R}} = \frac{\mu_{R}(E_{1}, E_{Ka})}{\mu_{s}(E_{2}, E_{Ka})} \times \frac{\mu_{S}(E_{3}, E_{La})}{\mu_{R}(E_{4}, E_{La})} \times \frac{(1 + SE_{T})_{R}}{(1 + SE_{T})_{S}}$$
(5.4)

Όπου οι ενέργειες E_i (i = 1,4) αντιστοιχούν στις μέσες αντίστοιχες ενέργειες για τη διέγερση των χαρακτηριστικών γραμμών Sn-Ka and Sn-La. Σε μια πρώτη προσέγγιση που εξαρτάται από την επιλογή του πρότυπου στόχου (πόσο μοιάζει ως προς τη σύσταση του στα αναλυόμενα δείγματα), $E_1 \approx E_2$ και $E_3 \approx E_4$ οπότε οι δυο πρώτοι όροι πρέπει να είναι ίσοι με τη μονάδα. Ο τρίτος όρος εκφράζει το φαινόμενο του δευτερογενούς φθορισμού της χαρακτηριστικής Sn-L από τη Cu-K που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του χαλκού ($c_{cu} = 1 - c_{sn}$). Αυτή η συνεισφορά αναμένεται να είναι μικρή και παρόμοια για τα αναλυόμενα δείγματα (R και S).

Επομένως για μια περιοχή των συγκεντρώσεων του κασσιτέρου σε διμερή κράματα χαλκού-κασσιτέρου ο παράγοντας G_{sn} αναμένεται να είναι σταθερός και σχεδόν ίσος με τη μονάδα. Για να επιβεβαιωθεί ο ανωτέρω συλλογισμός ο λόγος G_{sn} υπολογίστηκε στην περίπτωση εννέα πρότυπων διμερών μπρούτζων (Cu-Sn) που παραχωρήθηκαν στο εργαστήριο από το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας Έρευνας (ITE) του Ηρακλείου της Κρήτης. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των κραμάτων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της φασματομετρίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP) και της μικροανάλυσης των ακτίνων X (SEM-EDS). Η ποσότητα του κασσιτέρου στα πρότυπα δείγματα κυμαίνεται από περίπου 1 έως 13%. Τα πρότυπα κράματα μετρήθηκαν και με τα δύο φορητά φασματόμετρα του Ι.Π.Σ.Φ. (μ-XRF και milli-XRF). Χρησιμοποιώντας το μ-XRF φασματόμετρο τα πρότυπα δείγματα αναλύθηκαν με τη διαδικασία της επιφανειακής σάρωσης όπου καλύφθηκε μια επιφάνεια 2×2 mm² με βήμα 0.05 mm (9 μετρήσεις). Οι επιφάνειες μετρήθηκαν δύο φορές χρησιμοποιώντας το φίλτρο f₃ (πίνακας 3.3) στην έξοδο της πηγής με και χωρίς την παρουσία φίλτρου. Οι μετρήσεις με το milli-XRF φορητό φασματόμετρο πραγματοποιήθηκαν με δύο συνθήκες ανάλυσης των δειγμάτων, με χαμηλή τάση λειτουργίας 15 kV (χωρίς φίλτρο) για τη μέτρηση των L γραμμών του κασσιτέρου και με υψηλή τάση 40 kV (με φίλτρο) για τη μέτρηση των K γραμμών αντιστοίχως. Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζεται ο παράγοντας G_{sn} όπως υπολογίστηκε από τα πρότυπα κράματα χρησιμοποιώντας τα δύο φασματόμετρα.



Σχήμα 5.10: Ο λόγος G_{sn} όπως προσδιορίστηκε από ευνέα διαφορετικά πρότυπα δείγματα μπρούτζων ως προς τον αντίστοιχο λόγο ενός κράματος χαλκού που περιέχει 10% κασσίτερο. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση των δύο φορητών φασματόμετρων XRF του I.Π.Σ.Φ. (milliXRF, μ-XRF)

Από τα αποτελέσματα του σχήματος 5.10 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο παράγοντας G_{sn} έχει μια καθολική συμπεριφορά δηλαδή εκφράζεται από μια μέση τιμή που σε ένα επίπεδο αβεβαιότητας περίπου 10% δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κασσιτέρου στο εύρος 0-14% ούτε από τον τύπο του φασματόμετρου XRF και τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση. Ο παράγοντας G_{sn} λαμβάνει τιμές στο εύρος 0.89-1.17 με μια αβεβαιότητα 10%. Εάν πάνω στην επιφάνεια του μπρούτζινου αντικειμένου έχει σχηματιστεί για παράδειγμα κασσιτερίτης (SnO₂) τότε ο λόγος G_{sn} πρέπει να παίρνει μικρότερες τιμές λόγω της σχετικής αύξησης της έντασης των Lα γραμμών του κασσιτέρου. Εάν αντιθέτως πάνω στην επιφάνεια έχει σχηματιστεί κάποια προϊόν διάβρωσης του χαλκού (με το δεδομένο ότι οι La γραμμές του κασσιτέρου είναι ανιχνεύσιμες) τότε ο λόγος G_{sn} αναμένεται να παίρνει τιμές αρκετά μεγαλύτερες του ορίου. Ο παράγοντας G_{sn} χρησιμοποιήθηκε στην εξέταση τριών μπρούτζινων αγαλματίδιων της εποχής του Χαλκού. Πάνω στα αγαλματίδια παρατηρούνται πράσινες, μαύρες και καφέ περιοχές. Στις πράσινες περιοχές δεν ανιχνεύονται οι La γραμμές του κασσιτέρου, οπότε ο παράγοντας G_{sn} προσδιορίστηκε από τις υπόλοιπες περιοχές και παρουσιάζεται στο σχήμα 5.11. Σημειώνεται ότι τα μαύρα σημεία της γραφικής παράστασης αντιστοιχούν στο πραγματικό χρώμα της περιοχές.

Στις μαύρες περιοχές του αγαλματιδίου 1 ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας οπότε σύμφωνα με τον παραπάνω συλλογισμό, το πιο πιθανό προϊόν διάβρωσης είναι ο κασσιτερίτης. Στα αγαλματίδια 2 και 3 οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν σε κάποιο προϊόν διάβρωσης του χαλκού εφόσον $G_{s_n} >> 1.17$. Τα φάσματα από τις αντίστοιχες μαύρες περιοχές παρουσιάζονται στα σχήματα 5.12. Από τις καφέ περιοχές που μετρήθηκαν στα αγαλματίδια 2 και 3 μόνο μία περιέχεται μέσα στα όρια του λόγου G_{s_n} . Σε αυτή την περιοχή εκτιμάται ότι η ποσοτική μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1.

Αναλυόμενες		Συγκεντρώσεις (%)					
περιοχές	Fe	Cu	Zn	As	Sn	G_{Sn}	
2b	0.26 ± 0.03	92.5 ± 1.0	0.60 ± 0.06	0.10 ± 0.01	6.32 ± 30	1.05	

Πίνακας 5.1: Η συγκέντρωση της μη διαβρωμένης περιοχής βρίσκεται σε συμφωνία με τα κράματα του χαλκού εκείνης της χρονικής περιόδου στην ευρύτερη περιοχή της ανατολής.

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα για τα κράματα του χαλκού που χρησιμοποιούνταν στην ευρύτερη περιοχή της ανατολής. Σύμφωνα με την αναφορά Ry05, κατά το τέλος της 4^ηs και στις αρχές της 3^{ηs} χιλιετίας π.Χ., τα κράματα του χαλκού στην περιοχή της Μεσοποταμίας, περιείχαν αρσενικό με συγκεντρώσεις κοντά στο 5%.



Σχήμα 5.11: Οι λόγοι G_{sn} όπως μετρήθηκαυ τις μαύρες και καφέ περιοχές τωυ τριώυ μπρούτζινωυ αγαλματιδίωυ. Τα μαύρα σημεία της γραφικής παράστασης αυτιστοιχούυ στο πραγματικό χρώμα της περιοχής αυάλυσης ευώ τα λευκά αυτιστοιχούυ στις καφέ/κόκκινες περιοχές.



Σχήμα 5.12: a) Τα φάσματα από τις μαύρες περιοχές των τριών μπρούτζινων αγαλματιδίων. β) Μεγέθυνση των φασμάτων στην ενεργειακή περιοχή των L γραμμών του κασσιτέρου.

Η αντικατάσταση του αρσενικού από τον κασσίτερο πραγματοποιήθηκε στα μέσα της 3⁴ xιλιετίας π.Χ.. Σε άλλη αναφορά (Ro97) ο Rosenfeld et.al. Μελέτησε 29 ευρήματα (όπλα, αντικείμενα, κοσμήματα και ειδώλια) της μέσης εποχής του Χαλκού ως τη σύστασή της. Σε αυτή τη μελέτη αναφέρεται ότι κατά τη διάρκεια της πρώιμης περιόδου της εποχής του χαλκού (3000-2500π.Χ.) οι μεταλλουργοί κατεργάζονταν το χαλκό με αρσενικό γιατί αυτή η πρόσμιξη δημιουργούσε ένα πιο σκληρό κράμα. Με την πάροδο του χρόνου το αρσενικό άρχισε να αντικαθίσταται από τον κασσίτερο (ίσως λόγω της υψηλής τοξικότητας του πρώτου) και στη μέση περίοδο του χαλκού (2500-2000π.Χ.), σύμφωνα τον Rosenfeld, τα χάλκινα αγαλματίδια κατασκευάζονταν πλέον κυρίως από κράμα χαλκού-κασσιτέρου με συγκεντρώσεις από 7-15% σε κασσίτερο με μέσο όρο 6.4%. Σε άλλη μία ανακοίνωση (Br51) ο Breidwood et.al. μελέτησε δύο χάλκινα αγαλματίδια από τις αρχές του τρίτου αιώνα π.Χ. όπου ο κασσίτερος εμφανίζεται με συγκεντρώσεις 7.4 και 10.9%.

5.5 Μελέτη επικασσιτερωμένων μπρούτζινων καθρεπτών της Ελληνιστικής περιόδου

Η ανάλυση με το milli-XRF φασματόμετρο καθαρισμένων μικρο-περιοχών των καθρεπτών από την πίσω όψη έδωσε τη δυνατότητα προσδιορισμού της βασικής χημικής σύστασης του κράματος χαλκού που χρησιμοποιήθηκε (πίνακας 5.2). Στη μπροστινή επιφάνεια των δύο καθρεπτών παρατηρούνται περιοχές με γκριασημί χρωματισμούς που αντιστοιχούν στην πραγματική εικόνα του καθρέπτη αλλά και σε περιοχές με έντονο μαύρο και πράσινο χρώμα.

Καθρἑπτης	Συ	γκεντρώσεις (% κ	.β.)
	Cu	Sn	Pb
M1	70.6 ± 1.0	26.0 ± 2.0	3.4 ± 0.3
M2	70.2 ± 1.0	22.9 ± 2.0	6.8 ± 0.7

Πίνακας 5.2: Στοιχειακές συγκευτρώσεις του βασικού κράματος των δύο καθρεπτών όπως προσδιορίσθηκε από την ανάλυση καθαρισμένων περιοχών με το φασματόμετρο milli-XRF.

Με το φασματόμετρο μίκρο-φθορισμομετρίας XRF οι δύο καθρέπτες αναλύθηκαν με τη διαδικασία των γραμμικών σαρώσεων (εύρος 10 mm, βήμα 0.5 mm) οι χρωματικά διαφορετικές περιοχές. Σε κάθε περίπτωση το εύρος της γραμμικής σάρωσης περιοριζόταν σε συγκεκριμένη χρωματική περιοχή ενώ αναλύθηκαν και οι αντίστοιχες καθαρισμένες περιοχές. Στον καθρέπτη M1 παρουσιάζονται μαύρες και ασημί περιοχές ενώ στον M2 μαύρες, ασημί, πράσινες και γκρι.

Στο σχήμα 5.13 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Sn-La, Cu-Ka, Pb-La και Sn-Ka που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των σαρώσεων ανά χρωματική περιοχή. Οι εντάσεις αυτές είναι κανονικοποιημένες ως προς τις αντίστοιχες τιμές των καθαρισμένων περιοχών.



Σχήμα 5.13: Οι μέσες τιμές των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Sn-La, Cu-Ka, Pb-La και Sn-Ka που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια γραμμικής σάρωσης σε κάθε χρωματική περιοχή. Οι εντάσεις αυτές είναι κανονικοποιημένες ως προς τις αντίστοιχες τιμές των καθαρισμένων περιοχών.

Η σχετική μεταβολή της έντασης κάποιας χαρακτηριστικής ακτίνας Χ ως προς την αντίστοιχη ένταση μιας καθαρισμένης περιοχή μπορεί να δώσει μια εκτίμηση για τον επιφανειακό εμπλουτισμό της επιφάνειας στο συγκεκριμένο στοιχείο. Πιο συγκεκριμένα εάν υπάρχει σχετική αύξηση στην ένταση κάποιου στοιχείου (σε σχέση με την καθαρή περιοχή) τότε το στοιχείο αυτό παρουσιάζει πιθανότατα επιφανειακό εμπλουτισμό. Αντιθέτως μια σχετική μείωση στην ένταση του στοιχείου είναι μια ένδειξη απομάκρυνσης του από την επιφάνεια αν και η παρουσία του σε διάφορα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης (που αποτελούνται από ανθρακικά ή θειικά ανιόντα ή και οξείδια του στοιχείου) δεν μπορεί να αποκλειστεί. Στην περίπτωση που για ένα στοιχείο είναι δυνατή η ανίχνευση των L και Κ χαρακτηριστικών του ακτίνων Χ, τότε στην περίπτωση που παρατηρείται σχετική αύξηση στην ένταση και των δύο χαρακτηριστικών (K και L) τότε το δεδομένο αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το στοιχείο αυτό κατανέμεται στην επιφάνεια. Αντιθέτως αν και οι δύο εντάσεις μειώνονται τότε το στοιχείο αυτό βρίσκεται κάτω από επιφανειακά στρώματα διάβρωσης. Στις ασημί περιοχές και των δύο καθρεπτών παρουσιάζεται αύξηση στις εντάσεις των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών γραμμών του κασσιτέρου με ταυτόχρονη μείωση των εντάσεων του μολύβδου και του χαλκού. Αυτό το δεδομένο υποστηρίζει το σενάριο του εμπλουτισμού της επιφάνεια των καθρεπτών με κασσίτερο (Me86, Se04, In04, In06). Στην αναφορά (In06) ο Ingo et.al. ανέλυσε τις ασημί περιοχές μπρούτζινων καθρεπτών με υψηλό ποσοστό κασσιτέρου (high tin bronze) και πρότεινε ότι ο εμπλουτισμός της επιφάνειάς τους με κασσίτερο είναι υπεύθυνος για την ανακλαστικότητά τους.

Στις μαύρες περιοχές παρουσιάζεται επιπλέον αύξηση στην ένταση της χαρακτηριστικής La του κασσιτέρου (σε σχέση με τις ασημί περιοχές) ιδιαίτερα στην περίπτωση του καθρέπτη M1. Αυτό σημαίνει ότι το στρώμα του επιφανειακού κασσίτερου στη μαύρη περιοχή είναι πιο παχύ από ότι στην ασημί περιοχή. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι στην επιφάνεια μπρούτζινων καθρεπτών με υψηλό ποσοστό σε κασσίτερο δημιουργείται ένα παχύ μαύρο στρώμα από κασσιτερίτη (SnO₂).

Στις πράσινες περιοχές η απουσία της ανίχνευσης του χλωρίου και του θείου οδηγεί στη βάσιμη εκτίμηση ότι τα προϊόντα διάβρωσης αποτελούνται από ανθρακικές ενώσεις του χαλκού (μαλαχίτης). Στις ανοικτόχρωμες πράσινες περιοχές παρατηρείται έντονη μείωση της έντασης του χαλκού, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην τάση του χαλκού να δημιουργεί οξείδια κατά τη διάρκεια της ταφής του μπρούτζινου αντικειμένου. Στη συνέχεια τα οξείδια του χαλκού αποκολλούνται αφήνοντας την επιφάνεια εμπλουτισμένη με προϊόντα διάβρωσης μολύβδου και κασσίτερου (δεύτερη πράσινη περιοχή ανάλυσης για τον καθρέπτη M2, σχήμα 5.13).

Στον καθρέπτη M2 πραγματοποιήθηκε μία γραμμική σάρωση σε εύρος 10.3 mm που περιείχε διαφορετικούς χρωματισμούς (βήμα 500 μm). Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζονται οι εντάσεις όλων των ανιχνευόμενων στοιχείων για κάθε σημείο. Στη φωτογραφία παρουσιάζεται η περιοχή της σάρωσης. Κάθε σημείο ανάλυσης τεκμηριώθηκε όσον αφορά τον χρωματισμό που έχει ώστε να μπορεί να γίνει περαιτέρω αντιστοίχιση των εντάσεων κάθε ανιχνευόμενου στοιχείου με το χρώμα της περιοχής. Στις πράσινες περιοχές της αναλυόμενης περιοχής παρατηρείται αύξηση στην ένταση του Cu-Ka, ενώ στις μαύρες, μικρή αύξηση στην ένταση της χαρακτηριστικής Sn-La του κασσιτέρου. Στα βήματα 5-6 είναι εμφανής η αύξηση στην ένταση του Pb-La (όπως άλλωστε παρατηρήθηκε και στην ανοικτόχρωμη πράσινη περιοχή του M2).

105





Σχήμα 5.14 α: Φωτογραφία της αναλυόμενης περιοχής, b,c,d,e: Σχετικές ευτάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων X Cu-Ka, Pb-La, Sn-La και Sn-Ka αντιστοίχως, για κάθε σημείο ανάλυσης της γραμμικής σάρωσης f: εκτιμώμενα πάχη για το στρώμα του μαλαχίτη στις πράσινες περιοχές.

Εάν θεωρήσουμε ότι οι εντάσεις της χαρακτηριστικής Sn-Ka του κασσιτέρου στα σημεία από τη μέτρηση #6 έως τη #16 είναι το σημείο αναφοράς (I_o), τότε η σχετική μείωση της έντασης στις πράσινες περιοχές (I_m , #17-21) μπορεί να συσχετιστεί με το πάχος του σχηματισμένου στρώματος του μαλαχίτη από την επόμενη σχέση:

$$\xi = -\ln(I_m/I_o) \cdot \rho_m^{-1} \cdot \mu_m^{-1}(Sn - Ka)$$
(5.2)

όπου ξ : το πάχος του στρώματος του μαλαχίτη, ρ_m η πυκνότητα του μαλαχίτη μετρημένη σε g/cm^3 , μ_m : ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης μετρημένος σε cm^2/g για τη χαρακτηριστική Sn-Ka στο στρώμα μαλαχίτη. Το πάχος του μαλαχίτη υπολογίστηκε να κυμαίνεται μεταξύ 150-500 μm και παρουσιάζεται στο γράφημα f του σχήματος 5.14.

5.6 Μελέτη χάλκινων αντικειμένων της ισλαμικής περιόδου

Η χημική σύσταση των χάλκινων αντικειμένων που αναλύθηκαν στο μουσείο Umm Quais στο Irbid της Ιορδανίας προσδιορίστηκε από την ανάλυση μηχανικά «καθαρισμένων» μικρο-περιοχών χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και μικροανάλυση ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS) αλλά και με το φορητό σύστημα μικρο-φθορισιμετρίας (μ-XRF) του Ι.Π.Σ.Φ.. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 5.15 ενώ οι φωτογραφίες των αντικειμένων, αρχαιολογικά στοιχεία προέλευσης μαζί με τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων παρατίθενται στον πίνακα 4 του παραρτήματος των πινάκων.



Σχήμα 5.15: Στοιχειακές συγκευτρώσεις τωυ κύριων στοιχείων των χάλκινων αυτικειμένων από το μουσείο Umm Quais της Ιορδανίας όπως προσδιορίστηκαν από τη μικροανάλυση SEM_EDS και το μ-XRF φασματόμετρο

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η συγκέντρωση του χαλκού ανέρχεται στο 75% στα αντικείμενα με σχήμα δοχείου (#307 και #346), ενώ εκείνη του μολύβδου κυμαίνεται στο εύρος 13-15%. Η συγκέντρωση του κασσίτερου παίρνει τιμές στο

εύρος 7-9% και του ψευδαργύρου στο 1-2%. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του μολύβδου παίρνει τις χαμηλότερες τιμές στα βραχιόλια της Οθωμανικής περιόδου (αντικείμενα #208, 216, 210, 317 και 320) με μέγιστη τιμή τη συγκέντρωση 2.3% στο αντικείμενο 317. Αντίθετα ο ψευδάργυρος παρουσιάζεται με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αυτά τα αντικείμενα σε σύγκριση με τα δοχεία αλλά και στο δακτυλίδι της Οθωμανικής περιόδου (#323).

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η ανάμιξη του χαλκού με άλλα μέταλλα παράγει κράματα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή (είναι σκληρότερα), έχουν μειωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ το χρώμα τους μεταβάλλεται (Ba98). Για παράδειγμα η προσθήκη του μολύβδου σε κράμα χαλκού δημιουργεί ένα πιο εύπλαστο κράμα. Η ανάμιξη ψευδάργυρου με χαλκό παράγει το κράμα του ορείχαλκου. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στον ορείχαλκο, τόσο πιο κίτρινο παρουσιάζεται το κράμα (As92) με αποτέλεσμα να προσομοιάζει το χρώμα του χρυσού. Κατά τη διάρκεια της Οθωμανικής περιόδου αναπτύχθηκε το εμπόριο με την Ευρώπη στην οποία ο ορείχαλκος απόκτησε μεγάλη δημοτικότητα καθώς ήταν ένα φθηνό υποκατάστατο του χρυσού (Ni10, Ba98). Πάνω από τα μισά αντικείμενα που μελετήθηκαν είχαν χρησιμοποιηθεί σαν «χρυσά» βραχιόλια με άλλα ελάσσονα περιεχόμενα στοιχεία τον κασσίτερο, ψευδάργυρο και μόλυβδο.

Το κράμα χαλκού-κασσιτέρου ή αλλιώς μπρούτζος έχει πιο κόκκινο χρώμα (σε σχέση με τον καθαρό χαλκό) και το σχήμα των μπρούτζινων αντικειμένων μπορεί να διαμορφωθεί με σφυρηλάτηση. Σύμφωνα με τα ποσοτικά αποτελέσματα τα αντικείμενα μπορούν να καταταχτούν σε πέντε κατηγορίες κραμάτων:

- 1. Χαλκού (347),
- 2. Μολυβδούχου χαλκού (307, 346),
- 3. Μολυβδούχου ορείχαλκου (208, 210, 317),
- 4. Ορείχαλκου (216, 320, 327) και
- 5. Μολυβδούχου κόκκινου ορείχαλκου (gunmetal) (323)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η ποσοτική ανάλυση των περιεχόμενων στοιχείων του κράματος κάθε αντικειμένου πραγματοποιήθηκε από την ανάλυση μιας μόνο καθαρισμένης μικρο-περιοχής σε κάθε αντικείμενο, εφόσον δεν ήταν επιτρεπτό να υπάρχει μεγαλύτερη καταστρεπτική επέμβαση στη διαμορφωθείσα επιφάνεια του αντικειμένου.

Εκτός της στοιχειακής ανάλυσης του κράματος χαλκού των αντικειμένων που μελετήθηκαν, έγινε συστηματική διερεύνηση των προϊόντων διάβρωσης από τρεις διαφορετικές στοιχειακές μεθόδους ανάλυσης: SEM-EDS, LIBS και μ-XRF. Στην

περίπτωση της μικροανάλυσης SEM-EDS έγινε εξαγωγή από την επιφάνεια συγκεκραμένης ποσότητας του προϊόντος διάβρωσης, ενώ οι άλλες δύο τεχνικές εφαρμόστηκαν *in-situ* αναλύοντας την επιφάνεια ως έχει.

Στον πίνακα 5 του παραρτήματος των πινάκων καταγράφονται τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων των διαβρωμένων περιοχών των αντικειμένων από τα τρία φασματόμετρα (SEM, μ-XRF, LIBS). Τα ανιχνευόμενα στοιχεία έχουν κατηγοριοποιηθεί σαν κύρια (ma), ελάσσονα (mi) και ιχνοστοιχεία (tr) από τη σύγκριση των εντάσεών τους με την ένταση της κορυφής του χαλκού και λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική στοιχειακή ευαισθησία του κάθε φασματόμετρου.

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι στοιχειακές οπότε δεν μπορούν να προσδιορίσουν την παρουσία των χημικών ενώσεων που συνθέτουν τα προϊόντα διάβρωσης. Χρησιμοποιώντας τις σχετικές μεταβολές των εντάσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων στις διαβρωμένες ως προς τις αντίστοιχες των καθαρισμένων περιοχών, με ταυτόχρονη συσχέτιση του υπάρχοντος χρώματος, μπορούμε να υποστηρίξουμε με αξιοπιστία την παρουσία συγκεκριμένων προϊόντων διάβρωσης (Ma73, Ri93, Sc00, Sc02, Or70).

Στις πράσινες περιοχές όπου ανιχνεύεται μόνο (ή κυρίως) ο χαλκός εκτιμάται ο σχηματισμός του μαλαχίτη (Cu₂(OH)₂CO₃) μια και είναι το πιο συχνό προϊόν διάβρωσης του χαλκού στα αρχαιολογικά ευρήματα. Στις υπόλοιπες πράσινες περιοχές όπου εκτός από το χαλκό ανιχνεύτηκε και το χλώριο προτείνεται σαν προϊόν διάβρωσης ο ατακαμίτης ή ο παρατακαμίτης ή κάποια άλλη ένωση όπως ο χλωριούχος χαλκός.

Η ανάλυση με το φασματόμετρο SEM-EDS έδειξε την παρουσία του θείου σε διάφορες πράσινες περιοχές, κάτι που δεν επιβεβαιώθηκε από το φασματόμετρο μ-XRF. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην έντονη παρουσία των M χαρακτηριστικών γραμμών του μολύβδου (Pb-M) (στα φάσματα μ-XRF οι M χαρακτηριστικές του μολύβδου διεγείρονται επιπρόσθετα από τις χαρακτηριστικές Pb-L μέσω του φαινομένου καταιγισμού) οι οποίες μπορούν να υπερκαλύψουν τις χαρακτηριστικές γραμμές του θείου (S-K). Στις περιπτώσεις που δεν ανιχνεύτηκαν οι χαρακτηριστικές Pb-M πρέπει να συνυπολογιστεί ότι τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια του μ-XRF φασματόμετρου για το θείο είναι 0.15% και το γεγονός του ότι η εξέταση της περιοχής έγινε απευθείας πάνω στην επιφάνεια ενώ στην περίπτωση της SEM-EDS ανάλυσης συλλέχθηκε δείγμα από την συγκεκριμένη περιοχή (επομένως οι περιοχές εξέτασης δεν ταυτίζονται).

109

Στις κόκκινες περιοχές προτείνεται ο σχηματισμός των οξειδίων του χαλκού ή του μολύβδου. Στις καφέ περιοχές ανιχνεύονται μόνο ο χαλκός, ο κασσίτερος, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος οπότε τα αντίστοιχα οξείδιά τους είναι και τα πιο πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Στις λευκές περιοχές των αντικειμένων #317, 320 και 323 υπάρχει σχετική αύξηση της παρουσίας του ψευδαργύρου, ενώ η αυξημένη παρουσία του ασβεστίου μπορεί να οφείλεται σε επιμόλυνση από το περιβάλλον ταφής. Στις μαύρες περιοχές των αντικειμένων #327 και 323 τα οξείδια των χαλκού, κασσιτέρου, μολύβδου και ψευδαργύρου είναι τα πιο πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Στις μαύρες περιοχές των αντικειμένων #327 και 323 τα οξείδια των χαλκού, κασσιτέρου, μολύβδου και ψευδαργύρου είναι τα πιο πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Στη γκρι περιοχή του #323 ανιχνεύεται χλώριο οπότε μπορεί να έχει σχηματιστεί χλωριούχος χαλκός ή να υπάρχει χλωριούχο νάτριο σαν επιμόλυνση από το περιβάλλον ταφής. Για την απόλυτη διασαφήνιση των προϊόντων διάβρωσης πρέπει να χρησιμοποιηθούν και άλλες τεχνικές όπως για παράδειγμα η περίθλαση των ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction) που όμως εν γένει απαιτεί την εξαγωγή δείγματος από την επιφάνεια του αντικειμένου.

5.7 Μελέτη αργυρών νομισμάτων της ελληνιστικής περιόδου

Το φασματόμετρο milli-XRF χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης αργυρών νομισμάτων από τη συλλογή του Νομισματικού Μουσείου των Αθηνών. Στον πίνακα 6 του παραρτήματος των πινάκων καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των νομισμάτων, η χρονική περίοδος που ανήκουν αλλά και η όποια επέμβαση έγινε πριν από την ανάλυση ή σε προγενέστερη επέμβαση συντήρησης των νομισμάτων. Στα νομίσματα υπ' αριθμό 35 και 51 που είναι επαργυρωμένα, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αργύρου δεν είναι διαφορετικές από εκείνες των υπόλοιπων νομισμάτων. Τα νομίσματα #61 και #66 παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό σε χαλκό κι αυτό μπορεί να εξηγηθεί είτε από επιπλέον προθήκη χαλκού στο κράμα είτε από τη χρήση ανακυκλωμένου κράματος αργύρου (Me75). Όσον αφορά τα ελάσσονα στοιχεία: ο χρυσός ανιχνεύτηκε σε όλα τα νομίσματα, το βισμούθιο μόνο σε πέντε, ο υδράργυρος σε δύο (με συγκεντρώσεις πάνω από 1%) ενώ ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος παρουσιάζονται με ποσοστά μεγαλύτερα του 0.5% μόνο σε εννέα και έντεκα νομίσματα αντιστοίχως. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με προϋπάρχουσες βάσεις δεδομένων από αναλύσεις νομισμάτων παρόμοιας χρονικής περιόδου (Ha84, Pi10) μπορεί να διαφωτίσουν το πρόβλημα του εντοπισμού των πηγών αργύρου εκείνης της εποχής.

Στη γενικότερη περίπτωση ανάλυσης μεταλλικών κραμάτων αλλά και ειδικότερα όσον αφορά την ανάλυση αργυρών νομισμάτων οι επιφανειακές μετρήσεις μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα σε ότι αφορά τη συγκέντρωση των στοιχείων του κράματος λόγω πιθανού εμπλουτισμού της επιφάνειάς από κάποιο βασικό μέταλλο του κράματος που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο άργυρος (Be08). Ο εμπλουτισμός μπορεί να δημιουργηθεί είτε λόγω του τρόπου κατασκευής των νομισμάτων (BeO4), ή/και της κατεργασίας τους όπως συνέβαινε κυρίως κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής περιόδου (V102), είτε λόγω διάβρωσης (Ci07) ή ακόμα και της κατεργασίας τους κατά τη συντήρηση τους (Be08). Επομένως τα αποτελέσματα αναλυτικών τεχνικών όπως ot XRF, Electron Probe Microanalysis (EPMA) και Particle Induced X-ray Emission (PIXE) όπου το βάθος της αναλυόμενης περιοχής δεν υπερβαίνει τα μερικά δεκάδες μικρόμετρα πρέπει να αξιολογούνται με ιδιαίτερη προσοχή (Sa02,We00). Διαφορετικές μεθοδολογίες έχουν προταθεί για να ελέγξουν την αξιοπιστία του προσδιορισμού στοιχειακών συγκεντρώσεων αργυρών νομισμάτων (Be08, Li03, As06, Gi07, Kl07). Οι περισσότερες βασίζονται στη μελέτη της κατά βάθος κατανομής της συγκέντρωσης του αργύρου. Σύμφωνα με την Beck (BeO4) στα κράματα αργύρου-χαλκού με συγκέντρωση Ag ίση με 72%, η επιφάνεια παρουσιάζει μία φάση με υψηλότερο ποσοστό του στοιχείου (92%), ενώ αναμένεται να μην υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση του αργύρου μεταξύ επιφάνειας και του αργυρού κράματος όταν ο άργυρος περιέχεται σε υψηλά ποσοστά. Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και το 75% των αναλυόμενων νομισμάτων είχαν καθαριστεί με χημικό τρόπο στο παρελθόν, δεν παρουσιάστηκαν διαφορές στη συγκέντρωση του αργύρου μεταξύ αυτών και όσων δεν είχαν καθαριστεί. Αυτό το συμπέρασμα αποτελεί ήδη μία ισχυρή ένδειξη ότι δεν αναμένεται να υπάρχει εμπλουτισμός στην επιφάνεια των αργυρών νομισμάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή. Επιπλέον ο καθαρισμός δεν μετέβαλε τις συγκεντρώσεις των ελασσόνων στοιχείων.

Τρεις αναλυτικές συμπληρωματικές μεθοδολογίες προτάθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ώστε να μπορεί να γίνεται διερεύνηση με έναν αξιόπιστο τρόπο της επιφανειακής/σε βάθος ομοιογένειας των αργυρών νομισμάτων:

 α) Συγκριτική ανάλυση ανάμεσα σε καθαρισμένες/ακαθάριστες περιοχές της επιφάνειας των νομισμάτων.

β) Προσδιορισμός του λόγου Κ/L των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του αργύρου.

111

γ) Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικά παραγόμενων εντάσεων της ελαστικής (Rayleigh) σκέδασης της χαρακτηριστικής κορυφής Κα της πηγής της λυχνίας ακτίνων Χ.

Συγκριτική ανάλυση ανάμεσα σε καθαρισμένες/ακαθάριστες περιοχές της επιφάνειας των νομισμάτων

Τέσσερα νομίσματα επιλέχτηκαν από τη συλλογή και μια περιοχή 1-2 mm² καθαρίστηκε με βελόνα από τα προϊόντα διάβρωσης κοντά στην περιφέρεια. Παρόμοια μέθοδος ακολουθήθηκε και σε παλαιότερες μελέτες (Wa76, Sc89). Οι καθαρισμένες περιοχές σαρώθηκαν με το φορητό φασματόμετρο μικροφθορισιμετρίας (μ-XRF) με τις ακόλουθες συνθήκες μέτρησης: 50 kV, 600 μA, 20s/βήμα, βήμα σάρωσης 200 ή 300 μm και ολική επιφάνεια σάρωσης 0.9x0.9 mm². Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του φίλτρου f₃ (πίνακας 3.3) στην έξοδο της πηγής για την αποφυγή εμφάνισης κορυφών περίθλασης (Ka07). Οι περιοχές ανάλυσης περιείχαν και μη καθαρισμένα τμήματα ώστε να γίνει δυνατή η συγκριτική μελέτη των εντάσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων. Επιφανειακές σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν και στις δύο επιφάνειες των νομισμάτων. Ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X του αργύρου και του χαλκού όπως προσδιορίστηκαν από τις καθαρισμένες και μη καθαρισμένες περιοχές των αργυρών νομισμάτων παρουσιάζονται στο πίνακα 5.3.

NT !	Σχετική απόδοσι	η των ακτίνων Χ
Νομισμα	Περιφέρεια	/Επιφάνεια
#	Ag-Ka	Cu- Ka
2	0.93 ± 0.04	0.75 ± 0.25
4	0.86 ± 0.14	0.92 ± 0.45
28	0.99 ± 0.04	1.29 ± 0.52
76	1.03 ±0.04	0.75 ± 0.26

Πίνακας 5.3: Λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Ag-Ka και Cu-Ka μεταξύ των καθαρισμένων και μη καθαρισμένων περιοχών της επιφάνειας, αντιστοίχως.

Η στατιστική διακύμανση των εντάσεων του αργύρου είναι 3% εκτός από τη περίπτωση του νομίσματος 4 του οποίου η διακύμανση είναι 19%, πιθανότατα λόγω της παρουσίας του υδραργύρου στην επιφάνεια του νομίσματος. Η διακύμανση στις εντάσεις του χαλκού είναι μεγαλύτερη λόγω της στατιστικής αβεβαιότητας στη μέτρηση της κορυφής Cu-Ka.

Για τη διερεύνηση της κατανομής των αναλυόμενων στοιχείων πάνω στην καθαρισμένη και μη καθαρισμένη επιφάνεια αντιστοίχως των αργυρών νομισμάτων πραγματοποιήθηκαν επιφανειακές σαρώσεις σε τρία νομίσματα (#2, #4 και # 28). Οι επιμέρους συνθήκες των μετρήσεων περιγράφονται στις λεζάντες των σχημάτων 5.16 και 5.17.

Η ένταση του χρυσού, στο σχήμα 5.16, δεν παρουσιάζει σοβαρές διακυμάνσεις οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε πως ο χρυσός αποτελεί ελάσσων συστατικό του βασικού κράματος του αργύρου. Από τις επιφανειακές σαρώσεις παρατηρούμε ότι τα στοιχεία σίδηρος και μόλυβδος δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα.



Σχήμα 5.16: Κατανομή της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων X για τα στοιχεία Au, Fe και Pb από την επιφάνεια (δεξιά) και από την καθαρισμένη περιοχή (αριστερά), του νομίσματος #2. Αριστερά- Επιφάνεια: περιοχή ανάλυσης 0.9x0.9 mm², βήμα 0.3 mm, 16 μετρήσεις (n=16), Δεξιά-Τομή: περιοχή ανάλυσης 0.8x0.8 mm², βήμα 0.2 mm, 25 μετρήσεις (n=25). Η δεξιά πλευρά της επιφάνειας έχει καθαριστεί με μηχανικό τρόπο.

Η πιθανή εξήγηση είναι ότι ο μεν μόλυβδος δεν διαλύεται μέσα στον άργυρο (Ka87), ενώ ο σίδηρος μπορεί να προέρχεται από το περιβάλλον ταφής. Η παρουσία του υδραργύρου στα νομίσματα #4, #8 και #61 μπορεί να οφείλεται στο περιβάλλον ταφής (Mu86) ή να προέρχεται από την πρόσμιξή του μέσα στο αρχικό κράμα του αργύρου (Fi71). Η περίπτωση να οφείλεται η παρουσία του υδραργύρου στην εφαρμογή της τεχνικής του αμαλγάματος απορρίφθηκε καθώς η τεχνική αυτή άρχισε να χρησιμοποιείται πολύ αργότερα κατά την ρωμαϊκή περίοδο (Wa76).



Σχήμα 5.17: Κατανομή των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ για τα στοιχεία Hg και Zn από την επιφάνεια (αριστερά) και την τομή (δεξιά) των νομισμάτων #4 και #28, αντίστοιχα. Κατά προσέγγιση το δεξί μέρος της τομής έχει καθαριστεί με μηχανικό τρόπο.

Η μεγάλη διακύμανση που παρατηρείται στην ένταση του υδραργύρου στο νόμισμα #4 σε συνδυασμό με το γεγονός ότι έχει πολύ πιο έντονη παρουσία στην επιφάνεια από ότι στην καθαρισμένη περιοχή, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι ο υδράργυρος έχει επιφανειακή προέλευση, πιθανότατα από το περιβάλλον ταφής. Όσον αφορά την παρουσία του ψευδαργύρου όπως φαίνεται στο σχήμα 5.17 είναι πιο έντονη στην καθαρισμένη περιοχή από ότι στην επιφάνεια. Μπορούμε έτσι να συμπεράνουμε ότι ο ψευδάργυρος περιέχεται στο αρχικό κράμα του αργύρου ενώ στις περιπτώσεις όπου εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούμε να υποθέσουμε ότι το αρχικό κράμα δεν είχε καθαριστεί από προσμίξεις. Σύμφωνα με τον Craddock (Cr95) το μεγαλύτερο μέρος του ψευδαργύρου χάνεται κατά τη διαδικασία της κυπέλλωσης (Pa71).

Προσδιορισμός του λόγου K/L των χαρακτηριστικών ακτίνων X του αργύρου

Το κριτήριο του λόγου K/L προτάθηκε από τον Linke et al (LiO3) για τη διερεύνηση του εμπλουτισμού του αργύρου στην επιφάνεια νομισμάτων του 15^{ου} αιώνα (AsO6, GiO7), ενώ μία παρόμοια μελέτη πραγματοποιήθηκε από τον Klockenkamper et al (KlO7) σε 218 ασημένια νομίσματα Ρωμαϊκής περιόδου. Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε περαιτέρω η καταλληλότητα του λόγου Ag-Ka/Ag-La. Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La όπως προσδιορίστηκαν με το φορητό φασματόμετρο milli-XRF από πρότυπα αργυρά δείγματα αλλά και από τις μετρήσεις στις δύο πλευρές των αργυρών νομισμάτων. Η μεγάλη σχετική στατιστική διακύμανση των μέσων όρων που παρατηρείται στα αποτελέσματα των αργυρών νομισμάτων δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων παρόλο που αν υπήρχε επιφανειακός εμπλουτισμός του αργύρου θα αναμένονταν αρκετά μικρότερες τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La.

Για να υποστηριχτεί η εκτίμηση αυτή έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί βασισμένοι στη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων. Στην προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε θεωρήθηκε ένα δείγμα με διπλή διαστρωμάτωση. Το πρώτο στρώμα αποτελείται από καθαρό άργυρο ενώ το δεύτερο από ένα κράμα αργύρουχαλκού. Το πάχος του πρώτου στρώματος και οι στοιχειακές συγκεντρώσεις του δεύτερου αποτελούν τις μεταβλητές παραμέτρους της θεωρητικής προσομοίωσης. Οι τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La που προσδιορίστηκαν κανονικοποιήθηκαν ως προς την αντίστοιχη τιμή του λόγου που παράγεται από ένα καθαρό δείγμα αργύρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη γραφική παράσταση 5.18.

Στην προσομοίωση συνυπολογίστηκαν τα δευτερογενή φαινόμενα φθορισμού και τα φαινόμενα καταιγισμού (cascade) που προσαυξάνουν την ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων L του αργύρου. Από τη γραφική παράσταση φαίνεται ότι ο λόγος μεταβάλλεται κατά 10% σε ομοιογενή δείγματα όταν η συγκέντρωση του αργύρου μεταβάλλεται από 80-100%. Τα αποτελέσματα δεν υποστηρίζουν την περίπτωση του εμπλουτισμού της επιφάνειας αφού στην περίπτωση αυτή θα αναμένονταν για τα αργυρά νομίσματα μικρότερες τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La από την αντίστοιχη τιμή που έχει ο λόγος στον καθαρό άργυρο (78.3 ± 1.8).

115

Δείγμα	Αριθμός μετρήσεων ή αριθμός δειγμάτων	AgKa/AgLa
Καθαρός Ag	5	78.3 ± 1.8
CNR-141	2	81.1 ± 1.1
CNR-152	4	78.3 ± 3.7
CNR-91	8	78.2 ± 2.2
Νομίσματα (όψη)	79	87.8 ± 10
Νομίσματα (αντίστροφη μεριά)	78	88 ± 11

Πίνακας 5.4: Ο λόγος των εντάσεων Ag-Ka και Ag-La, όπως μετρήθηκαν από τα πρότυπα κράματα αλλά και από τις δύο πλευρές των νομισμάτων.



Σχήμα 5.18: Κανονικοποιημένος τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La για ένα κράμα αργύρουχαλκού (με διάφορες συγκεντρώσεις) επικαλυμμένο από ένα στρώμα καθαρού αργύρου (με διάφορα πάχη).

Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικά παραγόμενων εντάσεων της ελαστικής (Rayleigh) σκέδασης της χαρακτηριστικής κορυφής Κα της πηγής της λυχνίας ακτίνων Χ

Στο σχήμα 5.19 παρουσιάζονται θεωρητικοί υπολογισμοί του βάθους από το οποίο προέρχεται το 90% της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων X του αργύρου (Ag-Ka, Ag-La) αλλά και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας της πηγής (Rh-Ka) από τυπικά κράματα αργύρου-χαλκού με περιεκτικότητα σε άργυρο 95 ή 75%. Η γραφική παράσταση υποδεικνύει ότι το βάθος από το οποίο προέρχεται η πληροφορία για την κύρια χαρακτηριστική της ανόδου της λυχνίας ακτίνων X (Rh-Ka) είναι περίπου 50 μm. Επειδή η ενεργός διατομή της ελαστικής σκέδασης εξαρτάται από το μέσο ατομικό αριθμό του αναλυόμενου δείγματος, εάν υπήρχε μικρότερη ποσότητα αργύρου στο κράμα του αργύρου συγκριτικά με την επιφάνεια τότε θα έπρεπε η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Rh-Ka) να είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει από ένα ομοιογενές κράμα.

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Rh-Ka) μετρήθηκε από τα αργυρά νομίσματα αλλά και από τα πρότυπα κράματα του αργύρου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.20. Οι προσδιορισθείσες εντάσεις κανονικοποιήθηκαν ως προς την αντίστοιχη ένταση που προέρχεται από ένα καθαρό στόχο αργύρου. Ο μέσος όρος των εντάσεων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι 0.936 ± 0.053 και 0.945 ± 0.057 για την εμπρόσθια και την πίσω πλευρά των νομισμάτων αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα νομίσματα συμβαδίζουν με εκείνες των πρότυπων κραμάτων αν και προκύπτουν συστηματικά μικρότερες πειραματικές τιμές από τις θεωρητικά προβλεπόμενες.



Σχήμα 5.19: Προσδιορισμός του βάθους από το οποίο προέρχεται το 90% της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων X του αργύρου (Ag-Ka, Ag-La) αλλά και της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας της κύριας χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του υλικού της ανόδου της λυχνίας ακτίνων X (Rh-Ka).



Σχήμα 5.20: Πειραματικές εντάσεις της ελαστικά σκεδαζόμευης ακτινοβολίας (Rh-Ka) του υλικού της ανόδου της λυχνίας ακτίνων X, όπως προσδιορίστηκε και από τις δύο όψεις των νομισμάτων αλλά και από τα πρότυπα κράματα του αργύρου. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει μια θεωρητική εκτίμηση της έντασης στην περίπτωση ενός τυπικού κράματος αργύρου-χαλκού.

Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι οι ενεργές διατομές της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Rh-Ka) από τα άτομα του αργύρου και του χαλκού δεν είναι γνωστές επακριβώς. Για μια περαιτέρω διερεύνηση έγινε μία ακόμα θεωρητική προσομοίωση. Σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια του κράματος θεωρούμε ότι είναι εμπλουτισμένη με ένα κράμα αργύρου με περιεκτικότητα 98%, έχοντας πάχος 0-40 μm ενώ το κύριο μέρος του κράματος περιέχει άργυρο σε ποσοστό 75%. Οι εντάσεις των Ag-Κα και Rh-Ka υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων, περιλαμβάνοντας την περιγραφή της φασματικής κατανομής, τα δευτερογενή φαινόμενα φθορισμού κ.τ.λ. Οι εντάσεις που προέκυψαν, κανονικοποιήθηκαν ως προς τις αντίστοιχες εντάσεις που προέρχονται από ένα καθαρό στόχο αργύρου και παρουσιάζονται στο σχήμα 5.21 μαζί με τα πειραματικά δεδομένα των αναλυθέντων αργυρών νομισμάτων. Από το αποτελέσματα συνάγεται ότι αν υπάρχει εμπλουτισμός της επιφάνειας θα πρέπει το πάχος του εμπλουτισμού να είναι τουλάχιστον 26 μm και το βασικό μέρος του κράματος να περιέχει 75% άργυρο, ένα συμπέρασμα που βρίσκεται σε αντίφαση με τις τιμές του λόγου Ag-Ka/Ag-La που προσδιορίστηκαν για τα αργυρά νομίσματα. Όλες οι μεθοδολογίες που εξετάστηκαν οδηγούν στην ασφαλή εκτίμηση ότι δεν υπάρχει εμπλουτισμός στην επιφάνεια των αργυρών νομισμάτων.



Σχήμα 5.21: Θεωρητική εκτίμηση των εντάσεων Ag-Ka και Rh-Ka (κανονικοποιημένες ως προς τις αντίστοιχες εντάσεις που προέρχονται από ένα καθαρό στόχο αργύρου) για ένα κράμα αργύρου με επιφανειακή συγκέντρωση αργύρου 98%, μεταβλητού πάχους, και συγκέντρωση αργύρου 75% στο κύριο σώμα του κράματος. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και τα πειραματικά δεδομένα των νομισμάτων (βρίσκονται μέσα στις περιοχές των γραμμοσκιασμένων κουτιών).

5.8 Μελέτη της τεχνικής επιχρύσωσης σε πανοπλίες της μεσαιωνικής περιόδου (16% -17% αιώνας)

Το μουσείο πανοπλιών της Βαλέτας στη Μάλτα περιέχει πάνω 1000 εκθέματα: πανοπλίες, θώρακες, περικεφαλαίες κ.ά.. Μέρος της συλλογής εξετάστηκε και με τα δύο φορητά (milli και micro) φασματόμετρα του Ι.Π.Σ.Φ.. Αναλυτικότερα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εργασίες (Ka07), (De07), ενώ στην παρούσα παράγραφο θα αναφερθούμε μόνο στη μελέτη των επιχρυσωμένων τμημάτων των πανοπλιών. Στο σχήμα 5.22 παρουσιάζονται φωτογραφίες του μεσαιωνικού κράνους που εξετάστηκε και της περιοχής που αναλύθηκε με το μ-XRF φασματόμετρο (με τη διακεκομμένη γραμμή) όπως και οι εντάσεις των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των ανιχνευόμενων στοιχείων. Όσο πιο σκουρόχρωμη είναι η επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του αντίστοιχου στοιχείου. Από τα αποτελέσματα της σάρωσης μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η χωρική κατανομή του υδράργυρου ακολουθεί τις ποσοτικές διακυμάνσεις της αντίστοιχης του χρυσού, γεγονός που δηλώνει ότι η επιχρύσωση πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του αμαλγάματος. Η χωρική κατανομή του χαλκού δεν ακολουθεί απολύτως εκείνη του χρυσού ή του υδραργύρου, πιθανότητα ένα διάλυμα χαλκού τοποθετήθηκε στην αρχή για να υποβοηθήσει την πρόσφυση του αμαλγάματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πανοπλίας (Wi77).

Από τα δεδομένα της επιφανειακής σάρωσης στην επιχρυσωμένη περιοχή της πανοπλίας #6 προσδιορίστηκε η κατά βάρος σχετική αναλογία των ανιχνευόμενων στοιχείων. Οι μέσες τιμές των λόγων που προέκυψαν είναι:

 $\frac{Cu}{Au}$ = (7.8 ± 0.6)% κ.β. και $\frac{Hg}{Au}$ = (16.9 ± 0.5)% κ.β.



Σχήμα 5.22: Κάτω δεξιά παρουσιάζεται η φωτογραφία του αντικειμένου (#6), το βέλος υποδεικνύει τη θέση τις σάρωσης, αριστερά φαίνεται η λεπτομέρεια από την αναλυόμενη περιοχή. Στα γραφήματα παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των ανιχνευόμενων στοιχείων.

Επιφανειακές σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιχρυσωμένες περιοχές και σε έτερο κράνος (#7) καθώς και σε ένα θώρακα (#14). Σε αμφότερες τις

περιπτώσεις τα συμπεράσματα ήταν παρόμοια. Για κάθε σάρωση υπολογίστηκαν οι λόγοι των εντάσεων Au-La/Hg-La. Έπειτα οι τιμές χωρίστηκαν σε υποομάδες ανάλογα με τις τιμές της έντασης της χαρακτηριστικής Au-La. Η κάθε υποομάδα τιμών για παράδειγμα περιέχει τα σημεία ανάλυσης όπου η χαρακτηριστική Au-La παίρνει τιμές μεταξύ 0-10%, 10-20%, 20-30% κ.τ.λ. της μέγιστης τιμής της. Στο σχήμα 5.23 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης τιμής του λόγου Au-La/Hg-La για κάθε υποομάδα τιμών όπως υπολογίστηκαν στη διαδικασία της σάρωσης για κάθε αντικείμενο που εξετάστηκε σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της σχετικής έντασης της χαρακτηριστικής Au-La. Παρατηρείται ότι για κάθε αντικείμενο ο λόγος παραμένει σταθερός σε όλο το εύρος σχετικών τιμών της έντασης της χαρακτηριστικής Au-La, γεγονός που υποδηλώνει ότι ανεξάρτητα από το πάχος της επιχρύσωσης (που εξαρτάται από την τιμή της έντασης του χρυσού, Au-La) η αναλογία χρυσού και υδραργύρου είναι σταθερή γεγονός που επιβεβαιώνει τη χρήση της τεχνική του αμαλγάματος.

Είναι χαρακτηριστικό ότι οι λόγοι των εντάσεων Au-La/Hg-La όπως προσδιορίστηκαν για διαφορετικές πανοπλίες δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους διαφορές στα όρια των στατιστικών διακυμάνσεων, κάτι που ασφαλώς υποδηλώνει παρόμοια τεχνική εφαρμογής του αμαλγάματος.



Σχήμα 5.23: Η μεταβολή της μέσης τιμής του λόγου Au-La/Hg-La για κάθε υποομάδα τιμών όπως υπολογίστηκαν στη διαδικασία της σάρωσης για κάθε αντικείμενο σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της σχετικής έντασης της χαρακτηριστικής του χρυσού, Au-La.

5.9 Συνδυαστική ανάλυση χάλκινων διαβρωμένων κραμάτων με τις αναλυτικές τεχνικές LIBS και μ-XRF

Στο Αρχαιολογικό μουσείο της Αρχαίας Μεσσήνης διερευνήθηκε συγκριτικά η εφαρμογή του μ-XRF φασματόμετρου με το φασματόμετρο LIBS του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας Έρευνας (ITE) (Kan07). Σκοπός της έρευνας ήταν η συγκριτική μελέτη της στοιχειακής ανάλυσης των διαβρωμένων περιοχών με τα δύο φασματόμετρα καθώς και ο προσδιορισμός της κατανομής σε βάθος των στοιχείων που αποτελούν τα προϊόντα διάβρωσης. Οι δύο τεχνικές διαφέρουν ως προς την ευαισθησία τους. Το φασματόμετρο LIBS ανιχνεύει πιο εύκολα τα ελαφριά στοιχεία ενώ το μ-XRF φασματόμετρο έχει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης στα στοιχεία με μεσαίο ατομικό αριθμό. Έτσι ο συνδυασμός των δυο τεχνικών κρίθηκε ιδανικός για τη διάγνωση των προϊόντων διάβρωσης με μικρο-καταστρεπτικό τρόπο.

Τρία μπρούτζινα αντικείμενα εξετάστηκαν: μία ξύστρα (S2), ένας καθρέπτης με υψηλό ποσοστό κασσίτερου (M4) και ένας σαυρωτήρας (W2). Οι στοιχειακές συγκεντρώσεις των κραμάτων των τριών αντικειμένων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5.

Σε κάθε αντικείμενο αναλύθηκαν μηχανικά καθαρισμένες περιοχές με τη χρήση του milli-XRF φασματόμετρου, με το μ-XRF φασματόμετρο μελετήθηκε η φύση της μαύρης πατίνας στα αντικείμενα M4 και S2 ενώ στο W2 αναλύθηκε ένα προϊόν διάβρωσης με πράσινο χρώμα.

Αντικείμενο		Συγκεντρώσεις (%) κ.β.					
	Fe	Cu	As	Sn	Sb	Pb	
M4	0.7	71.4	0.3	23.1	< 0.17	4.4	
S2	0.6	87.1	0.3	11.9	< 0.15	0.1	
W2	0.2	82.1	< 0.3	6.9	< 0.15	10.7	

Πίνακας 5.5: Οι στοιχειακές συγκευτρώσεις των κραμάτων χαλκού των τριών αντικειμένων. Το σχετικό σφάλμα των μετρημένων συγκευτρώσεων για όλα στοιχεία εκτός του Cu κυμαίνεται στο εύρος 5-10%.

Ο συνδυασμός των δύο φασματόμετρων έγινε με δύο τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση οι δέσμες ακτίνων Χ και λέιζερ είχαν ευθυγραμμιστεί πάνω στο ίδιο σημείο του αντικειμένου και ανέλυαν την ίδια περιοχή εναλλάξ (εικόνα 5.7). Σκοπός της συγκεκριμένης μεθοδολογίας ήταν να διερευνηθεί η κατά βάθος κατανομή των στοιχείων που συνθέτουν τα προϊόντα διάβρωσης. Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί ότι σε αυτή τη μεθοδολογία τα δύο φασματόμετρα δεν αναλύουν την ίδια περιοχή αφού το μεν φασματόμετρο LIBS αναλύει τη μάζα που αποκολλάται από την επιφάνειας του αντικειμένου, ενώ το φασματόμετρο μ-XRF αναλύει την εναπομένουσα επιφάνεια.

Στη δεύτερη περίπτωση, αρχικά το φασματόμετρο LIBS αναλύει μια συγκεκριμένη διαβρωμένη περιοχή με τη χρήση συγκεκριμένου αριθμού παλμών λέιζερ και στη συνέχεια πραγματοποιείται μ-XRF σάρωση της επιφάνειας που περιέχει τη συγκεκριμένη περιοχή αποκόλλησης. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η χωρική καταγραφή του διαστάσεων του κρατήρα που δημιουργεί η δέσμη LIBS και η συγκριτική μελέτη της μεταβολής των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X που ανιχνεύονται στην επιφάνεια σχετικά με εκείνες που προέρχονται από το βάθος του κρατήρα για ορισμένο αριθμό παλμών LIBS.



Εικόνα 5.7: Συνδυαστική εφαρμογή των δυο φασματόμετρων μ-XRF και LIBS κατά την ανάλυση προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια της ξύστρας S2.

Η περίπτωση της ευθυγραμμισμένης συνδυαστικής ανάλυσης με τα δύο φασματόμετρα πραγματοποιήθηκε στο αντικείμενο S2. Τα αποτελέσματα από το μXRF (σχήμα 5.24b) δείχνουν ότι η επιφάνεια είναι εμπλουτισμένη με κασσίτερο, αρσενικό και σίδηρο (Sn, As και Fe) ενώ ο χαλκός Cu έχει απομακρυνθεί από την επιφάνεια. Ο λόγος Sn/Cu όπως καταγράφηκε από το LIBS (σχήμα 5.24a) υποστηρίζει τα αποτελέσματα της μ-XRF ανάλυσης. Είναι αξιοσημείωτο ότι μετά από 100 παλμούς δεν έχει απομακρυνθεί όλο το στρώμα της διάβρωσης. Ο Ingo et.al. (InO2) έκανε μια παρόμοια μελέτη πάνω σε μαύρη περιοχή καθρέπτη με υψηλό ποσοστό κασσιτέρου και διαπίστωσε ότι το πάχος της μαύρης πατίνας (κασσιτερίτης) είναι περίπου 60 μm ενώ ανίχνευσε ένα οξείδιο του σιδήρου στην επιφάνεια. Στην παρούσα μελέτη εκτιμάται ότι κατά την ανάλυση με την τεχνική LIBS απομακρύνθηκαν περίπου 10 μm από το επιφανειακό στρώμα της διάβρωσης. Στην εργασία του Caneve (Ca07) αναφέρεται ότι κάθε παλμός λέιζερ μπορεί να απομακρύνει από την επιφάνεια του μπρούτζου ένα στρώμα πάχους 0.08-0.11 μm. Προκαταρτικές μετρήσεις με το λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη έδειξαν ότι απομακρύνει ακόμα λιγότερη ποσότητα υλικού.



Σχήμα 5.24: Συνδυασμός των δύο φασματόμετρων πάνω στο σαυρωτήρα S2. a) Αποτελέσματα LIBS: Μείωση του λόγου Sn/Cu σε σχέση με τον αριθμό των παλμών. Σαν ξεχωριστό σημείο τοποθετήθηκε και ο λόγος από το καθαρό μέταλλο. Ακόμα και μετά από 100 παλμούς δεν έχει φύγει όλο το στρώμα της διάβρωσης. b) Αποτελέσματα μXRF: Μεταβολή στις σχετικές εντάσεις των αντχνευόμενων στοιχείων ως προς τις αντίστοιχες εντάσεις από το καθαρό μέταλλο, όπως ανιχνεύτηκαν από το ίδιο σημείο μετά τους αντίστοιχους παλμούς.

Η δεύτερη συνδυαστική μεθοδολογία εφαρμόσθηκε σε μια πράσινη περιοχή του αντικειμένου W2, αφού είχε προηγηθεί μέτρηση με το LIBS (18 παλμοί). Στο σχήμα 5.25 παρουσιάζεται η διακύμανση των χαρακτηριστικών εντάσεων του χαλκού, κασσιτέρου και μολύβδου (Cu-Ka, Sn-La, Sn-Ka, Pb-La) στην περιοχή σάρωσης. Σημειώνεται ότι όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα στο σχήμα τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ανιχνευόμενου στοιχείου.

Το σχήμα του κρατήρα ξεχωρίζει σε κάθε στοιχειακή χαρτογράφηση από τη διαφοροποίηση που παρατηρείται στις εντάσεις όλων των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια και στο κέντρο του κρατήρα. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος της επιφάνειας σάρωσης, εκτιμήθηκε ότι οι διαστάσεις του κρατήρα LIBS είναι περίπου 120x120 μm².

Από τα αποτελέσματα της μ-XRF σάρωσης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για την κατανομή των διαφόρων στοιχείων στην επιφάνεια και στον κρατήρα. Στην επιφάνεια παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις στις εντάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών του χαλκού και του μολύβδου (Cu-Ka και Pb-La). Οι περιοχές που περιέχουν υψηλές εντάσεις Cu-Ka σχετίζονται με χαμηλές εντάσεις Pb-La και αντιστρόφως. Ο κασσίτερος εμφανίζεται πιο ομοιογενής στην επιφάνεια γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία κασσιτερίτη.



Σχήμα 5.25: Σάρωση με το μXRF πάνω σε πράσινη περιοχή του W2 που περιέχει ένα κρατήρα που δημιουργήθηκε από τους παλμούς του LIBS.

Συγκρίνοντας τις εντάσεις των στοιχείων στην επιφάνεια και στον κρατήρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φασματόμετρο LIBS αποκάλυψε μια περιοχή με λιγότερο κασσίτερο και μόλυβδο και περισσότερο χαλκό σε σχέση με την επιφάνεια. Για την πιστοποίηση της καθαρότητας του κρατήρα (δηλαδή αν αφαιρέθηκαν όλα τα προϊόντα διάβρωσης) οι εντάσεις των ανιχνευόμενων στοιχείων κανονικοποιήθηκαν ως προς τις αντίστοιχες που προέρχονται από την καθαρισμένη περιοχή του αντικειμένου. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στο σχήμα 5.26, από όπου είναι φανερό ότι μετά από 18 παλμούς στην περίπτωση του αντικειμένου W2 έχει απομακρυνθεί ένα μεγάλο ποσοστό του διαβρωμένου στρώματος. Στο σχήμα 5.26b παρουσιάζεται ο λόγος των εντάσεων Pb/Cu όπως αυτές προσδιορίστηκαν από το φασματόμετρο LIBS από όπου επιβεβαιώνονται οι προηγούμενες παρατηρήσεις. Στην περίπτωση του καθρέπτη M4 μετά από 35 παλμούς παρατηρείται ότι η σχετική ένταση της χαρακτηριστικής του κασσιτέρου (Sn-La) παραμένει αρκετά διαφορετική από την αντίστοιχη τιμή στην

καθαρισμένη περιοχή γεγονός που υποδηλώνει ένα παχύ επιφανειακό στρώμα διάβρωσης εμπλουτισμένο σε κασσίτερο (σχήματα 5.26c και 5.26d).



Σχήμα 5.26: Αποτελέσματα από τα δύο φασματόμετρα σε επιφάνειες των αντικειμένων W2 και M4.a,c) Σχετικές εντάσεις (ως προς τις αντίστοιχες από το καθαρό μέταλλο) των χαρακτηριστικών γραμμών του Cu, Sn για διαφορετικούς παλμούς LIBS b,d) Αντίστοιχες μεταβολές των λόγων Pb/Cu και Sn/Cu σε σχέση με τον αριθμό των παλμών LIBS.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Αξιολόγηση ποσοτικών αναλύσεων μ-XRF και σύγκριση με τις μη καταστρεπτικές τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται στο πεδίο της πολιτιστικής κληρονομιάς

6.1 Μεταλλικά κράματα

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απόκλιση των παραγόμενων συγκεντρώσεων σε σχέση με τις αναφορικές τιμές για τα κράματα του χρυσού, του χαλκού και του αργύρου.



Σχήμα 6.1: Οι επί τοις εκατό απόκλιση των παραγόμενων συγκεντρώσεων από τις πραγματικές, για τα κράματα του χρυσού (a), του αργύρου (b) και του χαλκού (c,d).

Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα των αναλύσεων στα κράματα του χρυσού για το κύριο στοιχείο (χρυσός) διαφέρουν από τις πρότυπες συγκεντρώσεις σε ποσοστό μικρότερο του 1% (όσο είναι και το σφάλμα της μέτρησης), ενώ οι διαφορές στον υπολογισμό του αργύρου και του χαλκού είναι μικρότερες από 4% και 3% αντίστοιχα. Στα αποτελέσματα των αργυρών κραμάτων παρατηρούμε ότι το κύριο στοιχείο (άργυρος) υπολογίζεται με σφάλμα μικρότερο του 1% ενώ ο μόλυβδος και ο χαλκός παρουσιάζουν απόκλιση από τις πραγματικές τιμές μικρότερη του 4%.

Στα χάλκινα κράματα ο χαλκός παρουσιάζει σφάλμα μικρότερο του 3.5%, ο κασσίτερος γενικά έχει σφάλμα μικρότερο του 10% εκτός από την περίπτωση του πρότυπου BCR-C όπου η συγκέντρωση του είναι μικρή (0.2%) κοντά στα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια και επομένως δεν ανιχνεύεται σωστά.

Τα υπόλοιπα στοιχεία παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από τις πραγματικές τιμές. Μεγάλα σφάλματα παρουσιάζονται στη περίπτωση όπου η συγκέντρωση του στοιχείου είναι μικρότερη από 0.4% ή/και στην περίπτωση που υπάρχουν αλληλοεπικαλύψεις των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ στο φάσμα. Η ανάλυση του μολύβδου και του αρσενικού είναι δύσκολη όταν τα στοιχεία συνυπάρχουν στο δείγμα επειδή η χαρακτηριστικές τους Pb-La και As-Ka εμφανίζονται στην ίδια ενεργειακή θέση με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των γεγονότων που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή.

Η χαρακτηριστική του ψευδαργύρου Zn-Ka από την άλλη μεριά εμφανίζεται στην ίδια θέση με τη χαρακτηριστική Kβ του χαλκού Cu-Kβ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διάκρισή τους όταν η περιεκτικότητα του ψευδαργύρου είναι μικρότερη από 0.1%.

Πρακτικά για να ανιχνεύεται με ακρίβεια ένα στοιχείο θα πρέπει η συγκέντρωσή του στο δείγμα να είναι τουλάχιστον τέσσερεις φορές πάνω από τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια του στοιχείου. Στην περίπτωση των μεταλλικών κραμάτων είναι δυνατή η ανίχνευση όλων των κύριων στοιχείων με ακρίβεια στις μετρήσεις 1-5%. Τα ελάσσονα στοιχεία ανιχνεύονται με αντίστοιχη ακρίβεια (5%) εκτός από τις περιπτώσεις όπου οι χαρακτηριστικές ακτίνες Χ διαφορετικών στοιχείων είναι στην ίδια ή σε διπλανή θέση, τότε το σφάλμα των μετρήσεων μπορεί να φτάσει το 100%.

Η αξιολόγηση των ποσοτικών αναλύσεων του φασματόμετρου πραγματοποιήθηκε και μέσω μιας μελέτης (He10) κατά τη οποία 19 φασματόμετρα φθορισιμετρίας από 17 εργαστήρια, μελέτησαν 12 κράματα χαλκού. Η μελέτη διοργανώθηκε από το μουσείο Getti. Τα δείγματα προς ανάλυση ήταν τριών ειδών, τέσσερα από αυτά ήταν πρότυπα δείγματα, έξι ήταν κομμάτια ιστορικών κραμάτων χαλκού και δύο προετοιμάστηκαν από τον συγγραφέα της αναφοράς (He10).

Το εργαστήριο του Ι.Π.Σ.Φ. πήρε μέρος και με τα δύο φορητά φασματόμετρα (milli και micro). Κάθε δείγμα μελετήθηκε σε τρείς διαφορετικές περιοχές. Με το μXRF φασματόμετρο επιλέχτηκε να σαρωθούν περιοχές με επιφάνεια 2x2 mm².

Κάθε περιοχή σαρώθηκε με βήμα 0.4 mm (6x5 μετρήσεις), 30 s ανά σημείο, σε τάση και ρεύμα 50 kV και 600 μΑ αντίστοιχα. Τα φάσματα από κάθε περιοχή προστέθηκαν, η ποσοτική ανάλυση έγινε στο «συνολικό» φάσμα της περιοχής. Οι συνθήκες μέτρησης για το milliXRF φασματόμετρο ήταν 40 kV, 100 μΑ, 600 s. Τα αποτελέσματα των εργαστηρίων συγκρίθηκαν και κατατάχθηκαν ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους (από το καλύτερο προς το χειρότερο).

Η κατάταξη των εργαστηρίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του όρου του βαθμού ακριβείας για κάθε ανιχνευόμενο στοιχείο Selement.

$$S_{element} = \sqrt{\Sigma(h^2)/n} \tag{6.1}$$

Όπου,

$$h = \frac{d}{S_{\overline{x}}} \tag{6.2}$$

το h εκφράζει τη διαφορά των τιμών του εκάστοτε εργαστηρίου/φασματόμετρου σε σχέση με τη μέση τιμή που υπολογίστηκε από όλα τα εργαστήρια/φασματόμετρα.

Το *n* εκφράζει τον αριθμό των αποτελεσμάτων για το εκάστοτε στοιχείο από τα δώδεκα δείγματα.

 $d = \overline{x} - \overline{X}$, το d εκφράζει τη διαφορά της μέσης τιμής, της συγκέντρωσης του στοιχείου από όλα τα εργαστήρια \overline{X} , από τη μέση τιμή της συγκέντρωσης του ίδιου στοιχείου από κάθε εργαστήριο \overline{x} ξεχωριστά.

$$\overline{X} = {(\sum \overline{x})}/{p}, \ p$$
 είναι ο αριθμός των εργαστηρίων/φασματόμετρων.

 $S_{\overline{X}} = \sqrt{\Sigma(d^2)/(p-1)}$, το $S_{\overline{X}}$ εκφράζει την τυπική απόκλιση.

Τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν από όλα τα φασματόμετρα (Cu, Zn, Sn και Pb) θεωρήθηκαν σαν τα κύρια στοιχεία των δειγμάτων. Ο βαθμός ακρίβειας για τα κύρια στοιχεία S_{major} ορίστηκε σαν:

$$S_{major} = S_{Cu} + S_{Zn} + S_{Sn} + S_{Pb}$$
(6.3)

Μόνο 14 από τα 19 φασματόμετρα έδωσαν αποτελέσματα για τα Fe, Ni, Al, Sb, οπότε τα στοιχεία αυτά θεωρήθηκαν ελάσσονα στοιχεία του δείγματος. Ο βαθμός ακρίβειας για τα ελάσσονα στοιχεία S_{minor} ορίστηκε σαν:

$$S_{minor} = S_{Fe} + S_{Ni} + S_{Al} + S_{Sb} \tag{6.4}$$

Τα αποτελέσματα τις κατάταξης των εργαστηρίων για τα κύρια στοιχεία και τα ελάσσονα στοιχεία παρουσιάζονται τους παρακάτω πίνακες.

Κατάταξη (ελάσσονα στοιχεία)	(Sminor)	# Εργαστηρίου	Μἑθοδος ποσοτικής ανάλυσης
1	0.3	19	F.P.
2	0.7	3	F.P.
3	0.8	13	F.P.
4	0.8	6	F.P.
5	1.9	8	F.P.

Πίνακας 6.1 : Κατάταξη των εργαστηρίων για τα ελάσσονα στοιχεία. Οι αριθμοί των εργαστηρίων 19 και 6 αντιστοιχούν στο micro και στο milli XRF φασματόμετρο αντίστοιχα.

Κατάταξη (κύρια στοιχεία)	(Sminor)	# Εργαστηρίου	Μἑθοδος ποσοτικής ανάλυσης
1	0.2	13	F.P.
2	0.6	24	F.P.
3	0.7	6	F.P.
4	0.9	19	F.P.
5	0.9	3	F.P.

Πίνακας 6.2 : Κατάταξη των εργαστηρίων για τα κύρια στοιχεία. Οι αριθμοί των εργαστηρίων 19 και 6 αντιστοιχούν στο micro και στο milli XRF φασματόμετρο αντίστοιχα.

6.2 Υαλώδη αντικείμενα

Μια συγκριτική μελέτη μεταξύ της μεθόδου της μικρο-φθορισιμετρίας με την φθορισιμετρία και των ιοντικών τεχνικών (PIXE και PIGE) πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο μη καταστρεπτικών αναλύσεων του Ι.Π.Σ.Φ. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» με αφορμή την ανάλυση υάλων αρχαϊκής περιόδου (So09).

Όλες οι τεχνικές είναι μη καταστρεπτικές και η ανιχνευτική τους ικανότητα καλύπτει ολόκληρο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα. Για τον έλεγχο των παραγόμενων συγκεντρώσεων από τις διαφορετικές τεχνικές (PIXE, μ-XRF και milli-XRF) μελετήθηκαν δύο πρότυπες ύαλοι, NIST-620 και BAM S005B. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.

		NIST 620			BAM S005B			
Στοιχείο /								
, Ένωση	Micro-XRF	Milli XRF	PIXE	Certified Values	Micro-XRF	Milli XRF	PIXE	Certified Values
Na ₂ O		n.d.				n.d.		
(wt%)	17.7 ± 1.4		14.05 ± 0.42	14.39 ± 0.06	11.1 ± 2.7		13.8 ± 0.7	13.7*
MgO		n.d.				n.d.		
(wt%) Al ₂ O ₃	4.69 ± 0.23		1.90 ± 0.19	3.69 ± 0.05	2.63 ± 0.50		1.57 ± 0.08	2.3 *
(wt%) SiO ₂	2.24 ± 0.13	1.32 ± 0.13	3.23 ± 0.49	1.80 ± 0.03	1.97 ± 0.14	1.47 ± 0.14	3.10 ± 0.25	1.1 *
(wt%) K2O	68.8 ± 1.6	72.4 ± 1.7	73.2 ± 0.7	72.08 ± 0.08	73.1 ± 1.7	70.6 ± 1.7	71.4 ± 0.7	71.0*
(wt%) CaO	0.37 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.37 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.63 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.61 ± 0.02	0.7*
(wt%)	5.93 ± 0.21	7.55 ± 0.27	6.90 ± 0.07	7.11 ± 0.05	9.61 ± 0.34	11.0 ± 0.4	10.0 ± 0.4	10.5*
Ti (<i>ppm</i>)					118 ± 7	99 ±13	96 ± 73	98 ± 5
V (<i>ppm</i>) Mn					208 ± 11	-	212 ± 32	195 ± 12
(ppm)					99±5	143 ± 11	122 ± 11	96 ± 3
Fe (ppm)	283 ± 14	306 ± 17	320 ± 41	302 ± 28	287 ± 15	311 ± 18	334 ± 13	295 ± 7
Co (ppm)					43 ± 3	35 ± 7	48 ± 5	39 ± 2
Ni (<i>ppm</i>) Cu					46 ± 3	51 ± 6	59 ± 4	46 ± 2
(ppm)					96 ± 5	96 ± 7	104 ± 5	90 ± 3
Zn (ppm)					161 ± 8	181± 10	185 ± 7	163 ± 5
As (ppm)	380 ± 23	484 ± 25	549 ± 44	426 ± 23	96 ± 5	90 ± 5	105 ± 6	100 ± 8
Sr (ppm)					140 ± 7	150 ± 7	144 ± 9	128 ± 7
Zr (ppm) Mo					680 ± 30	690 ± 30	697 ± 35	623 ± 56
(<i>ppm</i>)					258 ± 13	236 ± 12	213 ± 21	229 ± 8
Pb (ppm)					144 ± 8	167 ± 10	203 ± 14	187 ± 7

Πίνακας 6.3 : Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων υάλωυ (NIST-620 και BAM S005B) όπως υπολογίστηκαυ από τις τεχυικές μ-XRF, milli-XRF και PIXE. *Οι τιμές με αυτή την ένδειξη είναι πληροφοριακές, δευ είναι πιστοποιημένες.

Οι παραγόμενες συγκεντρώσεις των στοιχείων στα πρότυπα δείγματα από την εφαρμογή των διαφορετικών τεχνικών (μ-XRF, milli-XRF και PIXE) είναι παρόμοιες.

Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια κάθε τεχνικής για τα στοιχεία/ενώσεις που περιέχονται στις ύαλους.

Στοιχείο	milli-	Micro-	DIVE	DICE	
/ Ένωση	XRF	XRF	PIAE	FIGE	
Na ₂ O	n.d.	44401	771	490	
Al_2O_3	9384	2866	2674	1520	
SiO_2	2114	1186	278		
C1	219	565	135		
K ₂ O	127	113	175		
CaO	100	37	132		
Ti	78	9	60		
Mn	37	6	35		
Fe	32	6	20		
Co	21	5	44		
Cu	9	5	5		
Zn	7	5	8		
Sr	4	6	10		
Zr	4	6	29		
Sn	42	81	138		
Sb	40	70	293		
Pb	5	13	10		

Πίνακας 6.4 : Τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια για τα στοιχεία που ανιχνεύονται με τις τεχνικές milli-XRF, micro-XRF, PIXE και PIGE σε μια ύαλο.

Τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια υπολογίστηκαν για κάθε στοιχείο *i* από τον αριθμό γεγονότων της κορυφής (*P_i*) και του αντίστοιχου υπόβαθρου (*B_i*) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$DL_{\iota} = 3 \cdot C_i \frac{\sqrt{B_i}}{P_i} \tag{6.5}$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα.

Οι συνθήκες μέτρησης για τις μεθόδους ΡΙΧΕ, ΡΙGE ορίστηκαν (3 MeV, H⁺, 3 nA, 800 s), για micro XRF (50 kV, 600 μA, 600 s) και milli XRF (40 kV με φίλτρο και 15 kV, 300 μA, 1000 s). Από τον πίνακα 6.4 είναι φανερό ότι οι ιοντικές τεχνικές ΡΙΧΕ και ΡΙGE είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ατόμων με μικρούς ατομικούς αριθμούς ενώ οι τεχνικές των ακτίνων X είναι γενικά πιο ευαίσθητες για στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 26.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις 14 υάλων αρχαϊκής περιόδου χρησιμοποιώντας τις μεθόδους milli-XRF, micro-XRF, PIXE, PIGE και EPMA.


Σχήμα 6.2a,b : Σχετικές συγκευτρώσεις τωυ Na, Si, Ca,Fe, Sr και Zr όπως παράχθηκαυ από τις τεχυικές milli-XRF, micro-XRF, PIGE, EPMA ως προς τις αυτίστοιχες συγκευτρώσεις που παράχθηκαυ από την τεχυική PIXE.

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν οι λόγοι των συγκεντρώσεων που παράχθηκαν από την εκάστοτε τεχνική ως προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που παράχθηκαν από την τεχνική ΡΙΧΕ.

Τα αποτελέσματα για τα στοιχεία του νατρίου, πυριτίου και ασβεστίου (Na, Si και Ca) παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2a, ενώ τα αποτελέσματα των στοιχείων του σιδήρου, στροντίου και ζιρκονίου (Fe, Sr και Zr) παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2b. Στη συνέχεια (σχήμα 6.3) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων του δείγματος T11 όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τις τεχνικές XRF και PIXE. Από τις γραφικές παραστάσεις των λόγων του σχήματος 6.2, είναι φανερό ότι υπάρχει γενική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων. Οι όποιες διαφορές θα πρέπει να αποδοθούν στη διαφορετική περιοχή ανάλυσης κατά την εφαρμογή κάθε τεχνικής. Για παράδειγμα η ανίχνευση του νατρίου από τις τεχνικές PIXE (3MeV) και micro XRF προέρχεται από βάθος 5-7 μm, με την τεχνική EPMA από 1-2 μm, ενώ με την τεχνική PIGE από 10 μm. Το φαινόμενο αυτό σε συνδυασμό με την ανομοιογένεια του ίδιου του υλικού μπορεί να προκαλέσει διαφορές στην ποσοτική ανάλυση των αντικειμένων.



Σχήμα 6.3: Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα ανιχνευόμενα ιχνοστοιχεία με τις τεχνικές XRF και PIXE για το δείγμα T11.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Συμπεράσματα και προοπτικές

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε η μεθοδολογία της τεχνικής της μικροφθορισιμετρίας ακτίνων X σε ένα ευρύ φάσμα αναλυτικών εφαρμογών για την ανάλυση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς.

Με τη συστηματική μελέτη των αναλυτικών χαρακτηριστικών των επί μέρους διατάξεων του φασματόμετρου μ-XRF προσδιορίσθηκαν βελτιστοποιημένες πειραματικές συνθήκες ανάλυσης μεταλλικών αντικειμένων. Αναπτύχθηκε πρωτότυπη πειραματική μέθοδος για την ποσοτική ανάλυση ομοιογενών υλικών, ενώ παράλληλα διερευνήθηκαν κατάλληλες μεθοδολογίες για την αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση ανομοιογενών υλικών στη μικροκλίματα. Η μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με την τεχνική μ-XRF αξιολογήθηκε ότι προσφέρει ποσοτικά αποτελέσματα με ακρίβεια καλλίτερη από 10% για ελάσσονα ή ιχνοστοιχεία σε μεταλλικά κράματα και υάλους. Για την περίπτωση

μεταλλικών κραμάτων με εν γένει ανομοιογένειες στη μικροκλίμακα αναπτύχθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι για την εύρεση της βέλτιστης επιφάνειας σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, η σημειακή ανάλυση των κραμάτων χρυσού προσφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα, ενώ για την ανάλυση των αργυρών και χάλκινων κραμάτων απαιτείται μια λεπτομερής επιφανειακή σάρωση.

Οι αναλυτικές εφαρμογές της τεχνικής μ-XRF που διερευνήθηκαν στην παρούσα διατριβή κατέδειξαν το εύρος της αναλυτικής πληροφορίας που μπορεί να εξαχθεί από μια επιτόπια ανάλυση με μια μη καταστρεπτική στοιχειακή τεχνική. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκαν μουσειακές συλλογές μεταλλικών αντικειμένων από χώρες της Μεσογείου και τα πιο βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάπτυξη νέων αναλυτικών μεθοδολογιών είναι τα ακόλουθα: 1) Η τεχνική μ-XRF μέσω της διαδικασίας επιφανειακής σάρωσης μπορεί να ταυτοποιήσει μορφοποιημένα προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια των μεταλλικών αντικειμένων με έμμεσο τρόπο μέσω της χωρικής αλληλο-συσχέτισης των ανιχνευόμενων στοιχείων, 2) στην περίπτωση της επιχρύσωσης μεταλλικών αντικειμένων η τεχνική μ-XRF μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην αξιολόγηση της συγκεκριμένης μεθόδου που εφαρμόστηκε και να προσδιορίσει (αναλόγως με την περίπτωση) το πάχος της επιχρύσωσης και τη χημική σύνθεση του κράματος χρυσού, 3) στην περίπτωση της ανάλυσης αρχαίων κραμάτων

135

χαλκού, η τεχνική μ-XRF μπορεί να προσφέρει αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα με την εφαρμογή κατάλληλου ποσοτικού κριτηρίου που βασίζεται στη σχετική μεταβολή του λόγου των χαρακτηριστικών Κ- και L- γραμμών του Sn, και 4) στην ανάλυση αργυρών νομισμάτων ή καθρεπτών κασσιτέρου της Ελληνιστικής περιόδου η τεχνική μ-XRF με τη βοήθεια κατάλληλων προσομοιώσεων και πειραματικών μεθόδων που προτάθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μπορεί να αξιολογήσει το βαθμού εμπλουτισμού της επιφάνειας σε άργυρο ή κασσίτερο αντιστοίχως.

Η επιτόπια στοιχειακή ανάλυση με την τεχνική μ-XRF αξιολογήθηκε συγκριτικά με την LIBS τεχνική στο χαρακτηρισμό προϊόντων διάβρωσης, ενώ η πρωτότυπη συνδυαστική εφαρμογή τους ανέδειξε δυναμικές προοπτικές. Τα ποσοτικά αποτελέσματα που προέκυψαν με την τεχνική μ-XRF στην περίπτωση ιστορικών μεταλλικών κραμάτων αναφοράς και σύγχρονων προτύπων υάλων είναι σε πολύ ικανοποιητική συμφωνία με αποτελέσματα άλλων μη καταστρεπτικών τεχνικών με συγκρίσιμα ελάχιστα όρια ανιχνευσιμότητας.

Συμπερασματικά, η παρούσα διατριβή συνεισφέρει τα απαραίτητα αναλυτικά εργαλεία και την αναγκαία πιστοποίηση ώστε οι αναλυτικές εφαρμογές της φορητής τεχνικής μ-XRF να έχουν αξιοπιστία και συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μη καταστρεπτικές τεχνικές.

7.2 Προοπτικές

Η παρούσα διατριβή ανέδειξε την ανάγκη της εφαρμογής συμπληρωματικών τεχνικών πάνω στα αντικείμενα πολιτισμικής κληρονομιάς. Επομένως μια από τις προοπτικές της εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη φασματόμετρων που συνδυάζουν διαφορετικές τεχνικές. Η στοιχειακή ανάλυση που παρέχει η τεχνική της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ μπορεί για παράδειγμα να συνδυαστεί με τα αναλυτικά δεδομένα της περιθλασιμετρίας (XRD) που παρέχουν την κρυσταλλική δομή των υλικών σε ένα φασματόμετρο φθορισιμετρίαςπεριθλασιμετρίας (XRF-XRD).

Άλλη μια προοπτική αποτελεί η κατασκευή ενός συνεστιακού φασματόμετρου (confocal XRF). Η ανάπτυξη ενός τέτοιου φασματομέτρου απαιτεί τη χρήση δύο πολυτριχοειδών φακών. Ο πρώτος τοποθετείται ανάμεσα στην πηγή των ακτίνων X και το δείγμα ενώ ο δεύτερος μπροστά από τον ανιχνευτή. Οι δύο φακοί ευθυγραμμίζονται ώστε να εστιάζουν στην ίδια μικροπεριοχή. Με τη διαδικασία της σάρωσης δηλαδή της σχετικής κίνησης δείγματος- φασματόμετρου είναι δυνατή η ανάλυση περιοχών σε διαφορετικό βάθος. Μια προοπτική της μεθόδου της μικρο-φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ αποτελεί η μέθοδος ολικού πεδίου (Full Field XRF). Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται μια μη εστιασμένη δέσμη που προέρχεται από μια πηγή ακτίνων Χ, με αποτέλεσμα να διεγείρεται μια μεγάλη περιοχή του δείγματος. Τα παραγόμενα φωτόνια αφού περάσουν μέσα από ένα ευθυγραμμιστή ή ένα πολυτριχοειδή φακό ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (CCD camera). Ο ανιχνευτής είναι εφοδιασμένος με αισθητήρα 1024x1024 pixels ο οποίος παρέχει τη στοιχειακή χαρτογράφηση της περιοχής χωρίς την ανάγκη της σάρωσης.

Γενικά η μελέτη της οργανολογίας των λυχνιών και των ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στη φθορισιμετρία των ακτίνων Χ μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση της τεχνικής της φθορισιμετρίας των ακτίνων Χ όσον αφορά τη διακριτική ικανότητα και την ευαισθησία των φασματόμετρων.

Παράρτημα Πινάκων Πίνακας 1

ΕΙ God_RS23_ΕιδώλιοΕιδώλιο 1												
Φωτογραφία τις αναλυόμενης περιοχής	Κωδικός/Περιγρα φή της περιοχής ανάλυσης	Φίλτρο/Αριθμός μετρήσεων/ Χρόνος μέτρησης ανά βήμα (s)	Συγκεντρώσεις (%) στατιστικό % σφάλμα στις σαρώσεις)									
		/Περιοχή (mm²)/Βήμα (mm)	Au Ag		Cu							
	Μ/ Κεφάλι, στέμμα, δεξιά πλευρά	No / 1/ 100	95.1	4.45	0.473							
	L / Κεφάλι, στέμμα, αριστερή πλευρά	No / 1/ 100	94.6	4.80	0.545							
	Κ / Κεφάλι δεξί μάγουλο	No / 1/ 100	95.1	4.25	0.587							
	Ι / Κεφάλι δεξί μάγουλο	No / 25 / 20 / 1 x 1 / 0.2	96.1 ± 0.3 (3.4) 95.9*	3.36 ± 0.27 (9) 3.58*	0.526 ± 0.050 (35) 0.456*							
	J / Κεφάλι, στέμμα, πίσω μεριά	No / 30 / 20 / 1 x 1 / 0.2	96.0 ± 0.5 (8.5) 96.4*	3.49 ± 0.51 (12) 3.17*	0.512 ± 0.061 (9) 0.430*							
	Ρ / Χέρι, δεξί	No / 1/ 100	94.6	4.55	0.797							
	U / Χέρι, αριστερό	No / 1/ 100	91.0	8.24	0.866							
	Τ / Μπράτσο, δεξί	No / 1/ 100	94.9	4.57	0.510							
	G / Πόδια	No / 81 / 15 / 2 x 2 / 0.25	95.9 ± 0.8 (3.8) 96.5*	3.60 ± 0.76 (18) 3.19*	0.508 ± 0.115 (35) 0.327*							
		Yes / 25 / 15 / 2 x 2 / 0.4	94.7 ± 0.3 (4.5) 95.0*	4.84 ± 0.33 (10) 4.63*	0.397 ± 0.050 (15) 0.310*							
	S / Πόδια	No / 1/ 100	94.9	4.58	0.465							

\$	Q		Q / Πόδια	No / 1/ 100	94.9	4.59	0.530
			R / Πόδια	No / 1/ 100	95.1	4.44	0.413
X	V		Χ / Πόδια	Yes / 12 / 30 / 0.3 x 0.3 /	94.3 ± 0.3	5.17 ± 0.34	0.457 ± 0.050
A CARACTER	N. Andrews			0.1	(4)	(9)	(11)
		Alt -			94.1*	5.56*	0.357*
	Contraction of the second	1 - 1 - tor	V / Ώμος,	No / 1/ 100	83.2	14.5	2.18
	de la compañía de la comp	138 []	δεξιά πλευρά				
			W / Ώμος,	No / 1/ 100	85.1	12.8	2.05
			δεξιά πλευρά				
		N N	F / Ώμος,	No / 36 / 15 / 1.25 x 1.25 /	83.7 ± 2.4	12.2 ± 1.4	4.08 ± 1.95
	All and		αριστερή	0.25	(5.4)	(19)	(85)
Contract /	ALC: LOS	A CONTRACTOR	πλευρά		83.3*	14.2*	2.48*
		LUS	Ο / Ώμος,	No / 1/ 100	83.9	14.3	1.75
6	Jel - Same	Carles Harris	αριστερή				
			πλευρά				
			Ν / Ώμος,	No / 1/ 100	83.0	13.9	3.02
			αριστερή				
			πλευρά				

	Baal God _RS06_Ειδώλιο 2													
Φωτογραφία τις αναλυόμενης περιοχής	Κωδικός/ Περιγραφή της περιοχής ανάλυσης	Φίλτρο/Αριθμός μετρήσεων/ Χρόνος μέτρησης ανά βήμα (s) /Περιοχή (mm²)/Βήμα (mm)	Συγκεντρώσεις (%) (στατιστικό % σφάλμα στις σαρώσεις)											
			Au	Ag	Cu									
	Β / Κεφάλι, στέμμα	No / 9 / 30 / 0.4 x 0.4 / 0.2	83.5 ± 0.4 (2) 83.4*	14.5 ± 0.4 (3) 14.9*	1.94 ± 0.18 (10) 1.68*									
A PARTY A		Yes / 9 / 30 / 0.4 x 0.4 / 0.2	82.7 ± 0.5 (2) 82.6*	15.5 ± 0.5 (3) 15.8*	1.84 ± 0.18 (12) 1.62*									
A	Α / Κεφάλι, δεξί μάγουλο	No / 12 / 30 / 0.6 x 0.4 / 0.2	83.9 ± 0.8 (4) 85.3*	14.2 ± 0.5 (6) 13.2*	1.89 ± 0.64 (37) 1.48*									
		Yes / 12 / 30 / 0.6 x 0.4 / 0.2	82.7 ± 0.7 (5) 83.1*	15.4 ± 05 (6) 15.6*	1.85 ± 0.51 (36) 1.30*									
C	C / Κεφάλι, αριστερό μάγουλο	Yes / 1 / 100	81.3 ± 0.1	15.0 ± 0.1	3.65 ± 0.03									
	D / Κεφάλι, πίσω μ	No / 9 / 30 / 0.4 x 0.4 / 0.2	82.6 ± 1.4 (28) 83.4*	13.9 ± 1.0 (33) 15.6*	3.41 ± 0.95 (39) 2.99*									
		Yes / 9 / 30/ 0.4 x 0.4 / 0.2	81.4 ± 1.7 (12) 83.4*	15.1 ± 1.3 (13) 14.4*	3.42 ± 1.08 (39) 2.71*									

Baal God_3572_Ειδώλιο 3											
Φωτογραφία τις αναλυόμενης περιοχής	Κωδικός/ Περιγραφή της περιοχής ανάλυσης	Φίλτρο/Αριθμός μετρήσεων/ Χρόνος μέτρησης ανά βήμα (s) /Περιοχή (mm²)/Βήμα	Συγκεντρώσεις (%) (στατιστικό % σφάλμα στις σαρώσεις)								
		(mm)	Au	Ag	Cu						
A	Α / Κεφάλι, δεξι μάγουλο	No / 12 / 30 / 0.4 x 0.4 / 0.1	83.3 ± 1.3 (33) 83.2*	14.2 ± 1.1 (37) 14.0*	2.41 ± 0.66 (31) 2.78*						
		Yes / 12 / 30 / 0.4 x 0.4 / 0.1	82.7 ± 0.7 (33) 82.0*	15.1 ± 0.5 (32) 15.1*	2.19 ± 0.55 (36) 2.86*						

Πίνακες 1,2,3: Παρουσιάζουται οι φωτογραφίες και η περιγραφή των αναλυόμενων περιοχών, οι συνθήκες μέτρησης και οι συγκευτρώσεις των επιχρυσωμένων περιοχών των τριών ειδωλίων.

(*) Οι τιμές με αυτή την ένδειξη, αναφέρονται στην περίπτωση όπου κατά την ποσοτική ανάλυση των περιοχών σάρωσης χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες τιμές των εντάσεων του χαλκού.

Αντικείμενο/αριθμός μουσείου	Εποχή	Συγκεντρώσεις ανίχνευσης (%)	των στοιχείων
		SEM-EDS	µ-XRF
/ 307	Umayyad (661-750 µ.X.)	Cu: 76 Zn: 0.48 Ni: - Sn: 9.5 Pb: 13.5 Fe: 0.47 As: -	Cu: 82 Zn: 0.46 Ni: - Sn: 14.2 Pb: 3.2 Fe: - As: -
/ 346	Umayyad (661-750 µ.X.)	Cu: 76 Zn: 0.82 Ni: - Sn: 8.2 Pb: 14.6 Fe: 0.28 As: -	Cu: 82 Zn: 0.34 Ni: - Sn: 10.5 Pb: 6.8 Fe: 0.087 As: -
/ 347	Umayyad (661-750 µ.X.)	Cu: 99 Zn: 0.05 Ni: - Sn: 0.16 Pb: 0.02 Fe: 0.25 As: -	
/208	Πρώιμη Οθωμανική περίοδος	Cu: 84 Zn: 11.9 Ni: - Sn: 0.64 Pb: 1.2 Fe: 0.14 As: -	Cu: 83 Zn: 12.9 Ni: - Sn: 1.1 Pb: 2.1 Fe: 0.10 As: 0.27
/ 216	Οθωμανική περίοδος (1516-1919 μ.Χ)	Cu: 78 Zn: 21 Ni: - Sn: - Pb: - Fe: 0.56 As: -	Cu: 76 Zn: 21 Ni: 0.83 Sn: 0.46 Pb: 0.53 Fe: 0.40 As: 0.16
210	Οθωμανική περίοδος (1516-1919 μ.Χ)	Cu: 63 Zn: 35 Ni: - Sn: 0.28 Pb: 0.55 Fe: 0.13 As: -	
/ 317	Οθωμανική περίοδος (1516-1919 μ.Χ)	Cu: 83 Zn: 12.1 Ni: - Sn: 1.2 Pb: 2.3 Fe: 0.39 As: -	Cu: 82 Zn: 13.1 Ni: 0.59 Sn: 1.6 Pb: 2.2 Fe: 0.42 As: 0.12
/ 320	Οθωμανική περίοδος (1516-1919 μ.Χ)	Cu: 79 Zn: 17.4 Ni: - Sn: 0.12 Pb: 0.23 Fe: 0.25 As: -	Cu: 82 Zn: 17.7 Ni: - Sn: - Pb: 0.011 Fe: 0.13

			As: 0.068
	Οθωμανική περίοδος (1516-1919 μ.Χ)	Cu: 69 Zn: 30 Ni: - Sn: 0.16 Pb: -	Cu: 75 Zn: 25 Ni: - Sn: - Pb: -
		Fe: 0.23 As: -	Fe: - As: -
	Μεταγενέστερη	Cu: 83	Cu: 84
	Οθωμανική	Ni: -	Ni: -
	περίοδος	Sn: 5.0	Sn: 6.6
/ 323		Fe: 0.33	Fe: 0.026
		As: -	As: 0.27

Πίνακας 4: Στου πίνακα παρουσιάζουται οι φωτογραφίες των δειγμάτων, η χρονική περίοδος που ανήκουν και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχουν, όπως μετρήθηκαν από τα δύο φασματόμετρα SEM_EDX και μ-XRF.

щ	V	OEM	VDD	LIDO	Π.Ο!
#	χρωμα	SEM	µ-XRF	LIBS	Πιθανο
	αναλυόμενης				προϊόν
	περιοχής				διάβρωσης
307	Μέταλλο	Cu(ma).Sn(ma).Pb(ma).	Cu(ma).Sn(ma).Pb(ma).	Cu(ma).Sn(ma).	Μολυβδούχος
		Zn(mi) Fe(mi)	Fe(tr)	Ph(ma) $Zn(mi)$	
	TZ !			$O_{22}(ma), D_{12}(ma)$	
	κοκκινη	n/a	n/a	Cu(ma),Pb(ma)	Οςειοιά
					Χαλκού και
					Μολύβδου
	Ποάσινη	Cu(ma).S(ma).Cl(ma)	n/a	Cu(ma)	Ενώσεις Cu-
		Pb(mi)) $Zn(mi)$,	()	S
		$F_{0}(mi), S_{0}(mi)$			C_{11} C_{1}
0.4.6	261 22				
346	Μεταλλο	Cu(ma),Sn(ma),Pb(ma),	Cu(ma),Sn(ma),Pb(ma),	Cu(ma),Sn(ma),	Μολυβόουχος
		Zn(mi), Fe(mi)	As(mi)	Pb(ma)	μπρούτζος
	Πράσινη	Cu(ma),Sn(ma),Pb(ma),	Cu(ma),Cl(ma), Pb(ma),	Cu(ma)	Ενώσεις Cu-
		S(ma), Cl(ma), Zn(mi),	Sn(tr)		Cl.
		Fe(mi)			Ph Cu-O
	Vana		$C_{11}(m_0)$ Sp(m_0) $C_{1}(m_0)$	n/o	Fuchana Cu
	κάψε	п/а	Cu(ma),Sn(ma),Ci(m),	n/a	
			Pb(mi), As(mi)		CI, Cu-S, Pb
347	Μέταλλο	Cu(ma),Sn(ma)	n/a	Cu(ma),Sn(ma),	Κράμα
				Pb(ma)	Χαλκού
	Ποάσινη	$C_{11}(ma) C_{1}(ma) S(mi)$	n/a	n/a	Every C_{11}
	iipuotvij	Db(mi) $Zn(mi)$ $Eo(mi)$	11/ a	11/ a	
					CI
		Sn(mi)			
208	Μέταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Fe(mi),	Cu(ma),Zn(ma),Pb(mi),	Cu(ma),Zn(ma),	Μολυβδούχος
		Sn(mi), Pb(mi)	Sn(mi-tr), Fe(tr),As(tr)	Pb(ma)	μπρούτζος
	Κόκκινη	n/a	Cu(ma), Zn(ma), Pb(mi),	Cu(ma).Zn(mi)	Οξείδια
		/ <i>~</i>	$Sn(mi_tr) As(tr)$	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	Χαλκού
	Π		$O_{1}(m-t), M_{2}(m-s) O_{1}(m-s)$	$O_{22}(z_{22}, z_{2})$	Fuil and Ora
	Πρασινη	Cu(ma),S(mi),Zn(mi),	Cu(ma),Zn(ma),Cl(ma),	Cu(ma)	Evageis Cu-
		Cl(mi),Pb(mi),Fe(mi),	Pb(mi), Sn(mi-tr)		CI
		Sn(mi)			
216	Μέταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Fe(mi)	Cu(ma),Zn(ma),Pb(mi),	Cu(ma),Zn(ma)	Μπρούτζος
			As(tr), Fe(mi), Ni(mi)		1 3 3
	Konzuzium	n/o	$C_{11}(m_2)$ $Z_{22}(m_2)$ $C_{22}(m_1)$	Culmo	Evorence Cu
	NOKKIVI	11/a	$\Delta_{\alpha}(t_{rr}) = \sum_{i=1}^{n} (t_{rr}) = D_{\alpha}(t_{rr})$	Culina	
			As(II), Fe(II), PD(III)		0,
					Cu-Cl
	Πράσινη	Cu(ma),S(mi),Zn(mi),	Cu(ma),Cl(mi),Ca(mi),	Cu(ma),Zn(ma)	Ενώσεις Cu-
			Pb(tr), Fe(tr), As(tr)		C1
	Καωέ	n/a	$C_{11}(ma)$ $Z_{n}(ma)$ $C_{1}(mi)$	n/a	Ενώσεις Cu-
	παφυ	11 <i>7</i> α	$C_{\alpha}(tr) Pb(tr) F_{\alpha}(tr)$	ii/ a	
			Ca(t), ID(t), IC(t),		0,
			AS(LF)		Zn-O, Cu-Ci
210	Μέταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Fe(mi),	n/a	Cu(ma),Zn(ma)	Μπρούτζος
		Sn(mi), Pb(mi)			
	Mayon	Cu(ma).Zn(ma).S(mi).	n/a	Cu(ma).Zn(ma)	Ενώσεις Cu-
		Cl(mi) Fe(mi) Sn(mi)	,		0
		Dh(mi)			$\overline{7n}$ 0
017	261 22			1	
317	Μεταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Fe(mi),	Cu(ma),Zn(ma),Sn(mi),	n/a	Μολυβοουχος
		Sn(mi),Pb(mi)	Pb(mi), Ca(tr),Fe(tr)		Χαλκός
	Πράσινη	Cu(ma),Zn(mi),Fe(mi),	Cu(ma),Zn(mi),Ca(ma),	n/a	Μαλαχίτης
		Sn(mi), Pb(mi),Cl(mi),	Pb(mi), Fe(tr), Sn(tr)		
		S(mi)			
	Vana				Euchania Car O
	κάφε	n/a	Cu(ma), Zn(ma), Fe(m),	n/a	Ενωσείς Cu-O
			Pb(mi), Sn(tr)		
	Λευκή	n/a	Cu(ma),Zn(ma), Fe(mi),	n/a	CaCO ₃
			Pb(mi), Sn(tr), Ca(tr)		
320	Μέταλλο	Cu(ma) Zn(ma) Fe(mi)	$C_{11}(ma)$ $Z_{12}(ma)$ $Fe(tr)$	Cu(ma) Zn(ma)	Μποοιμίζος
520		Sn(mi) Ph(mi)	Ph(tr)	~~(
	T - l - u	$O_{1}(m) = O_{1}(m)$	$\frac{1}{2} O(1) = \frac{1}{2} O(1) = \frac{1}$	(mag)	Enders O
	πρασινη	Cu(ma),Cl(ma),Zn(mi),	Cu(ma),Cl(ma),Zn(tr),	Ca(ma)	ενωσεις Cu-
		Fe(mi), Sn(mi),Pb(mi)	Pb(tr)		CI
	Καφέ	n/a	Cu(ma),Cl(ma),Zn(tr),	n/a	Ενώσεις Cu-
			Pb(tr)		0. Ŭ
					Zn-O
	Δουμεή	n/a	n/a	$7n(m_0)$	Endora 7-
1	11CUKI	11/a	11/a		μια το

327	Μέταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Fe(mi), Sn(mi)	Cu(ma),Zn(ma)	Cu(ma),Zn(ma), Sn(tr)	Μπρούτζος
	Κόκκινη	Cu(ma),Zn(ma),S(mi), Cl(mi),Fe(mi)	Cu(ma),Zn(ma),Ca(mi)	n/a	Ενώσεις Cu-O
	Συγκόληση	n/a	Cu(ma),Zn(ma),Pb(ma), Sn(ma)	Cu(ma),Pb(ma), Sn(ma)	Ενώσεις Pb, Sn
	Κίτρινη	n/a	Cu(ma),Zn(ma),Ca(mi)	n/a	Ενώσεις Cu- O, Zn-O
323	Μέταλλο	Cu(ma),Zn(ma),Sn(ma), Pb(mi),Fe(mi)	Cu(ma),Zn(ma),Sn(ma), Pb(mi),Fe(tr)	n/a	Gunmetal
	Πράσινη	Cu(ma),Zn(ma),Sn(ma), Cl(ma),S(mi), Fe(mi)	Cu(ma),Cl(ma),Sn(ma), Zn(mi),Fe(mi),As(tr), Pb(tr)	n/a	Ενώσεις Cu- Cl
	Μαύρη	n/a	n/a	Cu(ma),Zn(ma), Sn(ma),Pb(mi)	Ενώσεις Sn-O
	Λευκή	n/a	Cu(ma),Zn(ma),Ca(ma), Sn(ma),Fe(mi),Pb(tr)	n/a	Ενώσεις Ca

Πίνακας 5 : Ανιχνευόμενα στοιχεία από τα τρία διαφορετικά φασματόμετρα για διάφορες χρωματικές περιοχές των αντικειμένων. Οι δείκτες (ma),(mi) και (tr) αναφέρονται στα κύρια, ελάσσονα και στα ιχνοστοιχεία αντίστοιχα.

		Αριθμός				Συγκέντρωση (%)							Καθαρι-	
# (N=82*)	Βασι- λεία	Σβορώνο υ	Δραχ	Νομι- σματο	Ημερο μηνία									σμοί (στο παρελθό
				κοποίο	(B.C.)	Ag	Cu	Au	Pb	Bi <	Fe	Zn <	Hg <	v)
1	Ptolem y I	18ª	4	Egypt	317- 311	99. 0	0.09 5	0.4 6	0.20	0.0 2	0.29	0.0 2	0.0 2	S
2	Ptolem y I	24α	4	Egypt	317- 311	96. 1	0.25 0	0.5 1	0.09	< 0.0 2	3.00	< 0.0 2	< 0.0 2	s
3	Ptolem y I	42 ^ε	4	Egypt	311- 305	99. 4	0.04 2	0.1 8	0.26	< 0.0 2	< 0.07	0.0 3	< 0.0 2	СМ
4	Ptolem y I	35β	1/2	Egypt	311- 305	97. 3	< 0.02 5	0.3 7	0.37	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	2.0 0	S
5	Ptolem y I	146ζ	4	Egypt	305- 285	99. 2	< 0.02 5	0.5 4	0.23	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	s
6	Ptolem y I	1460	4	Egypt	305- 285	99. 2	0.13 0	0.6 4	0.04 1	< 0.0 2	< 0.07	0.0 4	< 0.0 2	C+HM
7	Ptolem y I	1688	4	Egypt	305- 285	99. 3	0.03 9	0.4 1	0.29	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
8	Ptolem y I	168στ	4	Egypt	305- 285	95. 3	0.09 1	1.0 0	0.37	< 0.0 2	0.25	< 0.0 2	3.0 0	N
10	Ptolem y I	117ª	4	Egypt	305- 285	99. 3	0.09 9	0.4 2	0.17	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
11	Ptolem y I	183ª	4	Egypt	305- 285	99. 1	0.10 0	0.4 6	0.31	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
12	Ptolem y I	2058	4	Egypt	305- 285	98. 9	0.11 0	0.4 8	0.48	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
13	Ptolem y I	245β	4	Egypt	305- 285	98. 2	0.09 7	0.6 9	0.15	< 0.0 2	< 0.07	0.8 6	< 0.0 2	СМ
14	Ptolem y I	254ª	4	Egypt	305- 285	98. 9	0.16 0	0.4 5	0.53	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
15	Ptolem y I	263ª	4	Egypt	305- 285	99. 1	0.12 0	0.4 3	0.33	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	N
16	Ptolem y II	364ª	1	Egypt	285- 246	96. 8	0.23	0.7 3	0.19	< 0.0 2	2.00	< 0.0 2	< 0.0 2	S?
17	Ptolem y II	366ª	4	Egypt	285- 246	98. 7	0.06 6	0.5 8	0.68	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
18	Ptolem y II	373β	4	Egypt	285- 246	98. 6	0.32 0	0.7 0	0.33	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
20	Ptolem y II	395β	4	Egypt	285- 272	98. 8	0.10 0	0.6 7	0.12	< 0.0 2	0.27	< 0.0 2	< 0.0 2	C?
22	Ptolem y II	420 ^α α	10	Egypt	270	97. 7	0.49 0	0.7 1	0.32	< 0.0 2	0.78	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ

	1	1	1		1	1	1	1	1	r	1	r	1	r
23	Ptolem y II	421ª	4	Egypt	270	99. 1	< 0.02 5	0.6 3	0.28	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
24	Ptolem y II	435ª	4	Egypt	267	98. 9	0.08 4	0.6 6	0.39	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
25	Ptolem v II	444a	10	Egypt	266	98. 9	0.06 5	0.5 8	0.25	< 0.0 2	0.21	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
26	Ptolem v II	488ª	10	Egypt	258	98. 9	0.09	0.5 3	0.14	< 0.0 2	0.31	< 0.0 2	< 0.0 2	С
27	Ptolem v II	496ª	10	Egypt	254	98. 2	0.09 0	0.5 6	0.36	< 0.0 2	0.34	0.4 6	< 0.0 2	СМ
28	Ptolem v II	420ª	10	Egypt	270	92. 5	0.46	1.0	3.00	< 0.0 2	0.24	3.0	< 0.0 2	СМ
29	Ptolem v II	5678	4	Egypt	281	99. 1	0.14	0.5 4	0.24	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
30	Ptolem v II	596ª	4	Egypt	266	98. 8	0.12 0	0.5 0	0.36	< 0.0 2	0.18	< 0.0 2	< 0.0 2	С
31	Ptolem v II	596β	4	Egypt	266	99. 4	< 0.02 5	0.5 8	0.05	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
32	Ptolem v II	602β	1	Egypt	285- 246	98. 8	0.18 0	0.5 0	0.55	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
33	Ptolem y II	626ª	4	Tyre	285/4	99. 2	0.18 0	0.4 3	0.07 6	< 0.0 2	0.07 2	< 0.0 2	< 0.0 2	С
34	Ptolem y II	626β	4	Tyre	285/4	99. 0	0.09 6	0.4 6	0.20	< 0.0 2	0.28	< 0.0 2	< 0.0 2	С
35	Ptolem y II	637ιζ	4	Tyre	279	98. 7	0.43 0	0.7 6	0.08	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
36	Ptolem y II	713β	4	Sidon	285/4	99. 1	< 0.02 5	0.7 1	0.16	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
37	Ptolem y II	734ª	4	Sidon	255	99. 1	< 0.02 5	0.6 8	0.18	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
38	Ptolem y II	775ª	4	Ptolem ais	254	98. 6	0.11 0	0.6 8	0.57	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
39	Ptolem y II	828ª	4	Gaza	255	98. 5	< 0.02 5	0.5 1	0.72	< 0.0 2	0.22	< 0.0 2	< 0.0 2	С
					285- 246 or 247/6									
40	Ptolem y II/III	902β	4	Ephes us	- 221/2 0	98. 7	0.17 0	0.7 9	0.31	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
					285- 246 or 247/6									
41	Ptolem y II/III	903ª	4	Ephes us	- 221/2 0	98. 9	0.11 0	0.7 4	0.21	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ

					285- 246 or									
	Dtolom			Enhoa	247/6	07	0.02			<		0.2	<	
42	y II/III	905γ	4	us	0	97. 7	0.03 9	1.1	0.32	0.0 2	0.47	0.3 9	2	СМ
					285- 246 or 247/6					£		£	-	
43	Ptolem y II/III	907ª	4	Uncert ain ^a	221/2 0	98. 5	0.24 0	1.0 0	0.26	0.0 2	< 0.07	0.0 2	0.0 2	СМ
	Ptolem					00	0.04	0.6		<		<	<	
44	y III	938β	10	Egypt	245	2 2	7 7	5	0.13	2	0.07	2	2	СМ
45	Ptolem y III	940δ	10	Egypt	242	94. 8	0.21 0	0.7 4	0.66	< 0.0 2	0.62	3.0 0	< 0.0 2	C+(M)
46	Ptolem y III	961ª	10	Egypt	221	96. 6	0.10 0	0.8 1	2.00	< 0.0 2	0.63	< 0.0 2	< 0.0 2	N
48	Ptolem y III	988ª	12	Egypt	247/6 - 221/2 0	99. 1	< 0.02 5	0.7 7	0.16	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
49	Ptolem y III	989ª	5	Egypt	247/6 - 221/2 0	99	< 0.02 5	1.0 0	< 0.02	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
50	Ptolem y III	1013ª	4	Tyre	245	98. 4	0.06 5	0.5 3	0.79	< 0.0 2	0.21	< 0.0 2	< 0.0 2	NO
51	Ptolem y III	1014ª	4	Tyre	245	98. 0	0.29 0	0.6 8	0.41	< 0.0 2	< 0.07	0.6 6	< 0.0 2	СМ
52	Ptolem y III	1015ª	4	Tyre	244	98. 4	0.10 0	0.6 1	0.50	< 0.0 2	0.42	< 0.0 2	< 0.0 2	S
53	Ptolem y III	1019ª	4	Tyre	243	95. 7	0.03 3	0.8 2	1.10	< 0.0 2	0.18	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
54	Ptolem y III	1025ª	4	Sidon	245	98. 9	0.05 4	0.6 7	0.40	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
55	Ptolem y III	1027ª	4	Sidon	244	98. 1	0.14 0	0.6 0	0.77	0.2 1	0.16	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
56	Ptolem y III	1031ª	4	Sidon	242	95. 1	0.12 0	0.7 4	2.00	< 0.0 2	2.00	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
57	Ptolem y III	1033ª	4	Sidon	241	97. 2	0.14 0	0.6 5	1.00	< 0.0 2	1.00	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
58	Ptolem y III	1035ª	4	Ptolem ais	245	98. 2	0.10 0	0.7 5	0.73	< 0.0 2	< 0.07	0.2 4	< 0.0 2	СМ
59	Ptolem y III	1036ª	4	Ptolem ais	244	98. 1	0.03 1	0.5 9	0.88	< 0.0 2	0.29	0.0 9	< 0.0 2	С
60	Ptolem y III	1090ª	4	Marat hus	240	98. 2	0.41 0	0.6 7	0.67	< 0.0 2	< 0.07	0.0 4	< 0.0 2	s
61	Ptolem y III	1091ª	4	Marat hus	239	87. 6	11.0	0.4 5	0.47	< 0.0 2	< 0.07	0.0 8	0.3 5	C+HM

62	Ptolem y III	1102ª	4	Marat hus	230	97. 1	0.79 0	0.5 0	0.97	< 0.0 2	0.55	0.0 4	< 0.0 2	СМ
63	Ptolem y III	1103ª	4	Marat hus	229	97. 9	0.64 0	0.7 1	0.55	< 0.0 2	0.22	< 0.0 2	< 0.0 2	С
64	Ptolem y III	1105ª	4	Marat hus	228	98. 5	0.12 0	0.5 7	0.84	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	S
65	Ptolem y III	1108ª	4	Marat hus	225	98. 3	0.44 0	0.7 6	0.51	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	S
66	Ptolem y III	1109ª	4	Marat hus	224	92. 9	3.0	1.0 0	1.00	< 0.0 2	0.10	2.0 0	< 0.0 2	СМ
67	Ptolem y IV	1115ª	4	Egypt	221/2 0- 204/3	99. 3	< 0.02 5	0.6 1	0.10	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	N
68	Ptolem y IV	1122β	4	Egypt	221/2 0- 204/3	96. 2	0.21 0	2.0 0	0.85	< 0.0 2	< 0.07	0.6 9	< 0.0 2	СМ
69	Ptolem y IV	1124ª	4	Egypt	221/2 0- 204/3	98. 5	0.03 2	1.4	0.05	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	C+HM
70	Ptolem y IV	1135ª	4	Egypt	221/2 0- 204/3	97. 6	1.0	0.8 5	0.17	< 0.0 2	0.24	0.1 2	< 0.0 2	СМ
71	Ptolem y IV	1181ª		Tyre	221/2 0- 204/3	96. 4	0.28 0	1.4	0.99	< 0.0 2	< 0.07	0.9 6	< 0.0 2	СМ
72	Ptolem y IV	1188ª	4	Ascalo n	221/2 0- 204/3	98. 5	0.19 0	1.0 0	0.21	< 0.0 2	0.11	< 0.0 2	< 0.0 2	N
73	Ptolem y IV	1209ª	2	Egypt	210	98. 3	0.06 8	0.5 0	1.10	0.0 3	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
74	Ptolem y IV	1212β	2	Egypt	206	96. 4	0.07 2	0.2 8	3.00	0.0 4	0.20	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
75	Ptolem y V	1216ª	2	Egypt	202	98. 5	0.16 0	0.5 1	0.75	0.0 5	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	S
76	Ptolem y V	1226ª	2	Egypt	195	98. 4	0.14 0	0.2 5	1.20	0.0 4	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
77	Ptolem y V	1231 ^ε	4	Egypt	205/4 -180	98. 9	< 0.02 5	0.9 6	0.09	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	СМ
78	Ptolem y V	1262 y	4	Cyrene ?	205/4 -180	97. 2	1.0	0.5 9	0.60	< 0.0 2	0.58	< 0.0 2	< 0.0 2	S
79	Ptolem y V	1263ª	4	Cyrene ?	205/4 -180	97. 6	0.72 0	0.7 8	0.94	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	NO or S
80	Ptolem y V	1264ª	4	Cyrene ?	205/4 -180	98. 3	0.28 0	1.0 0	0.37	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	С
81	Ptolem y V	1267ª	4	Cyrene ?	205/4 -180	98. 5	0.19 0	1.0 0	0.19	< 0.0 2	< 0.07	0.1 3	< 0.0 2	СМ
82	Ptolem y V	1271ª	4	Unkno wn	204/3	98. 1	0.40 0	0.9 8	0.48	< 0.0 2	< 0.07	< 0.0 2	< 0.0 2	N

										<		<	<	
	Ptolem	1283ª		Unkno			0.52	1.0		0.0	<	0.0	0.0	
83	y V	or 1283 ^β	4	wn	196	98	0	0	0.48	2	0.07	2	2	СМ
										<		<	<	
	Ptolem			Damas	205/4	98.	0.18	1.0		0.0	<	0.0	0.0	
84	y V	1289ª	4	cus?	-180	5	0	0	0.45	2	0.07	2	2	СМ
										<			<	
	Ptolem				205/4	97.	0.51	0.9		0.0		0.1	0.0	
85	y V	1292ª	4	Sidon	-180	6	0	4	0.10	2	0.62	8	2	СМ
										<		<	<	
	Ptolem				205/4	98.	0.40	0.6		0.0	<	0.0	0.0	
86	y V	1293ª	4	Sidon	-180	8	0	9	0.15	2	0.07	2	2	S

Πίνακας 4.6: Συγκευτρώσεις όπως παράχθηκαν από τις XRF μετρήσεις των μπροστινών πλευρών των νομισμάτων. Οι συντομεύσεις για τις διαδικασίες καθαρισμού: Ν: Μη επεξεργασμένο, S:επιφανειακός καθαρισμός με διαλυτικά, Μ:μηχανικός καθαρισμός με βελόνα, M*: μηχανικός καθαρισμός με χρυσή βελόνα, ΗΜ: σκληρός μηχανικός καθαρισμός που έγινε στο παρελθόν, C: χημικός, CM: μηχανικός καθαρισμός μετά από χημικό.

Βιβλιογραφία

(Ae03) Aerts A. et.al., Spectrochem. Acta B, 58, pp. 659-667, 2003.

(Ag91) B. K. Agarwal, X-ray Spectroscopy: An Introduction, World Publishing Company, 1991

(Al91) C. Allain and M. Cloitre, Physical Review A, 44, 3552-3558, 1991.

(Ar08) J.Aruz et.al. Beyond Babylon Art , Trade and Diplomacy in the Second Millenium B.C., The Metropolitan Museum of Art, NY.

(Ar13) A. Arafat et.al., Journal of Cultural Heritage, Vol14,pp. 261-269, 2013.

(Arc13) Archaeology After Interpretation: Returning Materials to Archaeological Theory, Ed. by B. Alberti, A. Meirion Jones, J. Polland, ISBN-13: 978-1611323412, 2013.

(As06) E. Asderaki et.al., Proceedings of the 34th International Symposium on Archaeometry, pp. 137-144, 2006.

(AS92) ASM Internation, 1992.

(At99) D. Attwood, Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation Principles and Applications, Cambridge University Press, 1999.

(Ba98) J. Bayley, British Museum Occational Paper, No50, pp.7-26, 1998.

(Be04) L. Beck et.al., Nucl. Inst. Meth. B 226, pp.153-162, 2004.

(Be08) L. Beck et.al., Nucl. Inst. Meth. B, 266, pp.2320-2324, 2008.

(Br51) R.J. Braidwood et.al., J. Chem. Educ., 28, pp.87-96, 1951.

(Ca07) Caneve, L. et.al., Applied Physics A 85, 151-157,2007.

(Ce08) R. Cesareo et. al., Journal of X-Ray Science and Technology, 16, pp. 119-130, 2008.

(Ci07)N. Civici et.al., Nucl. Inst. Meth. B, 258, pp.414-420, 2007.

(Co35) A. H. Compton and S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, Van Nostrand, New York, 1935,

(Cu97) D. Cullen et.al., Technical Report UCRL-50400 Vol6 Rev.5, Lawrence Livermore National Laboratory Report, 1997.

(Da84) K. Danzer et.al. Spectrochimica Acta, 39B, 949-954, 1984,

(De07) C.Degrigny, et.al. METAL-07, Vol. 2, Innovative investigation of metal artifacts, pp. 26-34, 2007.

(Eb00) H.Ebel et.al. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, Vol.43, 2000.

(Eb06) H. Ebel, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, ISSN 1097-0002, 267-273, 2006.

(Eb99) H. Ebel, X-Ray Spectrometry, 28, 255–266, 1999.

(Fi10) Elin Figueirodo et. al., Microchim Acta, 168, pp.283-291, 2010.

(Fi71) R. Fields et. al., Trace impurity patterns in copper ores and artifacts, in science and archaeology, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London England, pp. 131-144, 1971.

(Ga03) N. Gao et.al., X-Ray Spectrometry, 32, 186-194, 2003.

(Ga84) E. Gatti and P. Rehak, Nuclear Instruments and Methods A, 225, 608-614, 1984.

(Gi07) A. Gianocelli et.al., Applied Physics A, 89, pp.857-863 2007.

(Gia07) A. Giakoumaki et.al., Analytical Bioanalytical Chemistry 387: 749-760, 2007.

(Go99) J. Gomerley et.al., X-Ray Spectrometry, 28, 115-120, 1999.

(Ha03) M. Haschke and M. Haller, X-Ray Spectrometry, 32, 239-247, 2003.

(Ha84) R.A. Hazzard et.al., Rev. Numism. 6, 26, pp. 231-239, 1984.

(He00) Henderson J. Science and archaeology of materials, Routledge, London, 2000.

(He10) Arlen Heginbothamet.al. METAL 2010, Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metal working group, pp244-255, 2010.

(He93) B. L. Henke et.al. Atomic and Nuclear Data Tables 54, 181-342, 1993.

(Ho09) V.D. Hodoroaba, M. Procop, X-Ray Spectrometry. 2009, 38, 216.

(Ho10) V.D. Hodoroaba et.al. Nucl. Instr. Meth. 2010, 268, 3568.

(Hu75) Hubbell et.al., J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 471-538, 1975,

(In01) C. Ingelbrecht et.al., The certification of arsenic, lead, tin and zinc (mass fractions) in five copper alloys, BCR-691, EUR 19778/1EN

(In02) Ingo et.al., Surface and Interface Analysis, 34, 337-342, 2002.

(In04) Ingo G. M. et.al., Surface and Interface Analysis 36, pp. 871-875, 2004.

(In06) Ingo G. M. et.al. Applied Physics A, Materials Science and Processing, 83, pp. 611-615, 2006.

(Ja00) K. H. A. Janssens, F. C.V. Adams and A. Rindby, Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis, 2000.

(Ka05) A.G. Karydas, X-Ray Spectrometry, 34, pp. 426-431, 2005.

(Ka06) N. Kawahara, Handbook of Practical X ray Fluorescence Analysis Eds: B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff), Springer Verlag, Berlin, 2006, pp. 388-381.

(Ka07) A. Karydas et. al., Metals and Museums in the Mediterranean: Protecting, Preserving and Interpreting, Publications of the TEI of Athens, pp. 141-177, 2007.

(Ka09) A. Karydas and C. Zarkadas, Archaeological Work on Thessaly and Central Greece, 2. Volos 16.3 – 19.3.2006. Vol. I: Thessaly, 721-730, 2009.

(Ka11) V. Kantarelou et.al., Spectrochemica Acta Part B, 66, pp. 681-690,2011.

(Ka15) V. Kantarelou et. al. Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, 30, pp. 1787-1798, 2015.

(Ka87) I. Karakaya et.al., The Ag-Sn (Silver-Tin) system, J. Phase Equilib. 8, pp. 340-347, 1987.

(Kan07) V.Kantarelou et.al., METAL-07, Vol. 2, Innovative investigation of metal artifacts, pp. 35-41, 2007.

(Kant07) V. Kantarelou et.al.,Proceedings of the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections (CSSIM), p93-99, (2007).

(Ke00) L.Kempenaers et.al., Spectrochimica Acta Part B, 55, 651-669, 2000

(Ke01) L.Kempenaers et.al., Journal of Analytical Chemistry, 369, 733-737, 2001.

(Ke02) L.Kempenaers et.al., Journal of Analytical Chemistry, 74, 5017-5025, 2002.

(Ke03) L.Kempenaers et.al., J. Anal. At. Spectrom., 18, 350-357, 2003.

(Kem01) L.Kempenaers et.al., J. Anal. At. Spectrom., 16, 1006-1011, 2001.

(K107) R. Klockenkamper et.al., Archaeometry 41 pp. 311-320, 2007.

(Kn00) G. F. Knoll Radiation Detection and Measurement, John Willey and Sons, Inc 2000

(Kr23) H. A. Kramers, Philos. Mag. 46:836, 1923.

(La95) G. R. Lachance and F. Claisse, Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application, Wiley, 1995.

(Le93) W.R. Leo Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments A How to approach, Springer-Verlag, 1993.

(Li03) R. Linke et.al., X-Ray Spectrom. 32, pp. 373-380, 2003.

(Ma73) A.G. Massey, Copper, in the chemistry of copper, silver and gold, pp. 1-78, 1973.

(Ma83) B.B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature (Freeman, New York, 1983.

(Ma04) M. Mantler, N. Kawahara, The Rigaku Journal, 2004, 21, 17.

(Me75) P. Meyers et.al., Archaeological Chemistry, Advances in Chemistry Series 138, American Chemical Society, pp.22-23, 1975.

(Me86) Meeks N.D., Archaeometry 28, (2), pp. 133-162, 1986.

(Mu86) M. Mundell-Mango, Silver from Early Byzantium, the Kaper Koraon and Related Treasures, Walters art gallery Publication, Baltimore, 1986.

(Ni06) N.Randall et.al. Highlights of the National Museum of Damascus, Published by Meia Minds LLC

(Ni10) S. La Niece, Proceedings of IIC, pp.35, 2010.

(Od93) A. Oddy Gilding metals in the Old World, Metal Plating& Patination, Cultural, technical& historical developments, 199, pp171-181,1993.

(Or70) R.M. Organ, Proceedings of art and technology: a symposium on chemical bronzes, pp. 73-84, 1970.

(Pa05) R. Padilla et.al., X-Ray Spectrometry, 34, 19-27, 2005.

(Pa93) J. Pauwels and C. Vandecasteele, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 345, 121-123, 1993,

(Pi07) P. Piccardo et.al. Corrosion of metallic heritage artefacts, pp239-262, 2007

(Pi10) A. Pitarch et.al., Nucl. Inst. Meth. B, 268, pp. 1682-1685, 2010.

(Pi46) M. H. Pirenne, The Diffraction of X-rays and Electrons by Free Molecules, Cambridge University Press, New York, 1946,

(Pl96) Roy E. Plotnick, Physical Review E, 53, 5461-5468, 1996.

(Po08) P. J. Potts and M. West, Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In situ Analysis, Royal Society of Chemistry, 2008.

(Ri89) A. Rindby et.al., X-Ray Spectrometry, 18, 109-112, 1989.

(Ri93) H. W. Richardson, Copper compounds in Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, pp. 505-520, 1993.

(Rö04) V. Röβiger et.al., Calibration Standards for the X-Ray Fluorescence Analysis of Gold Alloys, Application Report vr0407

(Ro97) A. Rosenfeld et.al. ,Journal of Archaeological Science Vol 24, 9, pp. 857-864, 1997.

(Ro98) R.M. Rousseau and J.A. Boivin, The rigaku journal, vol.15, number1,1998.

(Rob98) L. Robiolla et.al., Corrosion Science, Vol 39, No 012, pp2083-2111,1998

(Ry05) I. De Ryck et. al. Journal of Cultural Heritage 6, 261–268, 2005

(Sa02) Zs. Sándor et.al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 254, pp.283–288, 2002.

(Sa93) G. B. Saha, Physics and Radiobiology of Nuclear Medicine, Springer, 1993.

(Sc00) D.A. Scott, Stud. Conserv. 45, pp. 39-53, 2000.

(Sc02) D.A. Scott, Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation, 2002.

(Sc11) T. Schoonjans et.el., Spectrochemica Acta Part B, 66, 776-784, 2011.

(Sc89) K. Schmitt-Korte and M.R. Cowell, Nabataean Coinage: Part I, Silver Content Measured by X-ray Fluorescence Analysis, Numismatic Chronicle 149, 33-58, 1989.

(Sco02)D.A. Scott et.al. Journal of Cultural Heritage 3, pp.333-345, 2002.

(Se04) Selwyn L., Metals and Corrosion. A Handbook for the Conservation Professional, Canadian Conservation Institute, Canada, 2004.

(Se00) Selwyn L., Gilded Metals, History, Technology and Conservation, Archetype Publications, pp.21-48, 2000.

(Sh06) Shortland A et.al., ,Journal of Archaeological Science, 33, pp. 521-530, 2006.

(Sh55) J. Sherman. Spectrochemica Acta, 7, 283, 1955

(So09) D. Sokaras et.al., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, pp. 2199-2209, 2009.

(So11) D. Sokaras et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, 519–527, 2011.

(Sok11) D. Sokaras et al. Phys. Rev. A, 83, 052511, 2011.

(St85) T. Stambolov, The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam, 1985.

(Su05) Tianxi Sun and Xunliang Ding, Journal of Applied Physics, 97, 124904, 2005.

(Su06) T. Sun et.al., Journal of Applied Physics, 99, 094907, 2006.

(Sun06) T. Sun et.al., X Ray Spectrometry, 35, 120, 2006.

(Su07) T. Sun et.al., X-Ray Spectrometry, 36, 377-380, 2007.

(Te84) R. Tertian and N. Broll, X-Ray Spectrometry, 13:134, 1984.

(Ud05) M. Uda et.al., X-rays for Archaeology, 27-53, Springer, 2005.

(Vi95) L. Vincze et.al., X-Ray Spectrometry, 24, 27-37, 1995.

(VI02) C. Vlachou et.al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 712, II9.2.1-II9.2.9, 2002.

(Wa76) D.R. Walker, The metrology of the Roman silver coinage, Brit. Archaeol. Rep. Suppl. 5, 22 and 40, Oxford 1976–1978.

(We00) G. Weber et.al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 724, pp.161-163, 2000.

(We08) D. Wegrzynek et.al., X-Ray Spectrometry. 37: 635-641,2008.

(Wi77) William A.R. The gilding of armour, medieval and renaissance techniques, Gold Bulletin, 10, 115-117,1977.

(Wo11) Timo Wolf et.al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 66, 2, 170–178,2011.

(Wo73) Rolf Woldseth, X-Ray Energy Spectrometry, 1973.

(Wr14) P. Wrobel et.al. Analytical Chemistry, 86,11275, 2014.

(Xi10) L. Xiao-Yan et.al. Chin. Phys. B, 19, 070205, 2010.

(Ya05) Yumei Yan and Xunliang Ding, X-Ray Spectrometry, 34, 235–239, 2005.

(Za01) Ch. Zarkadas, Development of X-ray fluorescence methods by use of a Mo X-ray tube and their application in the case of biological samples, PHD thesis, 2001.

(Za04) C. Zarkadas and A.G. Karydas, Spectrochemica Acta Part B, 59, 1611-1618, 2004.