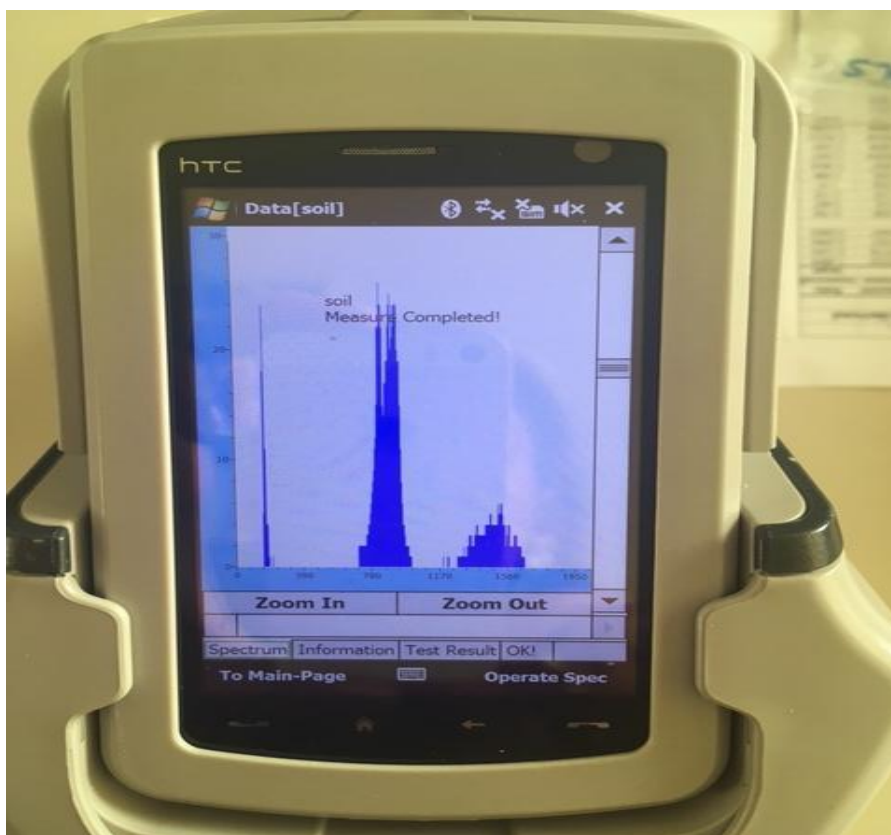


ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
“ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ”



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

**“ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΟΡΗΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΧRF ΜΕ ΠΡΟΤΥΠΑ
ΥΛΙΚΑ”**

ΝΟΥΣΙΑ ΜΑΡΙΑ, Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου,
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2018

Επιβλέπων: Καθ. Ι. Λυριτζής (Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών,
Πανεπιστήμιο Αιγαίου)

Εξεταστική Επιτροπή: Καθ. Θ. Γκανέτσος (ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ), Αν. Καθ. Ι.
Καραπαναγιώτης (Αν. Εκλ. Ακαδ. Θεσσαλονίκης)

ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΗΨΗΣ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΕΥΘΥΝΗΣ. Η εργασία που παραδίδω είναι αποτέλεσμα πρωτότυπης έρευνας και δεν χρησιμοποιώ πνευματική ιδιοκτησία τρίτων χωρίς αναφορές. Αναλαμβάνω όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναμαι να αντιμετωπίσω σε περίπτωση που η εργασία μου αποδειχθεί ότι αποτελεί προϊόν λογοκλοπής, σύμφωνα με τον Κανονισμό του Ιδρύματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ	7
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (ΦΑΧΦ)	13
1.3 ΦΥΣΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ	14
1.4 Η ΣΥΣΚΕΥΗ	16
1.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΛΙΚΩΝ	19
1.6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ, ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ	19
1.7 ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΧΦ	23
1.8 ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	25
ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΥΛΙΚΑ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	42
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	42
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	42
3.2.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΡΗΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (ΧRF)	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	51
ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	70
ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεχνική του Φθορισμού των Ακτινών-Χ είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής ΧRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}(\text{ppm})$. Ως χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου θα μπορούσαν να αναφερθούν όλα τα αρχαιοϋλικά καθώς έχει το πλεονέκτημα της μη καταστροφικής ανάλυσης των αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης. Μετρήθηκαν επανειλημμένα 17 υλικά αναφοράς (standards) που προέρχονται από διεθνείς εταιρίες. Συγκεκριμένα τα υλικά ήταν G94 (Μικρογρανίτης), αιθάλη στάχτης CFA (Coal Fly Ash), αργιλόχωμα Bonn std, πηλότουβλο BC (Brick Clay)- SRM 679, ουρανιούχο μέταλλευμα DL1a-(U/Th)-Ores, JG2-JG3 (Silicate Rocks), AC-E, Οψιανός Takayama Japan, Οψιανός TW005D, μέταλλευμα ουρανίου BL4, ασβεστόλιθος CALS, σκωρία JSS902, δολερίτης, μικρογρανίτης, ηφαιστειακή τόφος OU1-2-3. Σχηματίστηκαν γραφικές παραστάσεις ομοίων ζευγών χημικών στοιχείων ανά κατηγορία υλικών και στατιστικός βαθμός εμπιστοσύνης στην καλλίτερη καμπύλη προσαρμογής στα σημεία για τα χημικά στοιχεία: Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi. Ορισμένα στοιχεία έδωσαν ικανοποιητική ευθεία παλινδρόμησης με καλή στατιστική, ενώ η διαδικασία μέτρησης παίζει σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια των μετρήσεων.

ABSTRACT

X-Ray Fluorescence technique is an established analytical technique currently used in a wide range of interdisciplinary applications. The specific features of the XRF technique are the simultaneous and rapid determination of data from almost all of the periodic table ($Z = 14-92$), but also the high sensitivity to analysis with detection limits typically in the $\mu\text{g} / \text{g}$ (ppm) range. As typical applications of the method could be mentioned all the archaeological studies that have the requirement of non-destructive analysis of archaeological objects and works of art. Seventeen (17) reference materials were measured with repeated attempts from international companies. In particular, the materials were G94 (microgranite), Coal Fly Ash, Bonn std, clay brick, Brick Clay SRM 679, DL1a- (U) -U-Th ore, UG2-JG3 (Silicate Rocks) uranium, AC-E, obsidian Takayama Japan, Obsidian TW005D, uranium ore BL4, limestone CALS, slag JSS902, dolerites, microgranites, volcanic tuff OU1-2-3. Graphical representations of similar chemical elements were made by material category and a statistical confidence level in the best fitting curve at points for the chemical elements: Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi. Some data yielded satisfactory regression with good statistics, while the measurement process plays a significant role in the accuracy of the measurements.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά όσους βοήθησαν καθένας με τον τρόπο του στην ολοκλήρωση και συγγραφή της παρούσας μελέτης και ιδιαίτερα τον καθηγητή μου Λυριτζή Ιωάννη που με την υπομονή του καθώς και με τις εύστοχες παρατηρήσεις του έκανε πιο εύκολη την συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Επίσης εκτιμώ ιδιαίτερα την συμμετοχή και την βοήθεια του καθηγητή Γκανέτσου Θεόδωρου στις μετρήσεις των δειγμάτων που έγιναν στο εργαστήριο του στο Τ.Ε.Ι Αθήνας του Πειραιά.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω , θερμά, την οικογένεια μου και ιδιαίτερα τους δυο γιούς μου Απόστολο και Γιώργο για την υπομονή και την πειθαρχία που έδειξαν όσο καιρό έγραφα....

Σας ευχαριστώ από καρδιάς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλές μέθοδοι της φυσικής έχουν χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων, όπως ο προσδιορισμός της χημικής τους σύστασης, η διερεύνηση και αναγνώριση των ορυκτολογικών¹ τους φάσεων, και η ισοτοπική² ανάλυση ορισμένων χημικών στοιχείων (Πίνακας 1.1)

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mb	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	⁸ Lanthanides	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Th	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	⁸ Actinides	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub							
lanthanides			⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu		
actinides			⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr		

Πίνακας 1.1: Περιοδικό σύστημα χημικών στοιχείων

Οι αναλύσεις αυτές τις περισσότερες φορές προϋποθέτουν την λήψη δείγματος (δειγματοληψία, καταστρεπτική μέθοδος), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις εκτελούνται επί του ιδίου αντικειμένου, χωρίς κίνδυνο καταστροφής του (μη-καταστρεπτική μέθοδος).

Για παράδειγμα, σε ένα αρχαίο νόμισμα, η ανάλυση δεν πρέπει να αφήσει ίχνος καταστρεπτικής επέμβασης, γι' αυτό χρησιμοποιείται π.χ. η φασματοσκοπική

¹ ορυκτολογία= κλάδος της γεωλογίας που εξετάζει τα ορυκτά πετρώματα, δηλ. την κρυσταλλογραφική τους διάταξη, την χημική τους μορφή, τις προσμίξεις τους, τις ιδιότητές τους φυσικές, χημικές, κ.α όπως η διαφάνειά τους στο φώς, η αγωγιμότητά τους, η σκληρότητά τους κ.α.

² ισότοπα= τα άτομα που έχουν ίδιο αριθμό πρωτονίων αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων στον πυρήνα τους. Καταλαμβάνουν έτσι την ίδια θέση στο περιοδικό σύστημα των χημικών στοιχείων π.χ. ανθρακας-12, 13, 14, οξυγόνο-16, 17, 18. Διακρίνονται σε σταθερά και σε ασταθή ή ραδιενεργά.

μέθοδος ακτίνων-Χ φθορισμού, η οποία ανιχνεύει και προσδιορίζει 25 χημικά στοιχεία. Αντίθετα, σε μπρούτζινα* [*μεταλλικά αντικείμενα βασικά από χαλκό και από προσμίξεις από κασσίτερο, μόλυβδο, αρσενικό κ.α. τέχνηργα*]* [*artifacts, κατασκευασμένα αντικείμενα από πρώτη ύλη από τον άνθρωπο, π.χ. κεραμικά, μεταλλικά, οστέινα, λίθινα εργαλεία*], με ελάχιστη διάτρηση από τρυπανάκι, αποσπάται ποσότητα χιλιοστών του γραμμαρίου ως και γραμμαρίου σε μορφή ρινίσματος, το οποίο μεταφέρεται στο εργαστήριο για ανάλυση, με μία από τις πολλές μεθόδους που θα περιγράψουμε παρακάτω.

Η ποσότητα που επιτρέπουν οι αρμόδιοι αρχαιολόγοι να αποσπασθεί, είναι πρωταρχικής σημασίας, αφού αυτό καθορίζει και την ανάλογη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των αρχαιολογικών τεχνημάτων.

Ένα ακόμη αξιοσημείωτο ερώτημα είναι αν ενδιαφέρει η ανάλυση της επιφανείας ή του εσωτερικού του αντικειμένου. Έτσι, στην περίπτωση στιλβωμένου (glazed)* κεραμικού αγγείου [*υάλωμα στην επιφάνεια κεραμικού από ειδική σύσταση πηλού και καταλλήλων ανοπτήσεων δηλ. επαναληπτικές θερμάνσεις κατά το ψήσιμο*], η ανάλυση είτε του στιλβώματος ή του κεραμικού μπορεί να έχουν ξεχωριστό ενδιαφέρον, γι’ αυτό επιλέγεται η κατάλληλη τεχνική ανάλυσης.

Πάντως, όταν πρόκειται για διαβρωμένο μεταλλικό αντικείμενο κατά την διάρκεια της ταφής του, το οποίο στην αρχική του κατάσταση ήταν ομογενές, μία μέθοδος που αναλύει μόνο την επιφάνειά του θα έδινε παραπλανητική πληροφορία σε ότι αφορά την αρχική του σύσταση (ή σύνθεση).

Επίσης, μερικές φορές απαιτείται η ανάλυση συγκεκριμένου μέρους της επιφανείας ενός αντικειμένου, π.χ. το μέρος μιας χρωστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε να χρωματίσει ένα στιλβωμένο αγγείο ή ένα ψηφιδωτό τμήμα εγχειριδίου. Αυτή η ανάλυση μπορεί σήμερα να επιτευχθεί με προσεκτική διαδικασία με τη φορητή συσκευή φασματομέτρου ακτίνων-Χ φθορισμού.

Ανάλογα με τον τύπο του τέχνηργου που εξετάζεται, μπορεί να απαιτείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης* [*συγκέντρωση ή περιεχόμενο=ποσοτική εκτίμηση στοιχείων που αποτελείται το αντικείμενο*] **κύριων (major)** χημικών στοιχείων (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1%)

Εναλλακτικά, ίσως τέτοια ανάλυση να μην είναι αρκετή και να απαιτείται ο προσδιορισμός επιλεγμένων χημικών στοιχείων **μικρής (minor)** συγκέντρωσης (0.01% με 1%), ή **ιχνοστοιχείων (traceelements)** (μικρότερα από 0.01%).

Συγκεντρώσεις μικρότερες από 1-μέρος-στο εκατομμύριο (1 partpermillion, ppm), μέχρι 100% θα πρέπει, σε ορισμένες περιπτώσεις να εκτιμηθούν, αλλά καμία μέθοδος ανάλυσης δεν προσδιορίζει από μόνη της όλα τα χημικά στοιχεία του περιοδικού συστήματος* [*περιοδικό σύστημα στοιχείων=το σύνολο των χημικών*]

στοιχείων στη φύση υπό τη μορφή πίνακα βάσει των ατομικών ιδιοτήτων τους]. Προς τούτο, η επιλογή της μεθόδου ανάλυσης επηρεάζεται από τα ιδιαίτερα χημικά στοιχεία που επιθυμείται να προσδιορισθούν, μαζί με την αναμενόμενη συγκέντρωσή τους.

Βέβαια, η επιλογή των στοιχείων για ανάλυση και η πειραματική ακρίβεια που απαιτείται εξαρτώνται από τον τρόπο που θα χρησιμοποιηθούν από τον ερευνητή αρχαιολόγο ή αρχαιομέτρη.

Για παράδειγμα, *τέχνηρα* τα οποία έχουν κατασκευασθεί από *ακατέργαστα (raw)* υλικά που λήφθηκαν από μια συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή, μπορεί μερικές φορές να ομαδοποιηθούν με βάση τη χημική τους σύσταση.

Υπάρχει όμως μία εσωτερική διασπορά στις χημικές συνθέσεις των τέχνηρων που συν-αποτελούν μια τέτοια Ομάδα, λόγω των μικρών μεταβολών στη σύσταση σε καθένα από τα ακατέργαστα υλικά, καθώς και στις μεταβολές στη σύσταση που υπάρχει σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας παρασκευής των ιδίων τέχνηρων.

Συνεπώς, η ανάλυση ενός και μόνο τέχνηρου σπάνια προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες, αντίθετα καθίσταται σαφής η ανάλυση μεγάλου αριθμού τέχνηρων ώστε να καθορισθεί όσο γίνεται με ακρίβεια η μεταβολή των περιεκτικότητων τους που είναι χαρακτηριστική μιας συγκεκριμένης Ομάδας.

Μια ποσοτική ανάλυση υψηλής ακρίβειας για όλα τα χημικά στοιχεία που μπορούν να ανιχνευτούν αποτελεί φυσικά μια εργασία επίπονη, χρονοβόρα, και ακριβή, που μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις τα λαμβανόμενα αποτελέσματα μπορεί να αξίζουν την προσπάθεια. Γι’ αυτό, ο αριθμός των στοιχείων κρατείται χαμηλός, στο ελάχιστο δυνατό, ώστε να συμβαδίζει με τον καθορισμό και την διαφοροποίηση μεταξύ Ομάδων από τέχνηρα, και όπου τα κατάλληλα χημικά στοιχεία επιλέγονται στη βάση ενός καλά-προκατασκευασμένου πιλοτικού προγράμματος, που εκτελείται πριν την έναρξη της ανάλυσης των εκατοντάδων τέχνηρων.

Παρόμοια, η απαιτούμενη πειραματική ακρίβεια καθορίζεται κυρίως από την εσωτερική διασπορά των περιεκτικότητων που παρατηρούνται σε μία Ομάδα που οριοθετείται από όμοια τέχνηρα.

Όστε, γίνεται σαφές, ότι αναλύσεις υψηλής ακρίβειας είναι περιορισμένης αξίας όταν η διασπορά στις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων είναι μεγάλη, γι’ αυτό, για την πλειονότητα των αρχαιολογικών τέχνηρων, είναι ικανοποιητικός ο καθορισμός των συγκεντρώσεων των επιλεγμένων στοιχείων με μια ακρίβεια μεταξύ $\pm 5\%$ και $\pm 10\%$.

Η αναλυτική διαδικασία ενέχει τέσσερα στάδια:

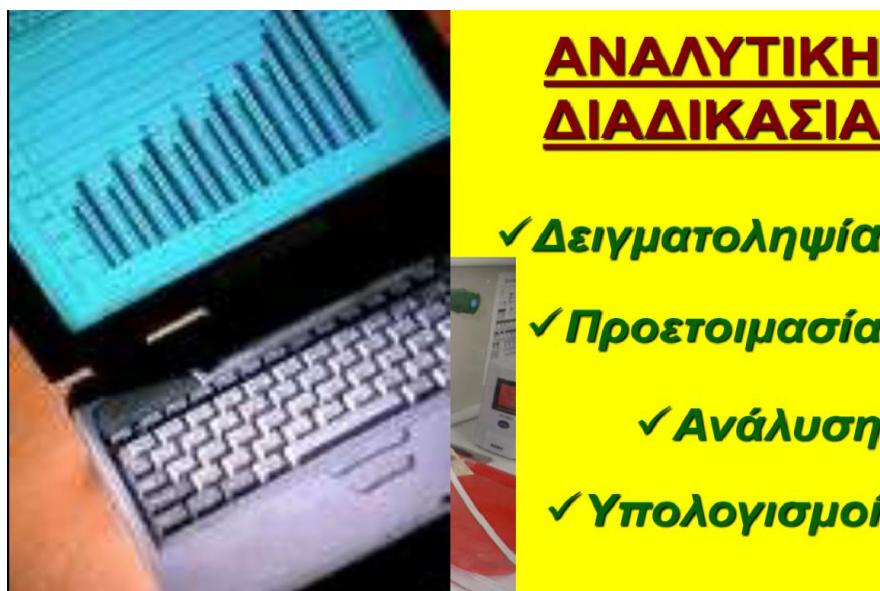
1^ο) Δειγματοληψία: Το δείγμα που αποσπάται είναι ένα πολύ μικρό ποσοστό μιας σχετικά μεγάλης ποσότητας του υλικού, και η σύστασή του είναι αντιπροσωπευτική ολόκληρου του υλικού. Όταν διαπραγματευόμαστε με ‘ετερογενή’ υλικά, όπως ο πηλός και τα κεραμικά, απαιτείται η επιλογή ενός μεγάλου αριθμού τμημάτων από διαφορετικά μέρη του υλικού, που στο τέλος συνδυάζονται σε μια μέση τιμή. Βέβαια αυτό εξαρτάται από το μέρος που αποσπούμε

αν είναι το επίχρισμα σε ένα κεραμικό αγγείο ή μεταλλικό αντικείμενο. Φυσικά κατά την συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση των δειγμάτων ουδεμία μεταβολή δεν πρέπει να συμβεί.

2^ο) Προετοιμασία: στο στάδιο αυτό το δείγμα μετατρέπεται σε κατάλληλη μορφή (λεπτή τομή, στερεό, σκόνη, διάλυμα), για ανάλυση, ώστε τα συστατικά του ή οι ιδιότητές του να μπορούν να μετρηθούν. Η προετοιμασία του δείγματος σχετίζεται με την αναλυτική τεχνική που εφαρμόζεται και τις ιδιότητες που αναλύονται.

3^ο) Ανάλυση & προσδιορισμός χημικών στοιχείων: Υπάρχουν αρκετές φυσικές μέθοδοι ανάλυσης που εφαρμόζονται γι’ αυτό το σκοπό, που περιγράφονται παρακάτω. Οι ποσοστιαίες συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων, ανάλογα με την ευαισθησία των μεθόδων, διακρίνονται σε ιχνοστοιχεία (μικρότερα από 0.01%), σε μικρά στοιχεία (0.01% - 1%), και σε κύρια ή μεγάλα στοιχεία (> 1%).

4^ο) Υπολογισμοί: Διάφορες στατιστικές μέθοδοι και υπολογιστικές διαδικασίες εφαρμόζονται με τη βοήθεια Η/Υ για την εκτίμηση των αναλυτικών δεδομένων (Σχήμα 1.1)



Σχ.1.1 Τα 4 βήματα αναλυτικής διαδικασίας (δειγματοληψία, προετοιμασία, ανάλυση, υπολογισμοί)

Συμπερασματικά, γιατί γίνονται αναλύσεις σε αρχαιολογικά υλικά και αντικείμενα? Απάντηση, α) είναι της μόδας, β) για το χαρακτηρισμό πρώτης ύλης, την αναγνώριση των συστατικών της και για συντήρηση, γ) για τη μελέτη της τεχνολογίας τους, δ) για τη προέλευσή τους, ε) για τη μελέτη της διατροφικής τους αλυσίδας και τις διατροφικές συνήθειες.

Είναι πάντοτε απαραίτητες οι αναλύσεις? Α) όχι πάντοτε, ιδίως όταν υπάρχει αδιαμφισβήτητη οπτική αναγνώριση π.χ. μέταλλο, αττικό βάζο, β) εξαρτάται από την αξία της πληροφορίας, και φυσικά το χρόνο, τον κόπο και το κόστος.

Είναι πάντοτε δυνατό να γίνουν αναλύσεις? Α) όχι, όταν είναι αδύνατη η λήψη δείγματος και αδύνατη η μεταφορά του αντικειμένου, β) πρέπει να είναι δυνατή η πρόσβαση σε πολλές και διαφορετικές τεχνικές που να καλύπτουν προβλήματα δειγματοληψίας και μεγάλο φάσμα χημικών στοιχείων.

Τέλος, οι τεχνικές δειγματοληψίας και ανάλυσης διακρίνονται σε α) καταστρεπτικές και μη-καταστρεπτικές. Στις καταστρεπτικές αποσπάται δείγμα λίγων γραμμαρίων ή χλιοστών του γραμμαρίου το οποίο στη συνέχεια διαλυτοποιείται (Σχ.1.2)



Σχήμα 1.2 Η φορητή συσκευή επί τω έργω στο Μουσείο της Μυκόνου (από το εργαστήριο αρχαιομετρίας του ΤΜΣ, Πανεπιστημίου Αιγαίου)

Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει περιληπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά τεσσάρων φυσικών μεθόδων που συνήθως χρησιμοποιούνται στην αρχαιολογία από την αρχαιομετρία. Υπάρχουν περισσότερες φυσικές μέθοδοι ανάλυσης οι οποίες είναι πέραν του στόχου της παρούσης εργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Σύγκριση τεσσάρων φυσικών μεθόδων χημικής ανάλυσης αρχαιολογικών υλικών. (φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής=ΦΟΕ, φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης=ΦΑΑ, φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού=ΦΑΧΦ, και ανάλυση με νετρονιακή ενεργοποίηση=ΑΝΕ). (Λυριτζής 2007)

	ΦΟΕ	ΦΑΑ	ΦΑΧΦ	ΑΝΕ
<i>Βλάβη στο τέχνηργο</i>	Ελάχιστη (5-100 mg)	Ελάχιστη (10-100 mg)	Μή-καταστροφική για φορητή συσκευή ή ελάχιστη (100 mg – 2g) για ακίνητη συσκευή.	Ελάχιστα καταστροφική (50 – 100 mg) [σπάνια μη-καταστροφική]
<i>Ανάλυση επιφανείας η εσωτερικού</i>	Εσωτερικό	Εσωτερικό	Επιφάνεια	Εσωτερικό
<i>Ορια Ανίχνευσης</i>	100ppm– 10%	10 ppm – 10%	50ppm-100%	1ppm-100%
<i>Χημικά στοιχεία</i>	30-40 κυρίως μεταλλικά στοιχεία	30-40 κυρίως μεταλλικά στοιχεία	Στοιχεία με ατομικό αριθμό Z>12	40-50 στοιχεία
<i>Ακρίβεια</i>	±10%	±2%	±2% με ±5%	±2% με ±5%
<i>Διάρκεια ανάλυσης</i>	Μη-αυτόματη (φωτογραφική καταγραφή ή φωτοπολλαπλασιαστή)	Μη-αυτόματη (μέτρηση εκάστου στοιχείου)	Αυτόματη καταγραφή στοιχείων	Αυτόματη καταγραφή στοιχείων
<i>Εφαρμογές</i>	Οψιανοί, κεραμικά, χάλκινα, μπρούτζινα, γυαλιά	Πυριτόλιθος, χάλκινα, μπρούτζινα, Κεραμικά, Λίθινα	Οψιανοί, κεραμικά, νομίσματα, γυαλιά, στίλβωμα, υάλωμα, χρωστικά,	Οψιανοί, πυριτόλιθοι, Κεραμικά, νομίσματα, γυαλιά,

			πίνακες ζωγραφικής, Χώμα, φαγεντιανή	χώμα, φαγεντιανή (faience)
--	--	--	-------------------------------------------------------	------------------------------------------

Είναι φυσικό στη πράξη η επιλογή της φυσικής μεθόδου ανάλυσης αρχαιολογικών αντικειμένων συχνά να καθορίζεται κυρίως από την υπάρχουσα συσκευή.

Αν και υπάρχουν και οι χημικές μέθοδοι ανάλυσης που δίνουν ανάλογα αποτελέσματα και συμπληρώνουν τις αναλύσεις με τις φυσικές μεθόδους, προτιμούνται οι φυσικές μέθοδοι ως ταχύτερες. Η ακρίβεια των χημικών μεθόδων είναι καλύτερη των φυσικών μεθόδων αφού οι συσκευές των φυσικών μεθόδων πρέπει να βαθμονομηθούν σε συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων που έχουν προσδιορισθεί με χημικές μεθόδους. Χημικές μέθοδοι ανάλυσης με ειδικές συσκευές περιλαμβάνουν, την καλοριμετρική, ποτενσιομετρική, υπεριώδη, υπέρυθρο και οπτική φασματοφωτομετρία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με την διαδικασία βαθμονόμησης φορητής συσκευής ακτίνων Χ (ΧRF) στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής του ΤΕΙ Πειραιά, χρησιμοποιώντας 17 πρότυπα υλικά.

1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (ΦΑΧΦ)

Οι κλασικές αναλυτικές μέθοδοι ακτίνων-Χ περιλαμβάνουν, α) την φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (ΦΑΧΦ), β) την περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ (ΠΑΧ), και γ) την ραδιογραφία με ακτίνες-Χ (ΡΑΧ).

Παρά το κοινό τους όνομα, διαφέρουν πολύ στις φυσικές αρχές που βασίζονται, στο είδος της πληροφορίας που λαμβάνεται, και στις συσκευές.

Με την ΦΑΧΦ λαμβάνουμε ποιοτική και ποσοτική πληροφορία των χημικών στοιχείων, με την ΠΑΧ παίρνουμε την κρυσταλλογραφική δομή των κρυστάλλων, και με την ΡΑΧ παίρνουμε τη δομή ολόκληρου του αντικειμένου δίκην ακτινογραφίας. Και οι τρεις μέθοδοι μπορεί να είναι μη-καταστροφικές, δηλ. τα ανόργανα δείγματα δεν αλλοιώνονται από την αναλυτική διαδικασία, γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως στην αρχαιολογία και τέχνες.

Πρόκειται για φυσική μέθοδο ανάλυσης με αρκετά πλεονεκτήματα, ιδίως για ότι αφορά τη φορητή συσκευή. Διακρίνεται σε δύο είδη ηλεκτρονικών συσκευών, στις φορητές και τις μη-φορητές.

Θεωρητικά, μπορεί να αναλύσει κάθε υλικό. Όμως, μερικοί περιορισμοί (που αναφέρουμε παρακάτω) δεν επιτρέπουν την ανίχνευση στοιχείων σε ορισμένα υλικά. Κυρίως εφαρμόζεται σε κεραμικά σκεύη και ειδώλια, πηλούς, ιζήματα από ανασκαφές, λίθινα εργαλεία από οψιανό, ασβεστόλιθο, ηφαιστειακό πέτρωμα (δολερίτης, ρυολίτης, γρανίτης, βασάλτης), φαγεντιανή, σφραγιδόλιθους, μεταλλικά αντικείμενα (εργαλεία, νομίσματα, κοσμήματα, σκεύη), γυάλινα αντικείμενα, πίνακες ζωγραφικής (προσδιορισμός χρωστικών ουσιών), τοιχογραφίες (χρωστικές), στιλβωμένες επιφάνειες, επιχρίσματα. (Williams-Thorpe et al. 1995).

1.3 ΦΥΣΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Όταν ένα άτομο ιονίζεται στον εσωτερικές στοιβάδες του, μετά χαλαρώνει με τον καταγισμό ηλεκτρονίων μετακινούμενων από τις εξωτερικές στοιβάδες και με την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας. Η ανάλυση των ενεργειών και παλμών των φωτονίων αυτών, από ένα δείγμα, μας επιτρέπει την αναγνώριση των χημικών στοιχείων και τη συγκέντρωση στο δείγμα, αντίστοιχα.

Η ΦΑΧΦ βασίζεται στο φυσικό φαινόμενο μετακίνησης ηλεκτρονίων από τις **εσωτερικές στοιβάδες** εκτός των ατόμων, μετά από την ακτινοβολή τους με πρωτογενείς ακτίνες-Χ (α -Χ) οι οποίες απορροφώνται από το εκτοπιζόμενο ηλεκτρόνιο [*πρωτογενείς α -Χ = παράγονται απευθείας από μία πηγή (γεννήτρια α -Χ), ενώ δευτερογενείς α -Χ = παράγονται έμμεσα από την διέγερση ατόμων*].

Οι κενές θέσεις στις εσώτερες ηλεκτρονικές ενεργειακές στοιβάδες πληρούνται αμέσως με ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες. Αυτή η μεταπήδηση έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή δευτερογενών α -Χ με (λ) που κυμαίνονται από 2×10^{-5} με 2×10^{-4} μm . (Σχήμα 1.3)



Σχήμα 1.3 Φαινόμενο φασματοσκοπίας ακτίνων Χ φθορισμού

Κάθε χημικό στοιχείο εκπέμπει δευτερογενείς α-Χ σε αρκετά χαρακτηριστικά και διακριτά (λ), που εξαρτάται από τον ατομικό τους αριθμό (Z), και δίδονται, στη περίπτωση των πιο σπουδαίων ακτινοβολιών $K(\alpha)$ και $L(\alpha)$, από τις σχέσεις:

$$\lambda_K = 0.12 / (Z - 1)^2 \quad (1)$$

$$\lambda_L = 0.65 / (Z - 7.4)^2 \quad (2)$$

Συνεπώς ο προσδιορισμός των (λ) από τις δευτερογενείς α-Χ προσφέρει τη βάση για **αναγνώριση** των στοιχείων στο δείγμα, ενώ η ένταση των α-Χ σε συγκεκριμένο (λ) εκτιμά τη **συγκέντρωση** του στοιχείου.

Λύτες οι σχέσεις είναι πολύ σημαντικές στην βαθμονόμηση συσκευής ΧRF σε διαφορετικά αρχαιοϋλικά (κεραμικά, οψιανοί, λίθινα, μεταλλικά κ.α.) αφού το Z διαφέρει και αν η βαθμονόμηση για μετρήσεις ενός τύπου υλιών (λίθινα ή κεραμικά) έχει γίνει με βάση γενική εκτίμηση από υλικά πρότυπα της εταιρίας που προμήθευσε τα πρότυπα τότε αναμένονται εσφαλμένες μετρήσεις.

Να σημειωθεί ότι ακόμη και σε ίδιο τύπο υλικών (κεραμικά) κάποιες εξαιρετικά μεγάλες αποκλίσεις σε κάποια στοιχεία πέραν των φυσικά αναμενόμενων π.χ. ασβεστίου, μπορεί να δώσουν λανθασμένα αποτελέσματα. Π.χ 5% CaO σε σχέση με

25% CaO, η σε κράματα επιμετάλλωσης 1-3% Χαλκός σε σχέση με 30% χαλκός. Έτσι η βαθμονόμηση έχει εξαιρετικό ρόλο στην ασφαλή και αξιόπιστη μέτρηση. Επιπλέον μετρήσεις σε σκόνη (ορισμένου μεγέθους κόκκων, σε στερεά μορφή ίδιου υλικού. Μια τέτοια λεπτομερής διερεύνηση έχει γίνει από τους Λυριτζής και Ζαχαριάς (2010) για οψιανούς όπου εμφανίζονται οι διάφορες που προαναφέραμε.

Οι πρωτογενείς α-Χ λαμβάνονται από γεννήτρια α-Χ ή από ραδιοϊσότοπα π.χ. Αμερίκιο, Am-241, σίδηρος, Fe-55, κοβάλτιο, Co-57, κάδμιο, Cd-109, τρίτιο, H-3. Οι χαρακτηριστικές δευτερογενείς α-Χ **διαχωρίζονται** με βάση τις ενέργειές τους (διασπορά ενέργειας, energy dispersive) στα επί μέρους (λ) με τη χρήση περιθλασιόμετρου, που στη συνέχεια ανιχνεύονται είτε με σπινθηριστή είτε με αναλογικό ανιχνευτή.

Εναλλακτικά, στα φασματοσκοπικά συστήματα μη-ενεργειακής διασποράς, η ανίχνευση των α-Χ και ο προσδιορισμός των (λ) επιτυγχάνεται χωρίς προηγούμενο διαχωρισμό, χρησιμοποιώντας ημιαγωγό ανιχνευτή.

Η σειρά στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέχρι τη τελική μέτρηση της ποσότητας του χημικού στοιχείου είναι τα ακόλουθα: α) τα ραδιοϊσότοπα (πηγές) διεγείρουν τα άτομα των στοιχείων, β) τα άτομα του δείγματος αποβάλλουν ηλεκτρόνια, γ) η κενή θέση συμπληρώνεται από άλλο ηλεκτρόνιο, δ) το άτομο εκπέμπει ακτινοβολία φθορισμού (δευτερογενείς α-Χ), ε) η ένταση (αριθμός παλμών και ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείου) αναλύεται, στ) από την ανάλυση-μέτρηση βρίσκεται το ποσό κάθε στοιχείου στο δείγμα (επι τοις εκατό ή στο εκατομμύριο κατά βάρος).

1.4 Η ΣΥΣΚΕΥΗ

Με τη συσκευή α-Χ μιλιπρομπ (μικροσωλήνα) οι πρωτογενείς α-Χ κατευθύνονται σε λεπτή δέσμη διαμέτρου μικρότερη του 1 χιλιοστού. Έτσι οι δευτερογενείς α-Χ προέρχονται στην ουσία από σημειακή πηγή, και στη συνέχεια καταγράφονται στον ανιχνευτή χωρίς την παρέμβαση άλλων κατευθυντήρων δέσμης.

Με την φορητή συσκευή (Σχήμα 4) βασικά αναλύεται κάθε επιφάνεια ασχέτου μορφής ή μεγέθους του αντικειμένου. Επίσης μπορούν να επιλεγθούν συγκεκριμένα μέρη επί της επιφανείας. Αυτή η δυνατότητα κάνει το σύστημα πολύ ευέλικτο και αποτελεσματικό.

Το Σχήμα 1.4 δείχνει την συσκευή ΦΑΧΦ που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 1.4: Η Συσκευή ΦΑΧΦ που χρησιμοποιήθηκε (τύπος EDX-Pocket III Portable 1.35 Kg XRF Gold Spectrometer, Κίνα), Ακρίβεια 0.001%~0.01%

Ανάλυση: S-U (77 στοιχεία)

Ανιχνευτής: 13mm 1 electro-cooling Si-PIN

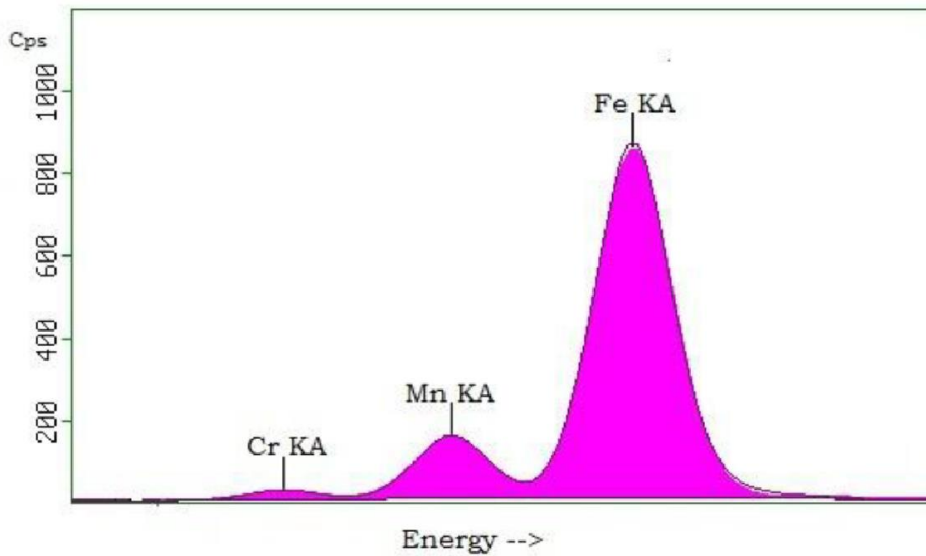
Πηγή διέγερσης: mini 40kV/50μA X-ray tube, Ag anode end window

Χρονος ανιχνευση: 10-200 S (handheld or seat)

Τύπος υλικού: στερεό, υγρό, σκόνη

Μετρήσιμο εύρος: S-U 26 στοιχεία ταυτοχρονα

Όρια ανίχνευσης: 0.001%~0.01%



Σχήμα 1.5 Χαρακτηριστικό φάσμα ΧRF, ενέργεια με παλμούς, και αναγνώριση κορυφών Χρωμίου και σιδήρου

Το Σχήμα 1.5 δείχνει τυπικό φάσμα με την ίδια συσκευή με ανιχνευτή πυριτίου Si-PIN.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Κύρια και ελάχιστα χημικά στοιχεία

Major&Trace Element	Concentration Range	RMS	Correlation
K	0 – 6 %	0.1 %	0.9985
Cr	0 - 15500 ppm	35 ppm	0.9999
Mn	0 – 5000 ppm	100 ppm	0.9885
Fe	0 – 14 %	0.1 %	0.9997
Ni	0 – 400 ppm	27 ppm	0.9991
Cu	0 – 600 ppm	24 ppm	0.9929
As	0 – 160 ppm	18 ppm	0.9995
Rb	0 – 460 ppm	30 ppm	0.9998
Sr	0 – 700 ppm	27 ppm	0.9982
Zr	0 – 1200 ppm	24 ppm	0.9991

Ο Πίνακας 1.2 δείχνει κύρια και ελάχιστα στοιχεία που μπορούν να ανιχνευτούν το εύρος συγκεντρώσεων, το αντίστοιχο σφάλμα και ο συντελεστής συσχέτισης ευθείας βαθμονόμησης από το εργοστάσιο πάνω σε μερικά πρότυπα υλικά.(<http://www.spectrolab.co.uk/pages/edx/pdf/Applications.pdf>)

1.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

Πολλά αρχαιολογικά υλικά μπορούν να αναλυθούν διαφόρων διαστάσεων και για διάφορες περιπτώσεις που συναντώνται στην ύπαιθρο ή σε μουσεία.

Αν το αρχαιολογικό υλικό είναι μικρών διαστάσεων μπορεί να αναλυθεί μέσα στον ειδικό θάλαμο όπου ακτινοβολείται, διαφορετικά τοποθετείται η συσκευή επί της επιφάνειας του αντικειμένου με φορητά όργανα (Σχήμα 1.4). Αυτό συνεπάγεται ότι η ΦΑΧΦ είναι μη-καταστροφική μέθοδος.

Επειδή όμως οι α-Χ διέρχονται μόνο 20 με 200 μm στην επιφάνεια του υλικού, η ανάλυση είναι επιφανειακή. Όστε η ΦΑΧΦ είναι ιδανική για ανάλυση στιλβωμένης επιφανείας ή επιχρισμάτων. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στις αναλύσεις μετάλλων λόγω της διαβρωμένης επιφανείας των.

Φυσικά αν επιθυμείται η ανάλυση εσωτερικού σώματος αντικειμένου αποσπάται δείγμα λίγων χιλιοστών του γραμμαρίου ή αναζητάτε σημείο επί της επιφανείας στο οποίο υπάρχει τρύπα στο εσωτερικό.

Ανακρίβειες και σφάλματα στην ΦΑΧΦ προέρχονται από την ποικιλία μεγεθών και μορφών στα αντικείμενα. Οι αναλύσεις θα πρέπει να διεξάγονται με την ίδια γεωμετρία ακτινοβολίας σε όλα τα δείγματα και τα πρότυπα υλικά αναφοράς (= εργαστηριακά υλικά γνωστής συγκέντρωσης χημικών στοιχείων).

Το βάθος ανίχνευσης σε δείγματα διαφορετικής σύστασης εξαρτάται από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση καθώς και την ένταση της πρωτογενούς ενέργειας και το χημικό στοιχείο. Για παράδειγμα σε βασάλτη ή οψιανό, το 99% του σήματος α-Χ φθορισμού για το Ασβέστιο προέρχεται από βάθος 30 μικρόμετρα (από την επιφάνεια του δείγματος), ενώ για το Βάριο το βάθος είναι 7-10 χιλιοστά, και για το ουράνιο φθάνει και τους δύο πόντους (Liritzis & Zacharias 2010)

1.6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ, ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ

1) Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της ΦΑΧΦ είναι ότι η απευθείας ανάλυση του αντικειμένου, χωρίς προηγούμενη απόσπαση μικρού δείγματος, την καθιστά μη-καταστροφική.

2) Αμυδρή αμαύρωση στο σημείο της εστίασης της ακτινοβολίας παρατηρείται μόνον σε γυαλιά ή εφυσωμένες επιφάνειες και μόνο μετά από μεγάλη έκθεση στην ακτινοβολία. Η αμαύρωση απομακρύνεται σε μερικές μέρες, και οτιδήποτε υπόλοιπο παραμένει εξαφανίζεται με θέρμανση στους 200 °C.

3) Όπως αναφέραμε η ανάλυση με ΦΑΧΦ περιορίζεται στην επιφάνεια 2 - 200 μικρόμετρων, ώστε να μην είναι κατάλληλη για επιφάνειες μεταλλικών αντικειμένων. Εκτός αν υπάρχει ομοιογένεια στην κατασκευή του. Στα μεταλλικά

αντικείμενα θα πρέπει να αναλύονται αρκετά μέρη μη-διαβρωμένα και να εξετάζεται η ομοιογένεια.

4) Με σύγχρονα όργανα ακτίνων-Χ θεωρητικά όλα τα χημικά στοιχεία από το βηρύλλιο (Be-7) μέχρι το ουράνιο (U-238) μπορούν να αναλυθούν. Η ανάλυση ενεργειών κάτω από 3-5 keV απαιτεί κενό ή ατμόσφαιρα ηλίου (He). Αυτό επηρεάζει όλα τα ελαφρά χημικά στοιχεία (= στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό), καθώς και πολλές φασματικές γραμμές εκπομπής από τις ηλεκτρονικές στοιβάδες L και M των χημικών στοιχείων με μέσο και μεγάλο ατομικό αριθμό.

Συνεπώς, ο αριθμός των χημικών στοιχείων που μπορούν να αναλυθούν περιορίζεται αφού οι α-Χ απορροφώνται από τον αέρα. Η απορρόφηση αυτή αυξάνει ταχύτητα αυξανόμενου του λ (δηλ. ελαττωμένης της ενέργειας), και γ' αυτό, από τις παραπάνω εξισώσεις (1 και 2), μπορεί να δειχθεί ότι οι χαρακτηριστικές δευτερογενείς α-Χ από τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό (π.χ. υδρογόνο, χλώριο, νάτριο, φώσφορος, πυρίτιο, αργίλιο, κ.α) θα απορροφώνται πιο πολύ.

Στη πράξη, το κατώτερο όριο ανίχνευσης στοιχείων είναι περίπου για το $Z = 22$ (δηλ. τιτάνιο) αλλά δεν υπάρχει ανώτερο όριο Z .

Ακόμα, δημιουργώντας κενό αέρος στον θάλαμο του φασματόμετρου, οι μετρήσεις μπορούν να επεκταθούν μέχρι το μαγνήσιο με $Z = 12$.

5) Πάντως, οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων μέχρι το κατώτερο όριο των 10 – 100 ppm, μπορούν να ανιχνευτούν, αλλά αυτό εξαρτάται από το είδος του υλικού, και το χημικό στοιχείο που μετρείται. Πάντως αυξανόμενου του χρόνου μέτρησης 4 φορές, το κατώφλι του ορίου ανίχνευσης μικραίνει 2 φορές. Φυσικά αυτό δεν σημαίνει ότι μπορούμε να ανιχνεύσουμε απεριόριστα ελάχιστα ίχνη στοιχείων αφού άλλοι παράγοντες απορροφούν τις α-Χ και εμποδίζουν την ανίχνευση ακόμη πιο χαμηλά.

Για να λάβουμε μεγάλο σήμα (υψηλούς παλμούς) ως προς το υπόστρωμα θορύβου, στη φορητή συσκευή EDXPOCKETIII και μεγάλο φάσμα στοιχείων με ακρίβεια πρέπει να ακτινοβοληθεί με πρωτογενείς α-Χ μια μεγάλη επιφάνεια του αντικειμένου με διάμετρο περίπου 1 πόντο και πάχος 1 πόντο.

6) Για ακριβείς ποσοτικές αναλύσεις, η επιφάνεια πρέπει να είναι **επίπεδη** και **ίδιου μεγέθους** με το σταθερό υλικό αναφοράς που βαθμονομείται η συσκευή. Επίσης, το αντικείμενο και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται στο φασματόμετρο σε ίδιες θέσεις και σε ίδιες γωνίες σε σχέση με τον κατευθυντήρα και την δέσμη πρωτογενών α-Χ.

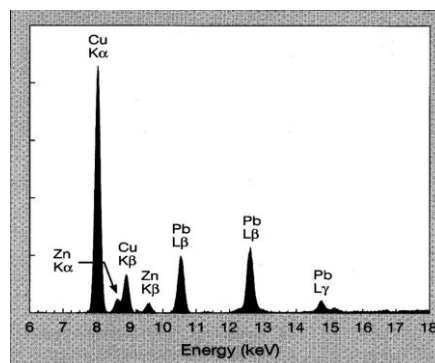
7) Με αρκετά αρχαιολογικά αντικείμενα δεν είναι δυνατή η εξασφάλιση όλων αυτών των συνθηκών (στο 6), με συνέπεια την εισαγωγή σφαλμάτων στα λαμβανόμενα αναλυτικά δεδομένα.

Οι δυσκολίες αυτές είναι λιγότερο εμφανείς στη περίπτωση του φασματομέτρου μη-διασποράς, αφού με μετακίνηση του κρυστάλλου περίθλασης η γεωμετρία του συστήματος γίνεται απλούστερη.

8) Αυτές οι ανακρίβειες, μαζί με το γεγονός ότι μόνο ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα του αντικειμένου αναλύεται, περιορίζουν τη χρήση της μη-καταστροφικής μεθόδου ΦΑΧΦ σε γυαλιά και εφυσωμένες επιφάνειες (κατασκευασμένα γυαλιά, οψιανοί), αν και με ιδιαίτερη προσοχή μπορεί να δώσει ασφαλή αποτελέσματα και σε κεραμικά, φαγεντιανή, σφραγιδολίθους κ.α.

9) Περαιτέρω αναλύσεις γίνονται με την απόσπαση μικρού δείγματος από το υλικό π.χ. μέταλλο, το οποίο γίνεται διάλυμα, στη συνέχεια εξατμίζεται πάνω σε χαρτί φίλτρου που αναλύεται. Σε κεραμικό, δείγμα βάρους 100 χιλιοστών του γραμμαρίου με 2 γραμμάρια τρίβονται στη μορφή λεπτής σκόνης στην οποία προστίθεται κατάλληλο υλικό σε σκόνη και συντήκονται δημιουργώντας γυάλινη χάντρα με ομοιόμορφη σύνθεση. Αυτή ακολούθως αναλύεται με την ΦΑΧΦ. Αυτή η ανάλυση αποτελεί πλεονέκτημα σε σχέση με τις μεθόδους ΦΑΑ και ΦΟΕ, αφού η καταγραφή του φάσματος των δευτερογενών α-Χ και η αλλαγή των δειγμάτων είναι αυτοματοποιημένα. Έτσι, με κατάλληλο βαθμονόμηση της συσκευής πάνω σε διάφορα υλικά αναφοράς, μεγάλος αριθμός υλικών μπορούν να αναλυθούν με ταχύτητα και ακρίβεια (μικρότερη από $\pm 5\%$).

10) Το Σχήμα 1.6 δείχνει το φάσμα των δευτερογενών α-Χ φθορισμού που λαμβάνονται και αναγνωρίζονται από την ενέργειά τους σε ποιο χημικό στοιχείο ανήκουν. Η ανίχνευση γίνεται με ανιχνευτή ιωδιούχου υδραργύρου (HgI_2)



Σχήμα 1.6 Τυπικό φάσμα δευτερογενών α-Χ φθορισμού που λαμβάνονται και αναγνωρίζονται από την ενέργειά τους, με χημικά στοιχεία μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος. Η ανίχνευση γίνεται με ανιχνευτή ιωδιούχου υδραργύρου (HgI_2)

11) Η φορητή συσκευή α-Χ χρησιμοποιείται στην ανίχνευση του υλικού (ορυκτούχες ενώσεις) που προέρχεται μια χρωστική ουσία. Για παράδειγμα αναλύονται πίνακες ζωγραφικής, τοιχογραφίες, και το μπλε χρώμα μπορεί να οφείλεται στο κοβάλτιο ή τον αζουρίτη (ανθρακικό χαλκό), το ερυθρό σε αιματίτη, κ.τ.λ.

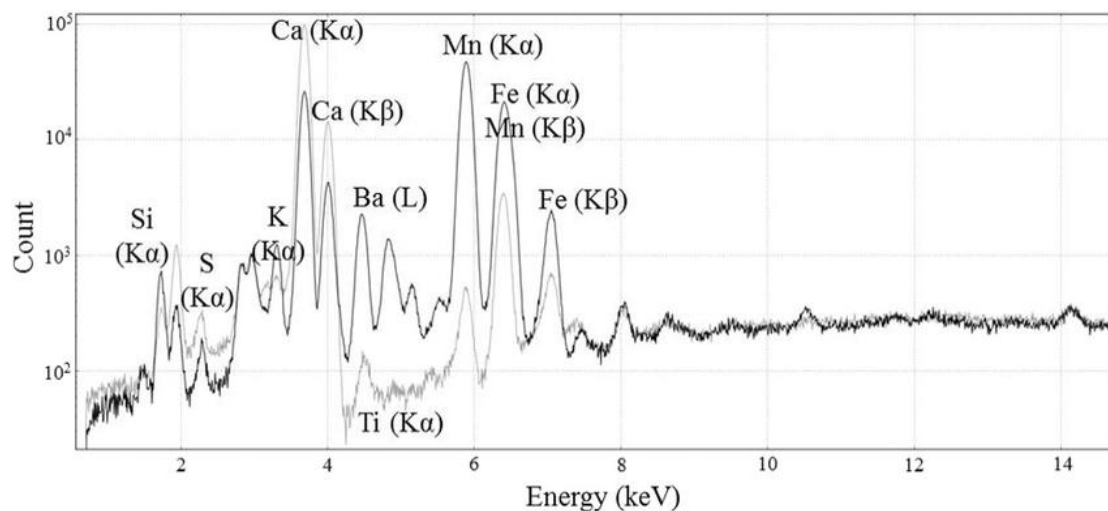
12) Τέλος, γενικά, σε αντίθεση με την φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής (ΦΟΕ) και φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ), η ΦΑΧΦ είναι η πλέον κατάλληλη για την μη καταστροφική ανάλυση και ανίχνευση μεγάλων και μικρών στοιχείων στο υλικό.

13) Το βάθος ανίχνευσης

Συνήθως αναλύονται τα πρώτα δεκάδες μικρόμετρα (μm) της επιφάνειας του δείγματος, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί το βάθος ανάλυσης να φθάσει και στα χιλιοστά (mm).

Αν ένα στερεό δείγμα δεν είναι ομοιογενές τότε απαιτείται η κονιοποίηση του ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια. Γενικά, το βάθος ανάλυσης περιορίζεται από την απορρόφηση που υφίστανται οι ακτίνες Χ καθώς απορροφώνται από το ίδιο το δείγμα, πριν να εξέλθουν από αυτό.

Μια ειδική περίπτωση είναι όταν διερευνάται ακριβώς η επιφάνεια του δείγματος (π.χ. βαφές, χρωματικές επικαλύψεις, αναλύσεις επιφανειακές κλπ.). Στο επόμενο Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται μια τέτοια περίπτωση από την ανάλυση μαύρης χρωστικής σε ζωγραφιά επί ασβεστόλιθου σε σπήλαιο.



Σχήμα 1.7 Παράδειγμα φάσματος ΦΑΧΦ από μελάνη χρωστική από οξείδιο του μαγγανίου (μαύρο φάσμα) και υπόστρωμα ασβεστόλιθου (γκρι υπόστρωμα (Bison 100 από "Great Ceiling" του σπηλαίου Rouffignac) (Gay et al. 2016).

Συμπέρασμα: 1) Η ανάλυση των φασμάτων από τις δευτερογενείς ακτινοβολίες φθορισμού δίνει τα αποτελέσματα, 2) τα αποτελέσματα βασίζονται στον αριθμό των παλμών (ένταση από τα φωτόνια) ανά περιοχή ενέργειας, 3) η στατιστική των μετρήσεων βελτιώνεται με αύξηση του χρόνου μέτρησης, 4) στόχος είναι η υψηλή ακρίβεια με μικρά σφάλματα, 5) τα ανιχνεύσιμα χημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σύστασης των αρχαιολογικών υλικών, ενώ μπορούν επίσης να εντοπίσουν ομάδες παρόμοιας σύστασης υλικών.

1.7 ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΧΦ

Ποσοτική ανάλυση

Η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος βασίζεται πάντοτε σε μια γνωστή μαθηματική σχέση μεταξύ της αναλυόμενης παραμέτρου, που είναι η συγκέντρωση και / ή το πάχος του επιφανειακού στρώματος, και της παρατηρούμενης καταγραφής των παλμών (count rates).

Αυτή η σχέση μπορεί να είναι είτε, α) εντελώς εμπειρική, οπότε απαιτείται ένα σύνολο πρότυπων δειγμάτων αναφοράς (standards) γνωστών συγκεντρώσεων, που αναλύθηκαν με πολλές άλλες μεθόδους, και με παρόμοια σύσταση με το άγνωστο προς ανάλυση δείγμα, είτε β) μπορεί να προσεγγισθεί στη βάση θεωρητικών μοντέλων, χωρίς τις απαιτήσεις των πρότυπων υλικών αναφοράς.

Επειδή, όμως, συνήθως δεν υπάρχει ένας κατάλληλος αριθμός τέτοιων πρότυπων υλικών αναφοράς για τα αντικείμενα προερχόμενα από το πεδίο της αρχαιολογίας και ιδίως των καλών τεχνών, οι αναλύσεις που διεξάγονται από τα διάφορα εργαστήρια εμπεριέχουν ένα τέτοιο τυχαίο σφάλμα.

Πάντως τα θεωρητικά μοντέλα φαίνεται να ικανοποιούν αρκετά το σκοπό, του προσδιορισμού της συγκέντρωσης υλικών και λεπτών στρωμάτων καθώς και υπέρθεση πολλαπλών στρωμάτων. Ακόμη μπορεί να ευρεθεί και το πάχος του στρώματος.

Τα φυσικά φαινόμενα της διέγερσης και απορρόφησης περιγράφονται από μαθηματικά μοντέλα, για τα οποία οι απαιτούμενες φυσικές (και θεμελιώδεις) ατομικές παράμετροι, όπως οι συντελεστές απορρόφησης (absorption coefficients), πιθανότητες μεταφοράς (transition probabilities), και οι αποδόσεις φθορισμού (fluorescent yields), είναι γνωστά. Έτσι τα μαθηματικά μοντέλα μπορούν να βασίζονται σε σύνολα εξισώσεων ή σε προσομοίωση Monte Carlo (Mantler and Schreiner 2001).

1.8 ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα άτομο ενωμένο με άλλα άτομα σε μόριο, μπορεί να μεταβάλλει μόνιμα τη χημική του κατάσταση. Αν διασπασθεί ή μεταβληθεί ένας μεγάλος αριθμός δεσμών, τότε συμβαίνει ένα ορατό φαινόμενο. Το κιτρίνισμα ή αμαύρωση είναι το σύνηθες χρώμα (π.χ. στο γυαλί), ενώ ορισμένα υλικά (όπως το χαρτί ή συνθετικά) γίνονται εύθραυστα και ακόμη μπορεί να σπάσουν (μηχανική αποσύνθεση).

Οποιοδήποτε είδος ακτινοβολίας μπορεί να δημιουργήσει αυτά τα αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένου του ορατού φωτός, τη υπεριώδη, τις ακτίνες-Χ ή τα σωματίδια (ηλεκτρόνια).

Στη περίπτωση των ακτίνων-Χ, η πιθανότητα μια πρωτογενή αλληλεπίδραση από φωτόνιο με άτομο - με τον ιονισμό εσωτερικών ηλεκτρονικών στοιβάδων- να αφήσει μόνιμη καταστροφή είναι πολύ μικρή.

Πάντως, ο μεγάλος αριθμός δευτερογενών φωτονίων (φθορισμού) και ηλεκτρονίων που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια φαινομένων χαλάρωσης (αποδιέγερσης) έχουν καταστροφική δράση. Αυτά συμβαίνουν για ισχυρές δέσμες ακτίνων-Χ φθορισμού από ανοιχτές κυρίως πηγές και για διάρκεια έκθεσης αρκετών ωρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΥΛΙΚΑ

Τα πρότυπα υλικά αναφοράς περιλαμβάνουν: γρανίτες, αργιλόχωμα, οψιανό, γυαλί, ασβεστόλιθο, μικρογρανίτη, ψημένο άργιλο κεραμικό, διορίτη.

Το % περιεχόμενο ή ο αριθμός των ppm που υπολογίστηκαν από την φασματική ανάλυση των στοιχείων με τη χρήση του ΧRF για τα παραπάνω υλικά καθώς οι αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από τα πρότυπα καταχωρούνται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 2.1 -2.17). Σε κάποιους πίνακες καταχωρούνται οι πρότυπες τιμές των οξειδίων (CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃) κάποιων στοιχείων και οι τιμές που αντιστοιχούν τα στοιχεία υπολογίζονται με τη βοήθεια του συντελεστή μετατροπής οξειδίων σε στοιχεία (βλ. Πίνακα 4.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Πρότυπο ACE γρανίτης

SAMPLE ACE				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	1,2%	0,2%	CaO	0,3%
Ti	1,7%	0,1%	TiO ₂	0,1%
V	ND	-		
Cr	ND	-		
Mn	ND	-		
Fe	1,1%	0,9%	Fe ₂ O ₃	1,3%
Co	ND	-		
Ni	35 ppm	2 µg/g		
Cu	72 ppm	4 µg/g		
Zn	282 ppm	224 µg/g		
As	140 ppm	2 µg/g		
Rb	31 ppm	152 µg/g		
Sr	4 ppm	3 µg/g		
Y	27 ppm	184 µg/g		
Zr	166 ppm	780 µg/g		
Nb	197 ppm	110 µg/g		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	ND	-		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: Πηλότουβλο (Brick Clay)

SAMPLE BC		
Element	Content by XRF	STD
Ca	3,0%	0,2%
Ti	1,7%	0,6%
V	1988 ppm	-
Cr	ND	-
Mn	0,1%	1730 µg/g*
Fe	3,0%	9,1%
Co	ND	-
Ni	116 ppm	-
Cu	68 ppm	-
Zn	29 ppm	150 µg/g*
As	137 ppm	-
Rb	21 ppm	190 µg/g*
Sr	15 ppm	73 µg/g
Y	28 ppm	-
Zr	69 ppm	-
Nb	246 ppm	-
Mo	ND	-
Ag	ND	-
Cd	ND	-
Sn	9 ppm	-
Sb	ND	-
Pb	24 ppm	-
Bi	ND	-
*non-certified value		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Ουρανιούχο μετάλλευμα

SAMPLE BL4				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	4,9%	2,5%	CaO	3,5%
Ti	1,3%	-		
V	129 ppm	720 ppm		
Cr	ND	-		
Mn	0,02%	-		
Fe	1,7%	5 ppm		
Co	ND	-		
Ni	31 ppm	-		
Cu	16 ppm	67 ppm		
Zn	54 ppm	-		
As	122 ppm	-		
Rb	27 ppm	-		
Sr	43 ppm	60 ppm		
Y	24 ppm	-		
Zr	70 ppm	-		
Nb	251 ppm	-		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	20 ppm	346 ppm		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: Αργιλόχωμα από τη Βόνη

SAMPLE BONN STD		
Element	Content by XRF	STD
Ca	0,6%	0,3%
Ti	1,6%	0,8%
V	3	-
Cr	ND	-
Mn	0,003%	-
Fe	0,7%	1,2%
Co	ND	-
Ni	112 ppm	419 ppm
Cu	25 ppm	72 ppm
Zn	81 ppm	92 ppm
As	181 ppm	38 ppm
Rb	31 ppm	75 ppm
Sr	19 ppm	-
Y	23 ppm	-
Zr	68 ppm	-
Nb	200 ppm	-
Mo	ND	-
Ag	ND	-
Cd	ND	-
Sn	ND	-
Sb	ND	-
Pb	14 ppm	-
Bi	ND	-

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5: Ασβεστολιθικό πρότυπο

SAMPLE CALS				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	23,9%	39,7%	CaO	55,5%
Ti	1,6%	-		
V	ND	-		
Cr	ND	-		
Mn	ND	-		
Fe	ND	-		
Co	10 ppm	1 mg/kg		
Ni	23 ppm	-		
Cu	26 ppm	-		
Zn	33 ppm	15 mg/kg		
As	127 ppm	-		
Rb	6 ppm	-		
Sr	28 ppm	233 mg/kg		
Y	21 ppm	2 mg/kg		
Zr	57 ppm	-		
Nb	209 ppm	-		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	ND	-		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6: Λεπτόκοκκη αιθάλη

SAMPLE CFA		
Element	Content by XRF	STD
Ca	1,7%	1,1%
Ti	2,2%	0,8%*
V	123 ppm	297 ppm
Cr	42 ppm	196 ppm
Mn	ND	-
Fe	3,2%	9,4%
Co	ND	-
Ni	33 ppm	127 ppm
Cu	41 ppm	118 ppm
Zn	78 ppm	220 ppm
As	ND	-
Rb	35 ppm	131 ppm
Sr	61 ppm	830 ppm
Y	8 ppm	-
Zr	64 ppm	-
Nb	179 ppm	-
Mo	ND	-
Ag	ND	-
Cd	ND	-
Sn	ND	-
Sb	ND	-
Pb	16 ppm	72 ppm
Bi	ND	-
*non-certified value		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.7: Μετάλλευμα ουρανίου-θορίου (τα U, Th δεν ανιχνεύονται με ακρίβεια)

SAMPLE DL1a				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	2,5%	0,3%	CaO	0,4%
Ti	1,5%	0,1%	TiO ₂	0,2%
V	44 ppm	-		
Cr	13 ppm	-		
Mn	0,02%	-		
Fe	0,3%	0,9%		
Co	ND	-		
Ni	ND	-		
Cu	67 ppm	-		
Zn	46 ppm	-		
As	143 ppm	-		
Rb	28 ppm	-		
Sr	20 ppm	-		
Y	4 ppm	-		
Zr	61 ppm	-		
Nb	171 ppm	-		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	5 ppm	-		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.8: Μικρογρανίτης *Threlke1* (*GeoPTI INTERNATIONAL PROFICIENCY TEST FOR ANALYTICAL GEOCHEMISTRY LABORATORIES- REPORT ON ROUND 1 (JULY1 996) Michael THOMPSON, Philip J. POTTS and Peter C. WEBB Geostandards Newsletter, Vol. 20, No. 2, Octobre 1996, p. 295 - 325*).

SAMPLE G94				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	1,2%	1,0%	CaO	1,3%
Ti	1,1%	0,2%	TiO ₂	0,3%
V	20 ppm	37 ppm		
Cr	131 ppm	35 ppm		
Mn	0,04%	0,1%	MnO	0,1%
Fe	0,8%	-		
Co	29 ppm	7 ppm		
Ni	20 ppm	17 ppm		
Cu	ND	-		
Zn	32 ppm	40 ppm		
As	24 ppm	3 ppm		
Rb	15 ppm	148 ppm		
Sr	7 ppm	88 ppm		
Y	19 ppm	17 ppm		
Zr	60 ppm	133 ppm		
Nb	177 ppm	12 ppm		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	14 ppm	8 ppm		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.9: Πυριτούχο πέτρωμα

SAMPLE JG_2				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	0,4%	0,6%	CaO	0,8%
Ti	1,5%	0,02%	TiO ₂	0,04%
V	78 ppm	3 ppm		
Cr	18 ppm	8 ppm		
Mn	ND	-		
Fe	0,3%	0,3%	Fe ₂ O ₃	0,4%
Co	35 ppm	4 ppm		
Ni	21 ppm	2 ppm		
Cu	28 ppm	0,4 ppm		
Zn	50 ppm	13 ppm		
As	ND	-		
Rb	32 ppm	297 ppm		
Sr	5 ppm	16 ppm		
Y	21 ppm	89 ppm		
Zr	63 ppm	97 ppm		
Nb	195 ppm	15 ppm		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	2 ppm	3 ppm		
Sb	ND	-		
Pb	ND	-		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.10: Πυριτούχο πέτρωμα

SAMPLE JG_3				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	2,7%	2,7%	CaO	3,8%
Ti	1,4%	0,3%	TiO ₂	0,5%
V	54 ppm	73 ppm		
Cr	14 ppm	24 ppm		
Mn	0,02%	0,1%	MnO	0,1%
Fe	1,4%	1,1%	Fe ₂ O ₃	0,6%
Co	ND	-		
Ni	90,7%	13 ppm		
Cu	22.8%	6 ppm		
Zn	15 ppm	45 ppm		
As	73 ppm	0,4 ppm		
Rb	20 ppm	66 ppm		
Sr	60 ppm	372 ppm		
Y	15 ppm	19 ppm		
Zr	89 ppm	137 ppm		
Nb	260 ppm	6 ppm		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	ND	-		
Sb	ND	-		
Pb	30 ppm	12 ppm		
Bi	ND	-		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.11: Σκωρία

SAMPLE JSS900_1				
Element	Content by XRF	STD (%)		
Ca	18,2%	31,2	CaO	43,6%
Ti	2,0%	1,1	TiO ₂	1,8%
V	34 ppm	-		
Cr	175 ppm	0,002*		
Mn	0,1%	0,1	MnO	0,2%
Fe	0,2%	-		
Co	ND	-		
Ni	22 ppm	0,002*		
Cu	50 ppm	-		
Zn	6 ppm	-		
As	160 ppm	-		
Rb	6 ppm	-		
Sr	141 ppm	-		
Y	25 ppm	-		
Zr	ND	-		
Nb	182 ppm	-		
Mo	ND	-		
Ag	ND	-		
Cd	ND	-		
Sn	5 ppm	-		
Sb	ND	-		
Pb	27 ppm	-		
Bi	ND	-		
*non-certified value				

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.12: Άλλο πρότυπο σκωρίας

SAMPLE JSS902_1				
Element	Content by XRF	STD (%)		
Ca	10,9%	32,2	CaO	45%
Ti	2,2%	0,4	TiO ₂	0,7%
V	1 ppm			
Cr	ND			
Mn	0,01%	0,1	MnO	0,1%
Fe	0,02%			
Co	ND			
Ni	13 ppm	0,004		
Cu	31 ppm			
Zn	17 ppm			
As	230 ppm			
Rb	9 ppm			
Sr	77 ppm			
Y	23 ppm			
Zr	111 ppm			
Nb	268 ppm			
Mo	ND			
Ag	ND			
Cd	ND			
Sn	ND			
Sb	ND			
Pb	16 ppm			
Bi	ND			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.13: Bardon Ηφαιστειακή τόφος (Tuff) (συμπαγής ηφαιστειακή τέφρα)

SAMPLE OU1				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	4,8%	4,6%	CaO	6,5%
Ti	1,3%	0,3%	TiO ₂	0,4%
V	210 ppm	222 µg/g		
Cr	21 ppm	28 µg/g		
Mn	0,1%	0,1%	MnO	0,1%
Fe	3,4%			
Co	ND			
Ni	156 ppm	13 µg/g		
Cu	70 ppm	62 µg/g		
Zn	28 ppm	74 µg/g		
As	146 ppm	8 µg/g		
Rb	7 ppm			
Sr	24 ppm	105 µg/g		
Y	ND			
Zr	ND			
Nb	190 ppm			
Mo	ND			
Ag	ND			
Cd	ND			
Sn	23 ppm			
Sb	ND			
Pb	ND			
Bi	ND			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.14: ΟΥ2 Δολερίτης Belford

SAMPLE ΟΥ2				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	5,4%	6,4%	CaO	9%
Ti	2,9%	1,5%	TiO ₂	2,4%
V	0,2 ppm	339 µg/g		
Cr	ND			
Mn	0,02%	0,1%	MnO	0,2%
Fe	3,4%			
Co	ND			
Ni	141 ppm	52 µg/g		
Cu	ND			
Zn	55 ppm	113 µg/g		
As	150 ppm			
Rb	4 ppm	25 µg/g		
Sr	28 ppm	404 µg/g		
Y	ND			
Zr	60 ppm	201 µg/g		
Nb	238 ppm	17 µg/g		
Mo	ND			
Ag	ND			
Cd	ND			
Sn	ND			
Sb	ND			
Pb	5 ppm	13 µg/g		
Bi	ND			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.15: Μικρογρανίτης nanhoron (ΓΕΟΡΤ6 REPORT 2000, Potts et al.)

SAMPLE OU3				
Element	Content by XRF	STD		
Ca	0,80%	0,1%	CaO	0,2%
Ti	1,3%	0,1%	TiO ₂	0,2%
V	35 ppm			
Cr	ND			
Mn	0,03%	0,1%	MnO	0,1%
Fe	1,0%			
Co	ND			
Ni	27 ppm			
Cu	17 ppm	3 mg/kg		
Zn	71 ppm	149 mg/kg		
As	153 ppm	3 mg/kg		
Rb	10 ppm	172 mg/kg		
Sr	20 ppm	11 mg/kg		
Y	24 ppm	113 mg/kg		
Zr	64 ppm	943 mg/kg		
Nb	183 ppm	80 mg/kg		
Mo	ND			
Ag	ND			
Cd	ND			
Sn	ND			
Sb	ND			
Pb	ND			
Bi	ND			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.16: Οψιανός Τακαγάμα, Ιαπωνία

SAMPLE TAKAYAMA JAPAN		
Element	Content by XRF	STD
Ca	0,69%	
Ti	1,27%	
V	ND	
Cr	ND	
Mn	0,08%	767 ppm
Fe	0,38%	4375 ppm
Co	8 ppm	0,1 ppm
Ni	20 ppm	
Cu	24 ppm	
Zn	16 ppm	32 ppm
As	131 ppm	
Rb	94 ppm	263 ppm
Sr	10 ppm	0 ppm
Y	16 ppm	
Zr	4 ppm	145 ppm
Nb	101 ppm	
Mo	ND	
Ag	ND	
Cd	ND	
Sn	ND	
Sb	ND	
Pb	26 ppm	
Bi	ND	

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.17: Οψιανός Tolicha wash Nevada

SAMPLE TW005D		
Element	Content by XRF	STD
Ca	1,2%	
Ti	1,1%	
V	21 ppm	
Cr	ND	
Mn	0,1%	351 ppm
Fe	0,6%	7470 ppm
Co	ND	
Ni	13 ppm	
Cu	ND	
Zn	24 ppm	30 ppm
As	165 ppm	
Rb	48 ppm	163 ppm
Sr	44 ppm	124 ppm
Y	ND	
Zr	65 ppm	155 ppm
Nb	153 ppm	
Mo	ND	
Ag	ND	
Cd	ND	
Sn	ND	
Sb	ND	
Pb	35 ppm	
Bi	ND	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση φορητών συσκευών φθορισμού ακτίνων-χ PXRF (portable x-ray fluorescence), όπως έχουμε αναφέρει ήδη, είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική που εφαρμόζεται εδώ και αρκετές δεκαετίες στην Αρχαιομετρία.

Πρόκειται για μια μη-καταστρεπτική τεχνική στοιχειακής ανάλυσης διαφορετικών υλικών αρχαιολογικού ενδιαφέροντος. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις τεχνικές συντήρησης που πρέπει να ακολουθηθούν, για την πιστοποίηση της αυθεντικότητας των έργων τέχνης και μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για την αρχαιολογική έρευνα.

Τα πλεονεκτήματα των φορητών ΧRF είναι τα παρακάτω:

Μη-Καταστρεπτική ανάλυση

Τα υπό εξέταση αντικείμενα δεν καταστρέφονται ή αλλοιώνονται από την έκθεση τους στις ακτίνες-χ. Έτσι, παραμένουν αναλλοίωτα για χρήση σε άλλες μελέτες ή την ανάλυση τους με διαφορετικές τεχνικές.

Ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του αντικειμένου

Τα περισσότερα αντικείμενα μπορούν να εξεταστούν χωρίς καμία προετοιμασία της επιφάνειάς τους, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους ανάλυσης που απαιτούν χρονοβόρες και υψηλού κόστους μεθόδους χημικής επεξεργασίας της επιφάνειας.

Ταχύτητα

Σε λίγα δευτερόλεπτα η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-χ επιτρέπει την χημική ανάλυση με μεγάλη ακρίβεια

Ευκολία στη χρήση

Το λογισμικό των φορητών συσκευών επιτρέπει την αυτοματοποίηση των αναλύσεων και την επεξεργασία μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή των αποτελεσμάτων

Επιτόπου ανάλυση

Η φορητότητα των συσκευών ΧRF επιτρέπει τις αναλύσεις αντικειμένων στον τόπο που βρίσκονται το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν η μετακίνηση αντικειμένων για λόγους όγκου ή κανονισμών δεν είναι εφικτή.

Μείωση κόστους

Λόγω της μη προετοιμασίας των αντικειμένων με άλλες τεχνικές και της απουσίας αναλώσιμων υλικών η μέθοδος ανάλυσης με φορητές συσκευές ΧRF ελαχιστοποιεί το κόστος ανάλυσης ανά δείγμα.

3.2.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΡΗΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (ΧRF)

Αρχικά θα πρέπει να αναφέρουμε ξανά πως με την τεχνική του φθορισμού των ακτίνων Χ μπορεί να επιτευχθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενός αγνώστου δείγματος, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από τις εκατό κ.β.

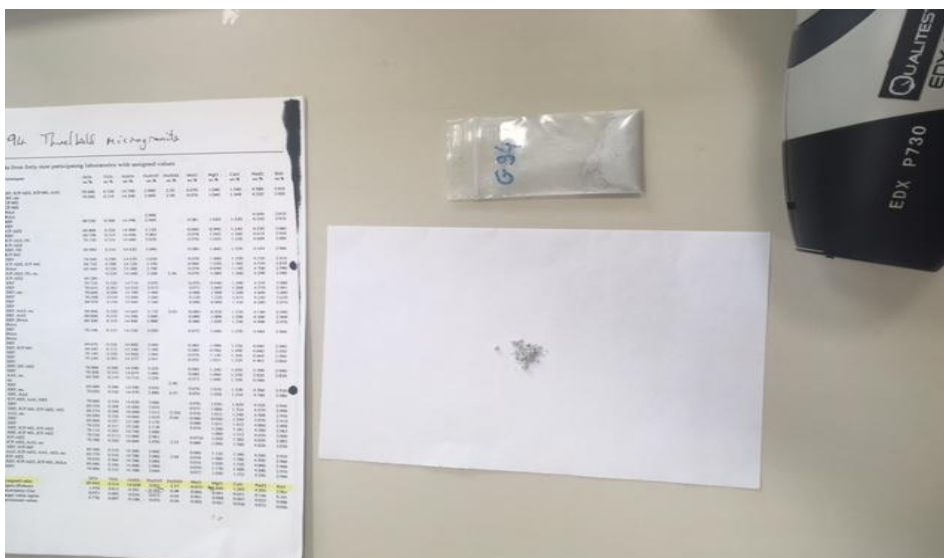
Η πρώτη φάση της μέτρησης του εκάστοτε δείγματος, όπως παρουσιάζεται και στις φωτογραφίες που παραθέτω, είναι η σωστή τοποθέτηση του δείγματος σε σκληρή επιφάνεια και επίπεδη. Επίσης, το αντικείμενο και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται στο φασματόμετρο σε ίδιες θέσεις και σε ίδιες γωνίες σε σχέση με τον κατευθυντήρα και την δέσμη πρωτογενών Ακτίνων –Ενεργοποιούμε τον φορητό Φασματογράφο Ακτίνων-Χ και μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας μετρά το δείγμα μας. Η πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας είναι από γεννήτρια ακτίνων Χ.

Αμέσως μετά, έχουμε την δεύτερη φάση όπου σε μερικά μόλις δευτερόλεπτα έχουμε στην οθόνη μας τα αποτελέσματα της μέτρησης. Έτσι στον πίνακα , από την ανάλυση – μέτρηση βρίσκεται το ποσό κάθε στοιχείου στο δείγμα (επί τις εκατό % ή στο εκατομμύριο κατά βάρος ppm).

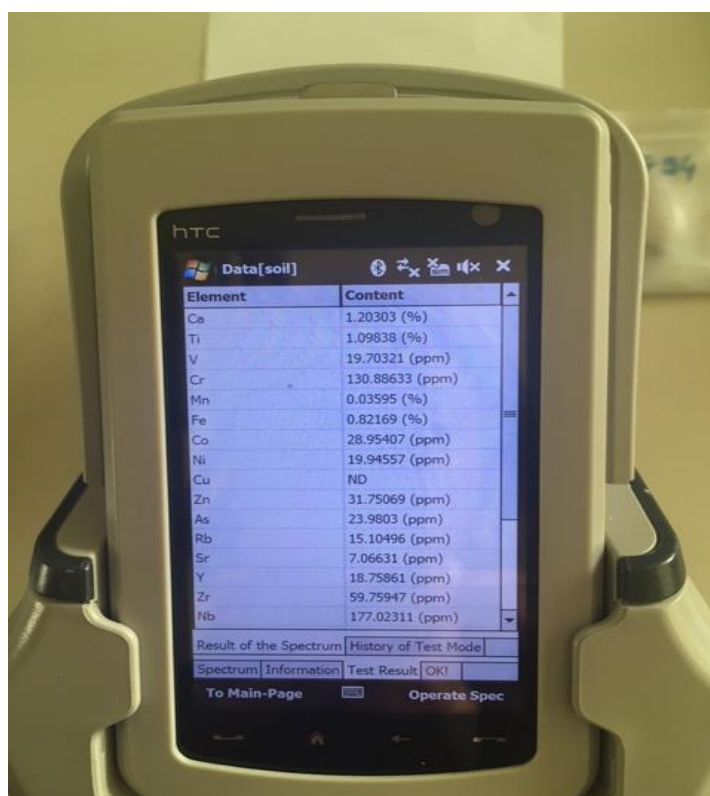
Στην Τρίτη φάση, έχουμε ένα διάγραμμα φάσματος όπου για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L, M στοιβάδες. Τα στοιχεία ταχτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την έντασή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Τέλος, όσο αναφορά τις συνθήκες ανάλυσης, θα πρέπει να αναφέρουμε πως ανάλογα με το είδος των δειγμάτων και την περιεκτικότητα τους ως προς τα υπό μελέτη στοιχεία, απαιτείται μια μελέτη για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών ακτινοβολίας και ανίχνευσης (γεωμετρία διάταξης, πηγή ακτινοβολίας, κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης) ώστε να επιτευχθούν τα χαμηλότερα δυνατά όρια ανίχνευσης και με την μέγιστη δυνατή ακρίβεια.

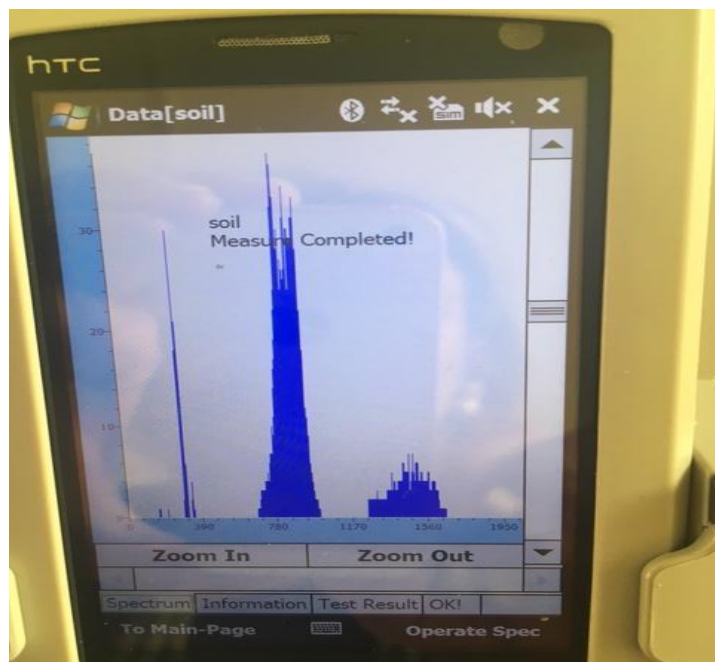
Παρακάτω παρουσιάζουμε παραδειγματικές περιπτώσεις μετρήσεων, λήψη φασμάτων, δεδομένων, τοποθέτηση δείγματος σκόνης (Σχ.3.2.1- Σχ. 3.2.13).



Σχ. 3.2.1 Δείγμα 1: G 94 (Μικρογρανίτης)



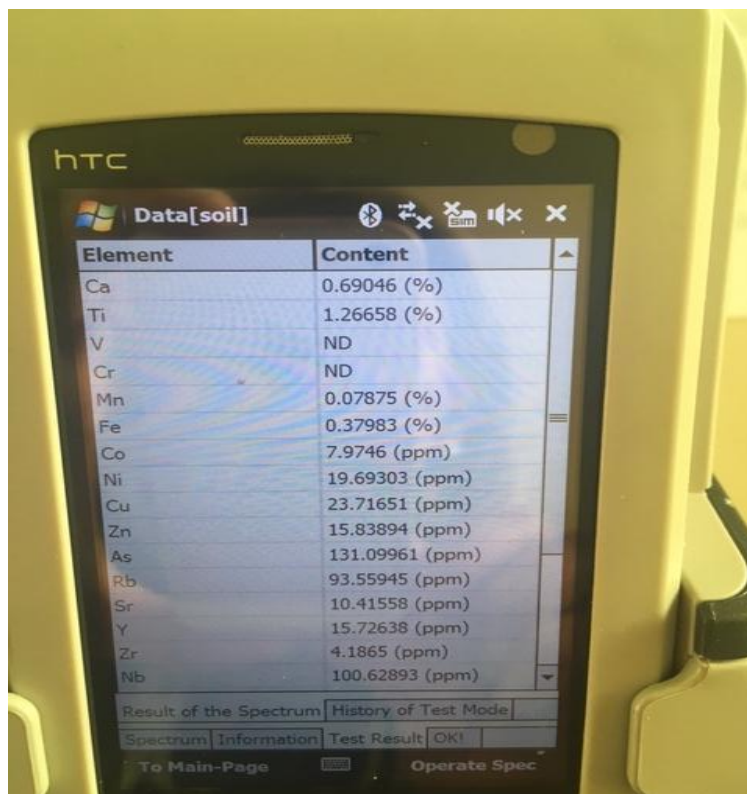
Σχ.3.2.2 Δείγμα 1: Ανάλυση στοιχείων του δείγματος G 94 (Μικρογρανίτης)



Σχ. 3.2.3 Δείγμα 1: Γράφημα φάσματος του δείγματος G 94



Σχ.3.2.4 Δείγμα 2: Takayama Japan (οψιανός)

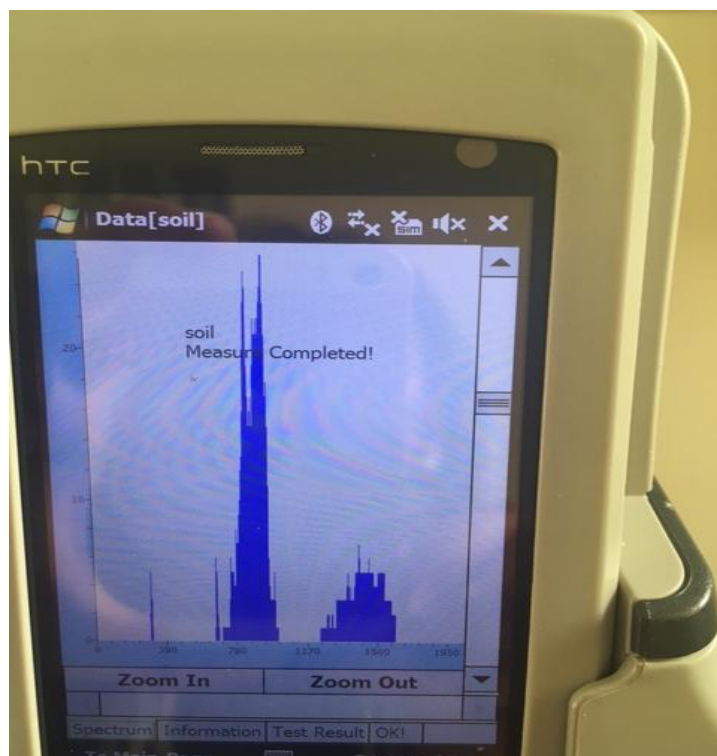


The image shows a handheld device screen displaying a table of element contents for a soil sample. The table has two columns: 'Element' and 'Content'. The data is as follows:

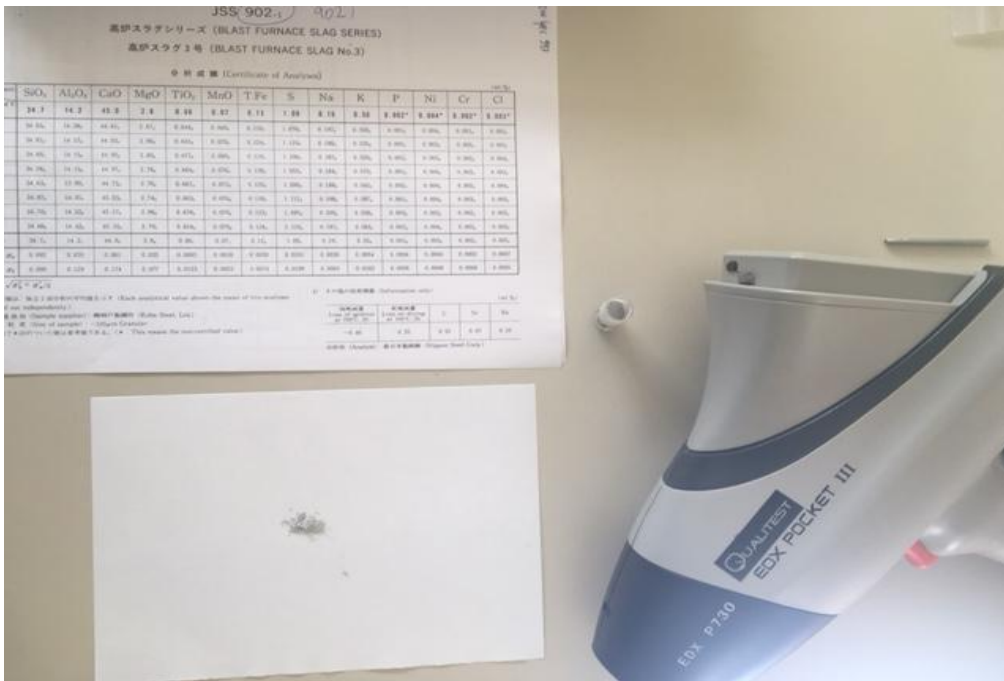
Element	Content
Ca	0.69046 (%)
Ti	1.26658 (%)
V	ND
Cr	ND
Mn	0.07875 (%)
Fe	0.37983 (%)
Co	7.9746 (ppm)
Ni	19.69303 (ppm)
Cu	23.71651 (ppm)
Zn	15.83894 (ppm)
As	131.09961 (ppm)
Rb	93.55945 (ppm)
Sr	10.41558 (ppm)
Y	15.72638 (ppm)
Zr	4.1865 (ppm)
Nb	100.62893 (ppm)

Below the table, there are several menu options: 'Result of the Spectrum', 'History of Test Mode', 'Spectrum', 'Information', 'Test Result', 'OK!', 'To Main-Page', and 'Operate Spec'.

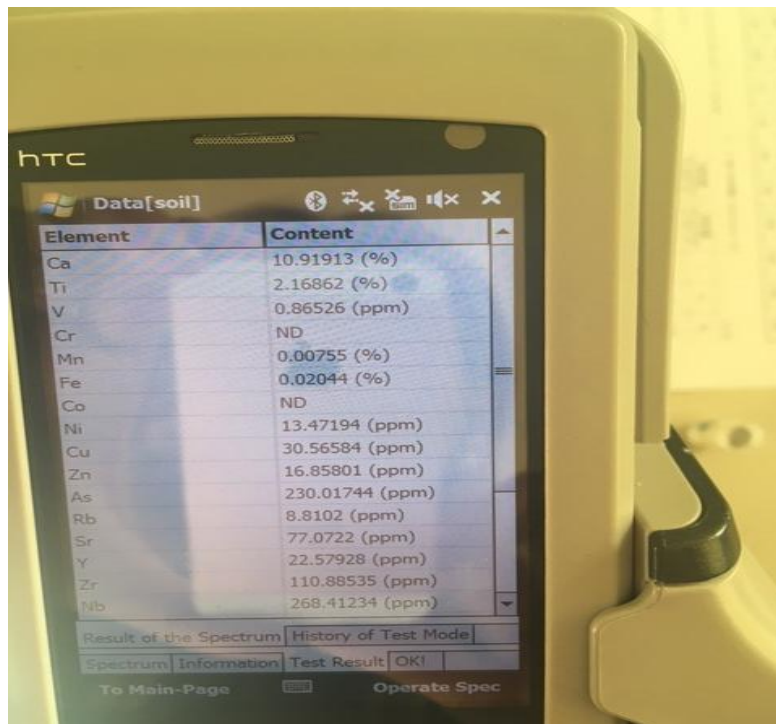
Σχ. 3.2.5 Δείγμα 2: Μέτρηση των στοιχείων του δείγματος Takagama Japan (οψιανός).



Σχ. 3.2.6 Δείγμα 2 : Γράφημα φάσματος του δείγματος Takagama Japan



Σχ.3.2.7 Δείγμα 3: JSS 902 (σκωρία)



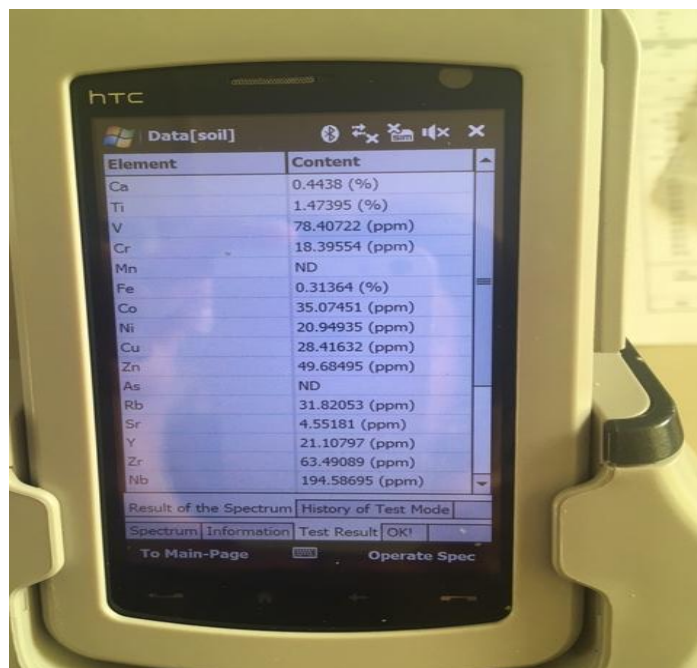
Σχ.3.2.8 Δείγμα 3: Μέτρηση των στοιχείων του δείγματος JSS 902 (σκωρία)



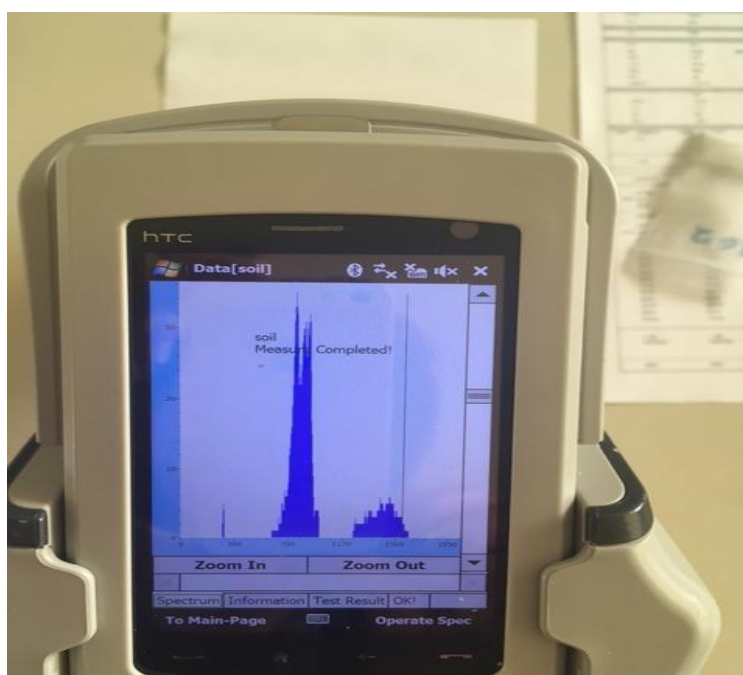
Σχ.3.2.9 Δείγμα 3: Γράφημα φάσματος του δείγματος JSS 902 (σκωρία)



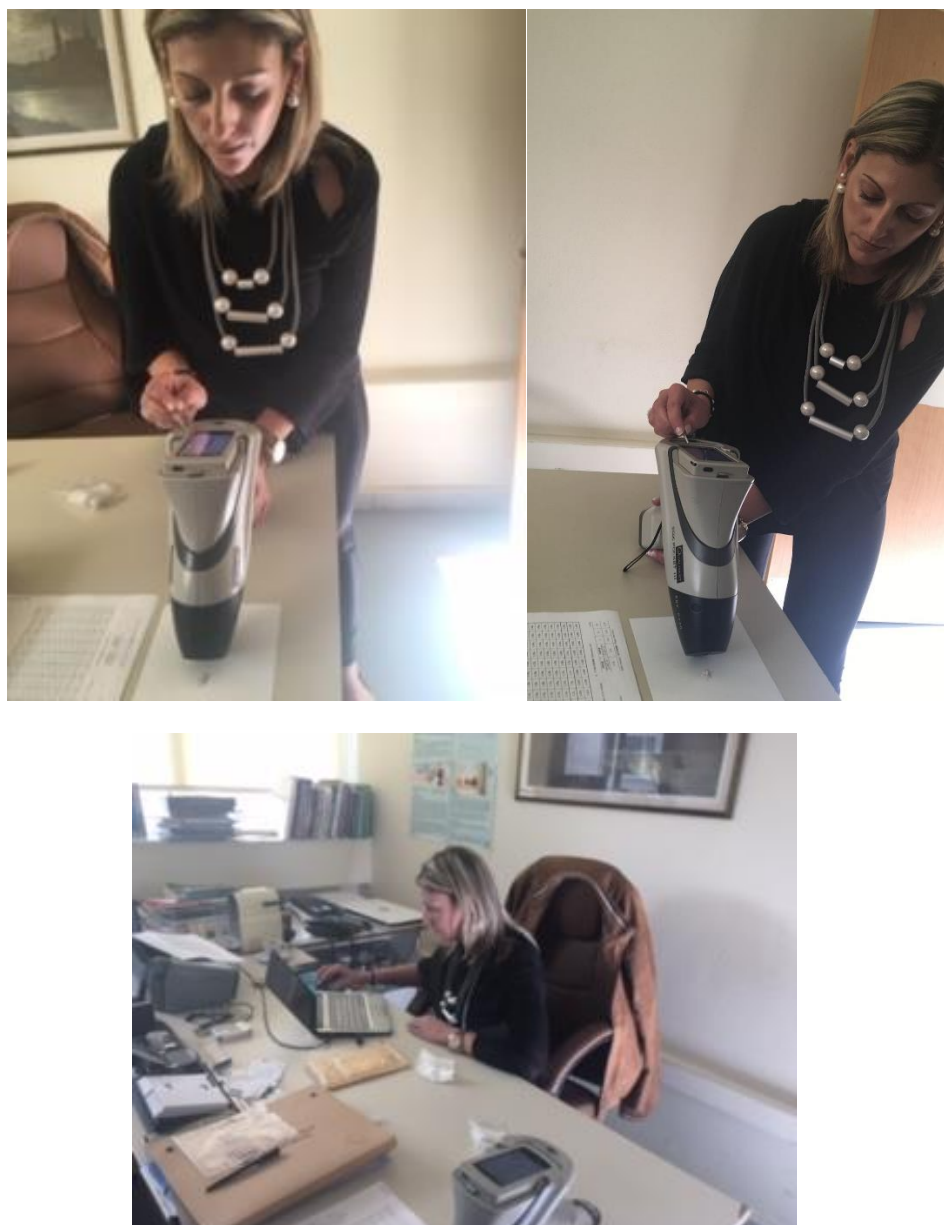
Σχ. 3.2.10 Δείγμα 4: JG2 (SILICATE ROCK)



Σχ. 3.2.11 Δείγμα 4: Μέτρηση των στοιχείων του δείγματος JG2 (SILICATE ROKS)



Σχ. 3.2.12 Δείγμα 4: Γράφημα φάσματος του δείγματος JG2 (SILICATE ROKS)



Σχ.3.2.13 Λήψη μετρήσεων με το φορητό φθορισιόμετρο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

Για την βαθμονόμηση επιχειρήσαμε να σχηματίσουμε διαγράμματα bi-plot μετρημένων χημικών στοιχείων έναντι προτύπων τιμών των αντιστοίχων δειγμάτων.

Τα διαγράμματα ακολούθησαν μια εξίσωση με βαθμό εμπιστοσύνης, όμως παρατηρήθηκε έλλειψη βασικών στοιχείων στις μετρήσεις από το ΧRF όπως του Καλίου (Κ).

Ανάλογα αν λαμβάνονται συγκεντρώσεις στοιχείων η οξειδίων έγινε η κατάλληλη μετατροπή με βάση τον Πίνακα παρακάτω (Πίνακας 4.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Συντελεστής μετατροπής από οξείδιο σε στοιχείο

Οξείδιο	Συντελεστής Μετατροπής οξειδίου σε στοιχείο	Στοιχείο
CaO	1,3992	Ca
TiO ₂	1,6681	Ti
Fe ₂ O ₃	1,4297	Fe
MnO	1,2912	Mn

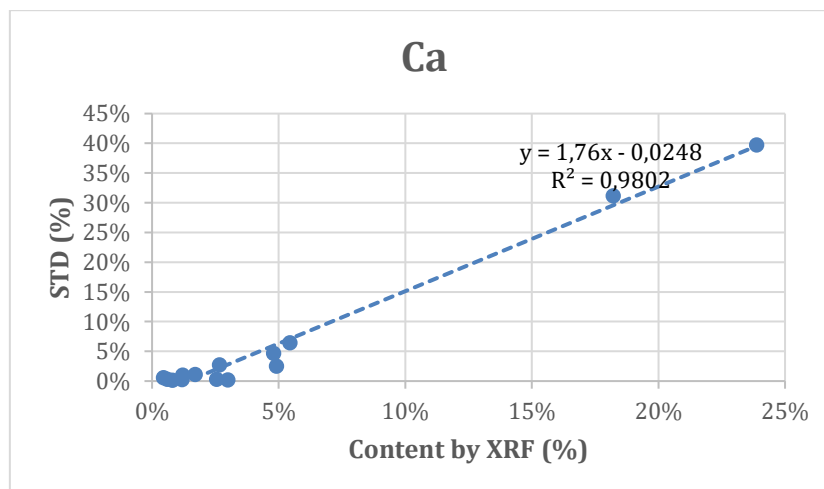
Πηγή: <https://www.jcu.edu.au/advanced-analytical-centre/services-and-resources/resources-and-extras/element-to-stoichiometric-oxide-conversion-factors>

Προκειμένου να γίνει η βαθμονόμηση θα καταρτιστούν πίνακες (Πίνακες 4.2-4.19) με τα ζεύγη τιμών, για κάθε στοιχείο, των περιεχομένων που έχουν ληφθεί με το ΧRF και εκείνων που προκύπτουν από τα πρότυπα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Βαθμονόμηση με Ασβέστιο (Ca)

Ca		
SAMPLE	Content by XRF (%)	STD (%)
ACE	1,2	0,2
BC	3,0	0,2
BLA	4,9	2,5
BONN STD	0,6	0,3
CALS	23,9	39,7
CFA	1,7	1,1
DL1a	2,5	0,3
G94	1,2	1,0
JG_2	0,4	0,6
JG_3	2,7	2,7
JSS900_1	18,2	31,2
JSS902_1	10,9	32,2
OU1	4,8	4,6
OU2	5,4	6,4
OU3	0,8	0,1
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Το ζεύγος τιμών Ασβεστίου του δείγματος JSS902_1 αποκλίνει από την ευθεία βαθμονόμησης και δεν λαμβάνεται υπόψη στη χάραξη της καθώς η τιμή του R^2 που προκύπτει για το σύνολο των δειγμάτων του Πίνακα 4.2 είναι $R^2 = 0,905$. Αυτό οφείλεται κυρίως σε σφάλματα κατά τη διάρκεια λήψης της μέτρησης. Η τιμή του R^2 που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.1) είναι σχεδόν μονάδα και έτσι η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης θεωρείται αντιπροσωπευτική.

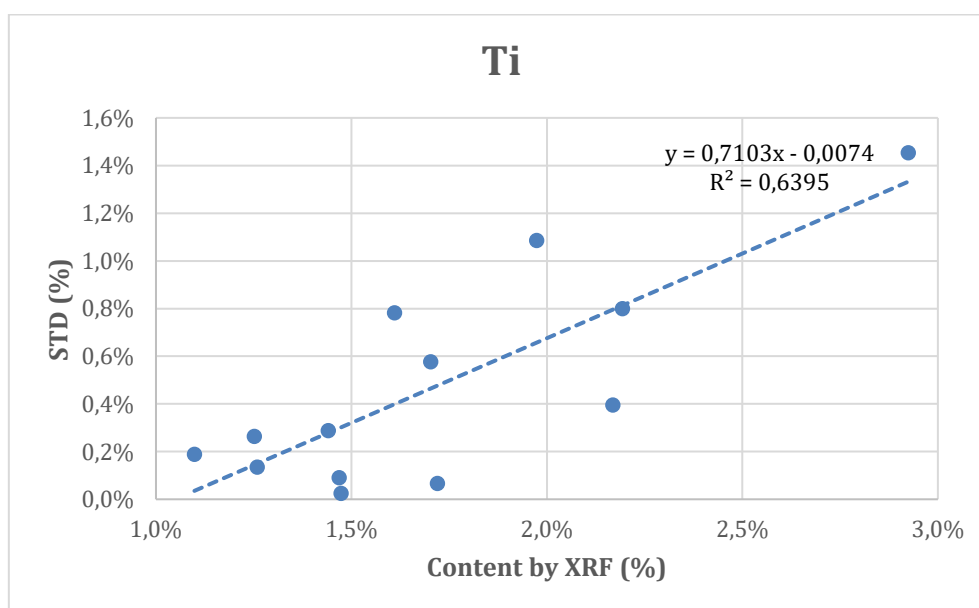


Σχήμα 4.1: Ευθεία βαθμονόμησης με Ασβέστιο (Ca)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: Βαθμονόμηση με Τιτάνιο (Ti)

Ti		
SAMPLE	Content by XRF (%)	STD (%)
ACE	1,7	0,1
BC	1,7	0,6
BLA	-	-
BONN STD	1,6	0,8
CALS	-	-
CFA	2,2	0,8
DL1a	1,5	0,1
G94	1,1	0,2
JG_2	1,5	0,0
JG_3	1,4	0,3
JSS900_1	2,0	1,1
JSS902_1	2,2	0,4
OU1	1,3	0,3
OU2	2,9	1,5
OU3	1,3	0,1
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Τα ζεύγη τιμών Ti στο Πίνακα 4.3 αποκλίνουν αρκετά από την ευθεία της βαθμονόμησης καθώς η τιμή του R^2 δεν προσεγγίζει την μονάδα. Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι η διασπορά των τιμών των ζευγών παρουσιάζει συμμετρία ως προς την ευθεία γεγονός που μπορεί να αποδοθεί και σε συστηματικά σφάλματα κατά τη λήψη των μετρήσεων (Σχήμα 4.2). Σε κάθε περίπτωση η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

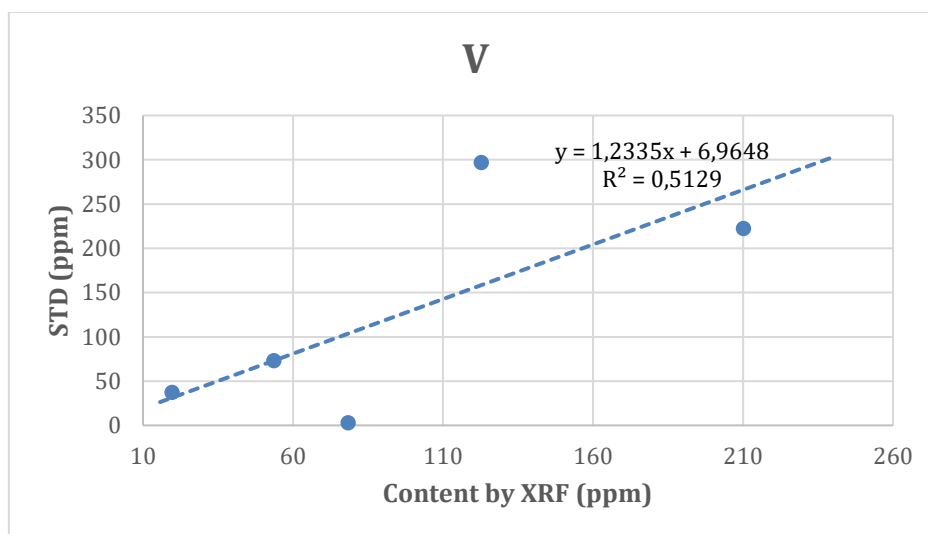


Σχήμα 4.2: Ευθεία βαθμονόμησης με Τιτάνιο (Ti)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: Βαθμονόμηση με Βανάδιο (V)

V		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	-	-
BC	-	-
BLA	128	720
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	123	297
DL1a	-	-
G94	20	37
JG_2	78	3
JG_3	54	73
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	210	222
OU2	0,2	339
OU3	-	-
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Τα ζεύγη τιμών Βαναδίου των δειγμάτων BLA και OU2 αποκλίνουν αρκετά από την ευθεία βαθμονόμησης και δεν λαμβάνονται υπόψη στη χάραξη της καθώς η τιμή του R^2 που προκύπτει για το σύνολο των δειγμάτων του Πίνακα 4.4 είναι $R^2 << 0,05$. Παρόλα αυτά η τιμή του R^2 που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.3) δεν είναι κοντά στη μονάδα γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε συστηματικά σφάλματα κατά τη λήψη των μετρήσεων. Έτσι η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

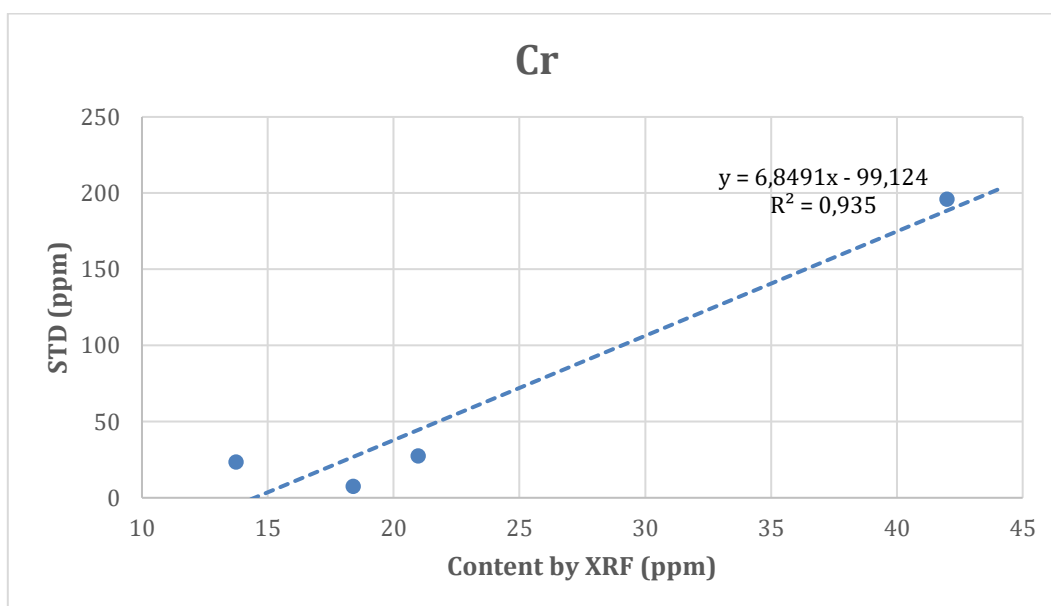


Σχήμα 4.3: Ευθεία βαθμονόμησης με Βανάδιο (V)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: Βαθμονόμηση με Χρώμιο (Cr)

Cr		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD
ACE	-	-
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	42	196 ppm
DL1a	-	-
G94	131	35 ppm
JG_2	18	8 ppm
JG_3	14	24 ppm
JSS900_1	175	0,002%
JSS902_1	-	-
OU1	21	28 ppm
OU2	-	-
OU3	-	-
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Τα ζεύγη τιμών Χρωμίου των δειγμάτων G94 και JSS900₁ αποκλίνουν αρκετά από την ευθεία βαθμονόμησης και δεν λαμβάνονται υπόψη στη χάραξη της καθώς η τιμή του R² που προκύπτει για το σύνολο των δειγμάτων του Πίνακα 4.5 είναι R² <<0,048. Η τιμή του R² που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.4) είναι σχεδόν μονάδα και έτσι η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης είναι αντιπροσωπευτική.

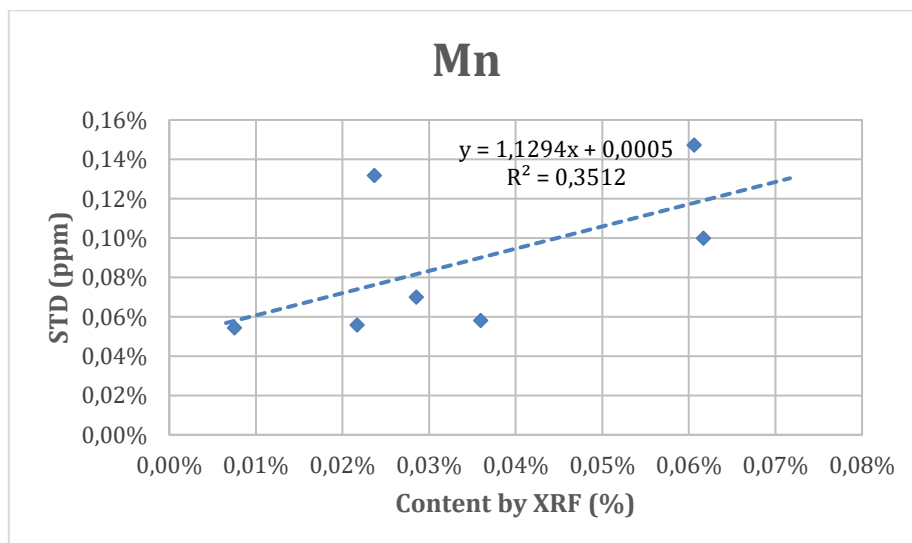


Σχήμα 4.4: Ευθεία βαθμονόμησης με Χρώμιο (Cr)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: Βαθμονόμηση με Μαγγάνιο (Mn)

Mn		
SAMPLE	Content by XRF (%)	STD
ACE	-	-
BC	0,06	1730 ppm
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	0,04	0,06%
JG_2	-	-
JG_3	0,02	0,06%
JSS900_1	0,06	0,15%
JSS902_1	0,01	0,05%
OU1	0,06	0,10%
OU2	0,02	0,13%
OU3	0,03	0,07%
TAKAYAMA	0,08	769 ppm
TW005D	0,06	351 ppm

Τα ζεύγη τιμών Μαγγανίου των δειγμάτων BC, TAKAYAMA και TW005D αποκλίνουν αρκετά από την ευθεία βαθμονόμησης και δεν λαμβάνονται υπόψη στη χάραξη της καθώς η τιμή του R^2 που προκύπτει για το σύνολο των δειγμάτων του Πίνακα 4.6 είναι $R^2 < 0,271$. Η τιμή του R^2 που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.5) δεν είναι κοντά στη μονάδα γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε συστηματικά σφάλματα κατά τη λήψη των μετρήσεων. Έτσι η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

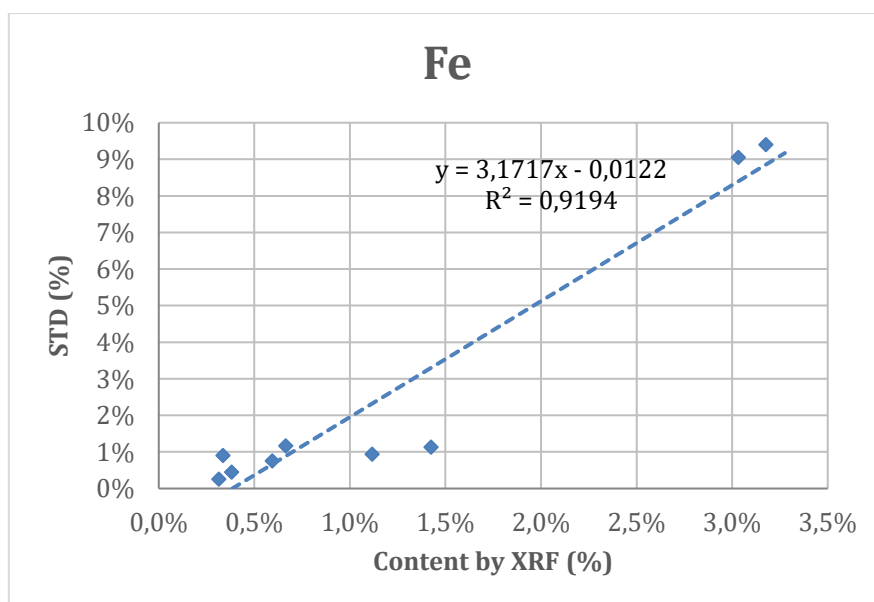


Σχήμα 4.5: Ευθεία βαθμονόμησης με Μαγγάνιο (Mn)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: Βαθμονόμηση με Σίδηρο (Fe)

Fe		
SAMPLE	Content by XRF (%)	STD (%)
ACE	1,12	0,94
BC	3,03	9,05
BLA	1,73	0,005
BONN STD	0,66	1,16
CALS	-	-
CFA	3,18	9,40
DL1a	0,34	0,9
G94	0,82	-
JG_2	0,31	0,25
JG_3	1,42	1,13
JSS900_1	0,22	-
JSS902_1	0,02	-
OU1	3,43	-
OU2	3,43	-
OU3	0,97	-
TAKAYAMA	0,38	0,44
TW005D	0,59	0,75

Το ζεύγος τιμών Σιδήρου του δείγματος BLA αποκλίνει από το εύρος τιμών των υπόλοιπων ζευγών τιμών δειγμάτων του Πίνακα 4.7 και δεν λαμβάνονται υπόψη στη χάραξη της ευθείας βαθμονόμησης καθώς η τιμή του R^2 που προκύπτει συμπεριλαμβανομένου του εν λόγω ζεύγους είναι $R^2 = 0,788$. Η τιμή του R^2 που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.6) είναι κοντά στη μονάδα και η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

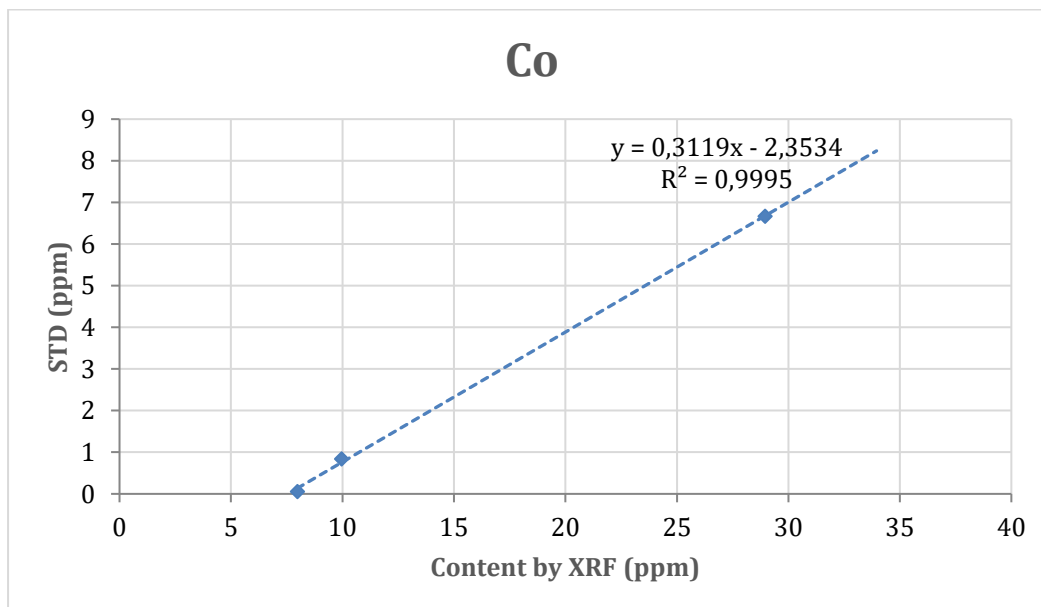


Σχήμα 4.6: Ευθεία βαθμονόμησης με Σίδηρο (Fe)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8: Βαθμονόμηση με Κοβάλτιο (Co)

Co		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	-	-
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	10	1
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	29	7
JG_2	35	4
JG_3	-	-
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	-	-
OU3	-	-
TAKAYAMA	8	0,1
TW005D	-	-

Το ζεύγος τιμών Κοβαλτίου του δείγματος JG_2 αποκλίνει αρκετά από την ευθεία βαθμονόμησης και δεν λαμβάνεται υπόψη στη χάραξη της καθώς η τιμή του R^2 που προκύπτει για το σύνολο των δειγμάτων του Πίνακα 4.8 είναι $R^2 \ll 0,764$. Η τιμή του R^2 που προκύπτει από τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών (Σχήμα 4.7) είναι σχεδόν μονάδα και η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης είναι αντιπροσωπευτική.

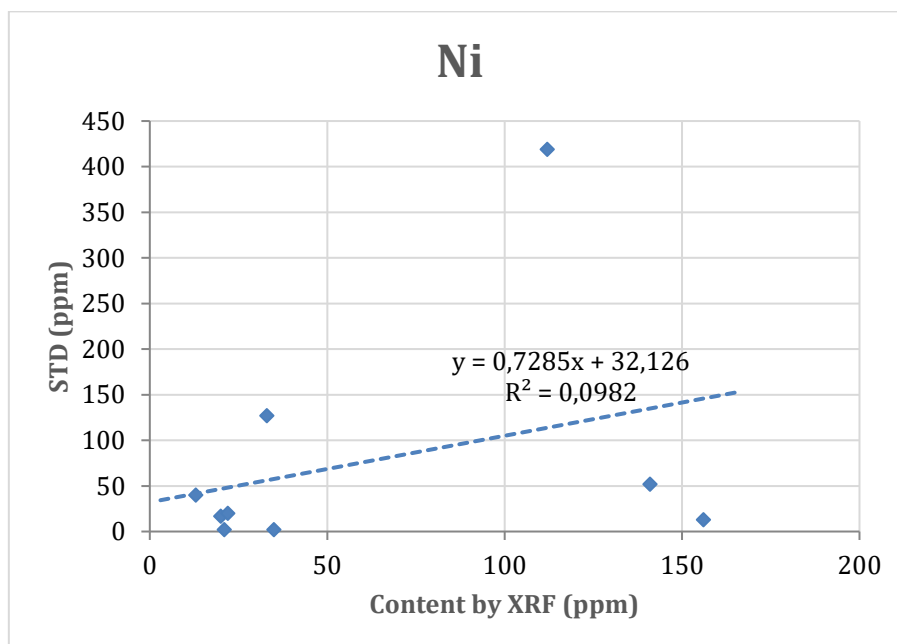


Σχήμα 4.7: Ευθεία βαθμονόμησης με Κοβάλτιο (Co)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9: Βαθμονόμηση με Νικέλιο (Ni)

Ni		
SAMPLE	Content by XRF	STD (ppm)
ACE	35 ppm	2
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	112 ppm	419
CALS	-	-
CFA	33 ppm	127
DL1a	-	-
G94	20 ppm	17
JG_2	21 ppm	2
JG_3	90,7%	13
JSS900_1	22 ppm	20
JSS902_1	13 ppm	40
OU1	156 ppm	13
OU2	141 ppm	52
OU3	-	-
TAKAYAMA	35 ppm	2
TW005D	-	-

Το ζεύγος τιμών Νικελίου του δείγματος JG_3 βρίσκεται εκτός του εύρους τιμών των υπόλοιπων ζευγών των δειγμάτων του Πίνακα 4.9 και δεν λαμβάνεται υπόψη στη χάραξη της ευθείας βαθμονόμησης. Η μεγαλύτερη τιμή του R^2 που προκύπτει για τα ζεύγη τιμών του Πίνακα 26 είναι $R^2=0,0982$ (Σχήμα 4.8) και ως εκ τούτου η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν είναι αντιπροσωπευτική.

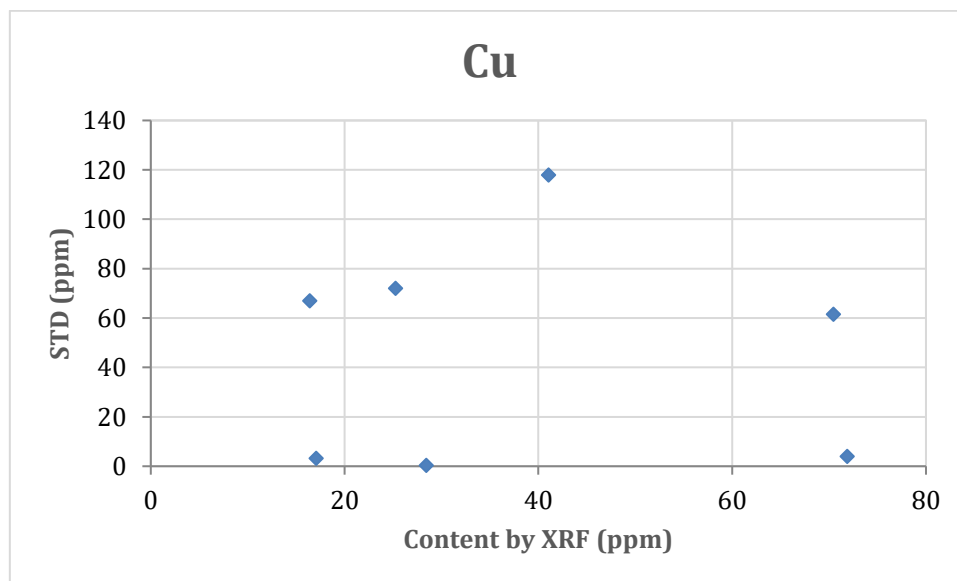


Σχήμα 4.8: Ευθεία βαθμονόμησης με Νικέλιο (Ni)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10: Βαθμονόμηση με Χαλκό (Cu)

Cu		
SAMPLE	Content by XRF	STD (ppm)
ACE	72 ppm	4
BC	-	-
BLA	16 ppm	67
BONN STD	25 ppm	72
CALS	-	-
CFA	41 ppm	118
DL1a	-	-
G94	-	-
JG_2	28 ppm	0
JG_3	22,7%	6
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	70 ppm	62
OU2	-	-
OU3	17 ppm	3
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Το ζεύγος τιμών Χαλκού του δείγματος JG_3 βρίσκεται εκτός του εύρους τιμών των υπόλοιπων ζευγών των δειγμάτων του Πίνακα 4.10 και δεν λαμβάνεται υπόψη στη χάραξη της ευθείας βαθμονόμησης. Παρόλα αυτά τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών χαρακτηρίζονται από έντονη διασπορά και δεν μπορεί να χαραχθεί ευθεία βαθμονόμησης (Σχήμα 4.9).

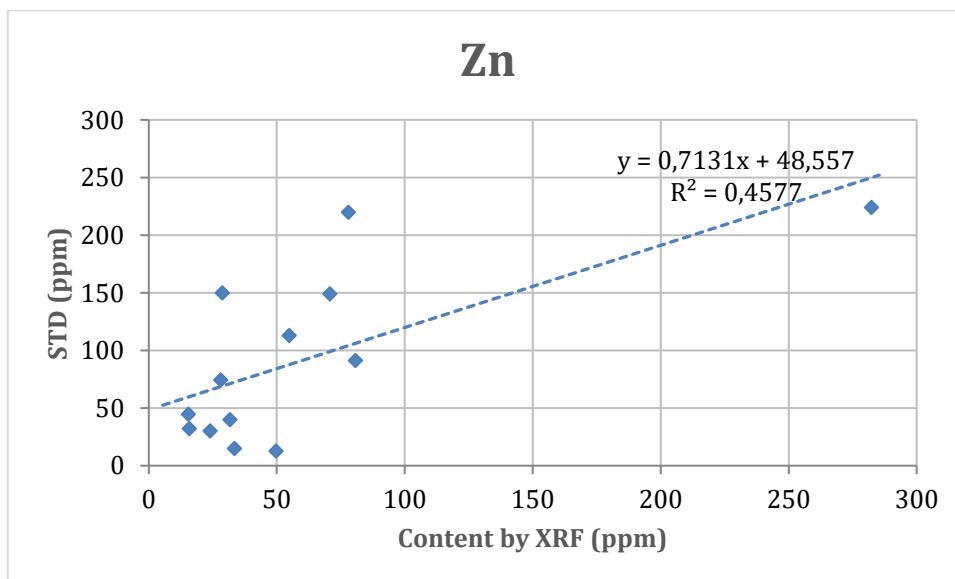


Σχήμα 4.9: Απεικόνιση ζευγών τιμών των δειγμάτων για βαθμονόμηση με Χαλκό (Cu)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11: Βαθμονόμηση με Ψευδάργυρο (Zn)

Zn		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	282	224
BC	29	150
BLA	-	-
BONN STD	81	92
CALS	33	15
CFA	78	220
DL1a	-	-
G94	32	40
JG_2	50	13
JG_3	15	45
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	28	74
OU2	55	113
OU3	71	149
TAKAYAMA	16	32
TW005D	24	30

Η μεγαλύτερη τιμή του R^2 που προκύπτει για την εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης από τα ζεύγη τιμών Ψευδαργύρου των δειγμάτων του Πίνακα 4.11 είναι $R^2 = 0,4577$ (Σχήμα 4.10), γεγονός που επιβεβαιώνει τη μεγάλη διασπορά των τιμών των ζευγών. Ως εκ τούτου η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν είναι αντιπροσωπευτική.

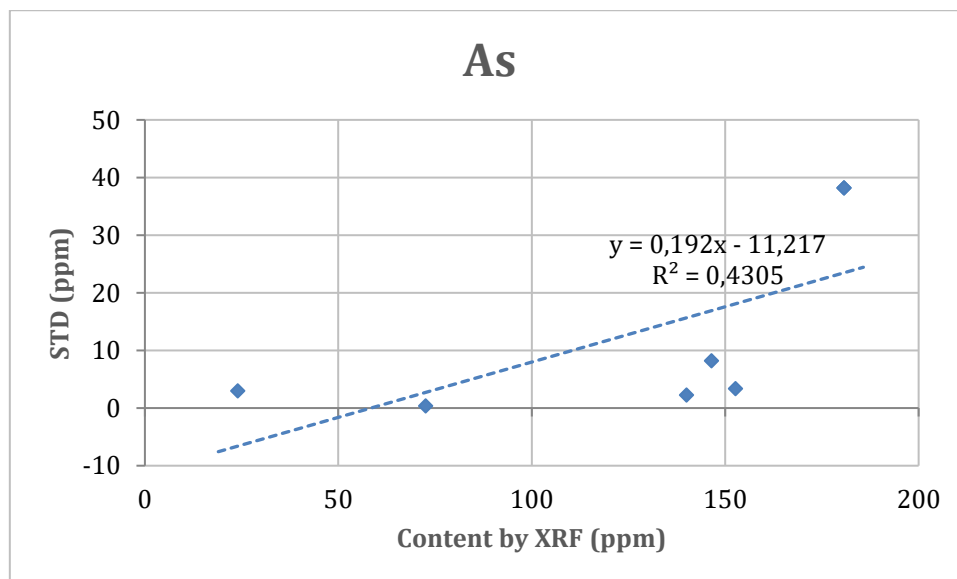


Σχήμα 4.10: Ευθεία βαθμονόμησης με Ψευδάργυρο (Zn)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.12: Βαθμονόμηση με Αρσενικό (As)

As		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	140	2
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	181	38
CALS	-	-
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	24	3
JG_2	-	-
JG_3	73	0
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	146	8
OU2	-	-
OU3	153	3
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Η μεγαλύτερη τιμή του R^2 που προκύπτει για την εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης από τα ζεύγη τιμών Αρσενικού των δειγμάτων του Πίνακα 4.12 είναι $R^2=0,4305$ (Σχήμα 4.11). Το μικρό πλήθος ζευγών τιμών και η διασπορά τους οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία βαθμονόμησης δεν είναι αντιπροσωπευτική.

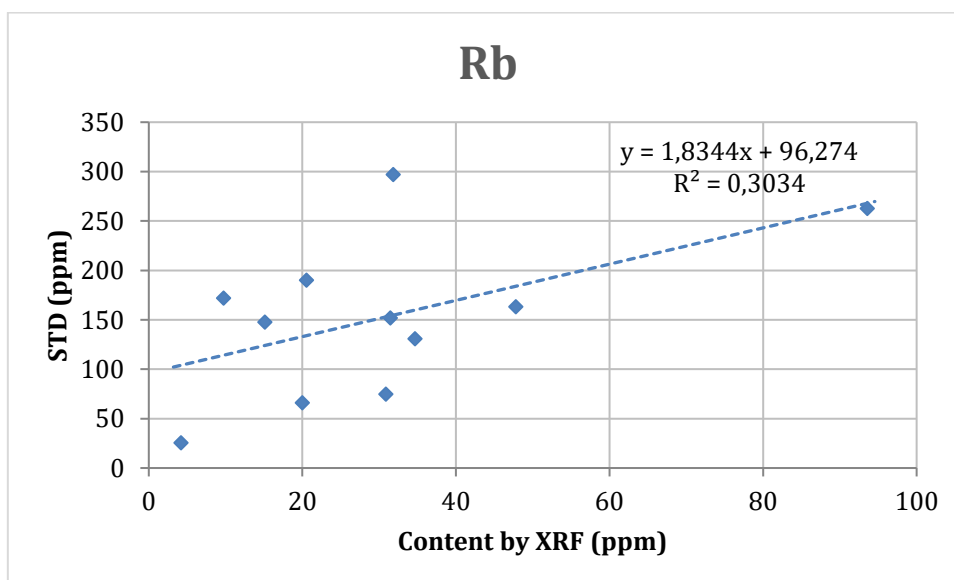


Σχήμα 4.11: Ευθεία βαθμονόμησης με Αρσενικό (As)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.13: Βαθμονόμηση με Ρουβίδιο (Rb)

Rb		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	31	152
BC	21	190
BLA	-	-
BONN STD	31	75
CALS	-	-
CFA	35	131
DL1a	-	-
G94	15	148
JG_2	32	297
JG_3	20	66
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	4	25
OU3	10	172
TAKAYAMA	94	263
TW005D	48	163

Οι τιμές ζευγών Ρουβιδίου των δειγμάτων του Πίνακα 4.13 παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά κάτι που επιβεβαιώνεται και από την τιμή $R^2=0,3034$ (Σχήμα 4.12) που απέχει πολύ από την μονάδα. Ως εκ τούτου η εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης δεν είναι αντιπροσωπευτική.

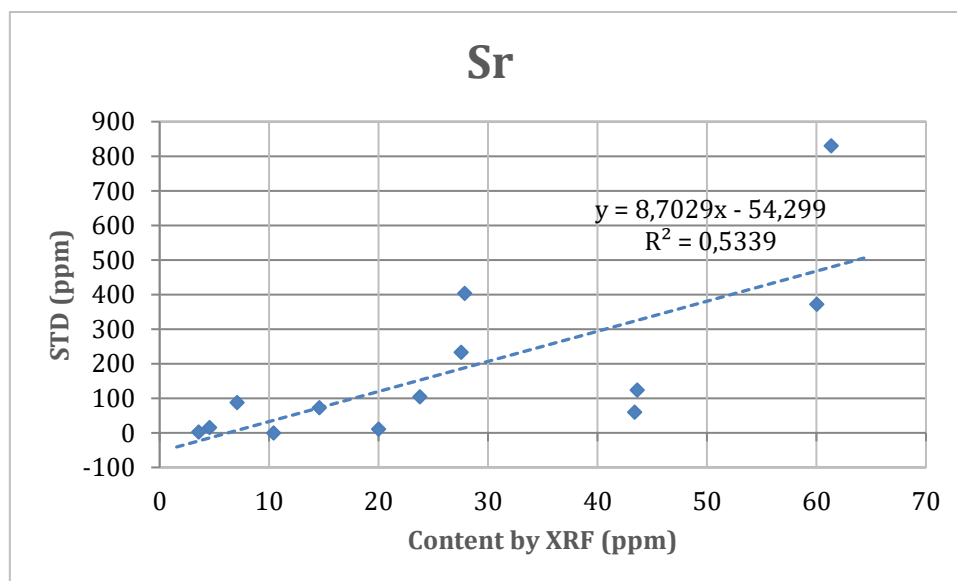


Σχήμα 4.12: Ευθεία βαθμονόμησης με Ρουβίδιο (Rb)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.14: Βαθμονόμηση με Στρόντιο (Sr)

Sr		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	4	3
BC	15	73
BLA	43	60
BONN STD	-	-
CALS	28	233
CFA	61	830
DL1a	-	-
G94	7	88
JG_2	5	16
JG_3	60	372
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	24	105
OU2	28	404
OU3	20	11
TAKAYAMA	10	0
TW005D	44	124

Οι τιμές ζευγών Στρόντιου των δειγμάτων του Πίνακα 4.14 χαρακτηρίζονται από διασπορά κάτι που επιβεβαιώνεται και από την τιμή $R^2=0,5339$ (Σχήμα 4.13) που απέχει αρκετά από την μονάδα. Ως εκ τούτου η εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

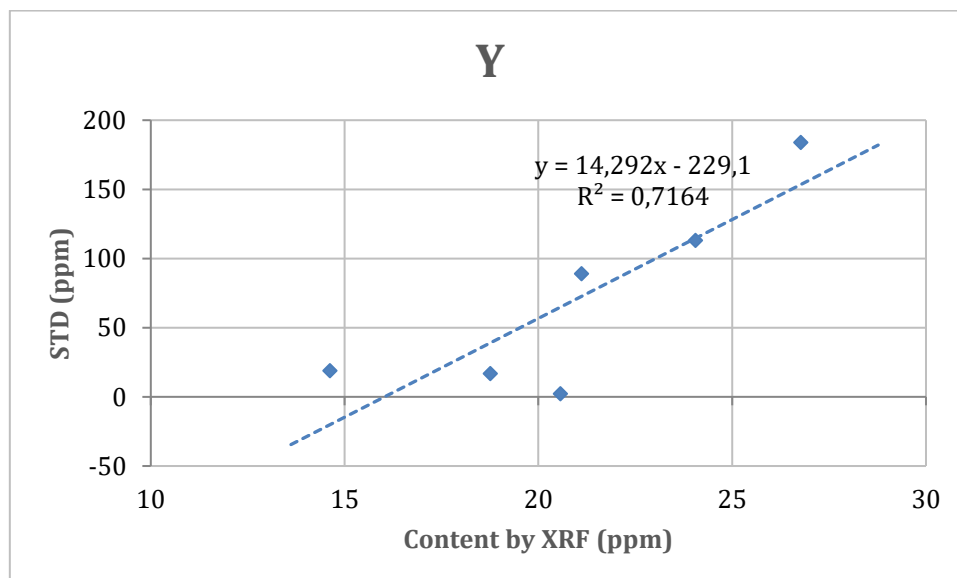


Σχήμα 4.13: Ευθεία βαθμονόμησης με Στρόντιο (Sr)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.15: Βαθμονόμηση με Ύτριο (Y)

Y		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	27	184
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	21	2
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	19	17
JG_2	21	89
JG_3	15	19
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	-	-
OU3	24	113
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Για το πλήθος των ζευγών των τιμών Υτρίου Πίνακας 4.15 η εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική καθώς η τιμή του R^2 είναι $R^2=0,7164$ (Σχήμα 4.14).

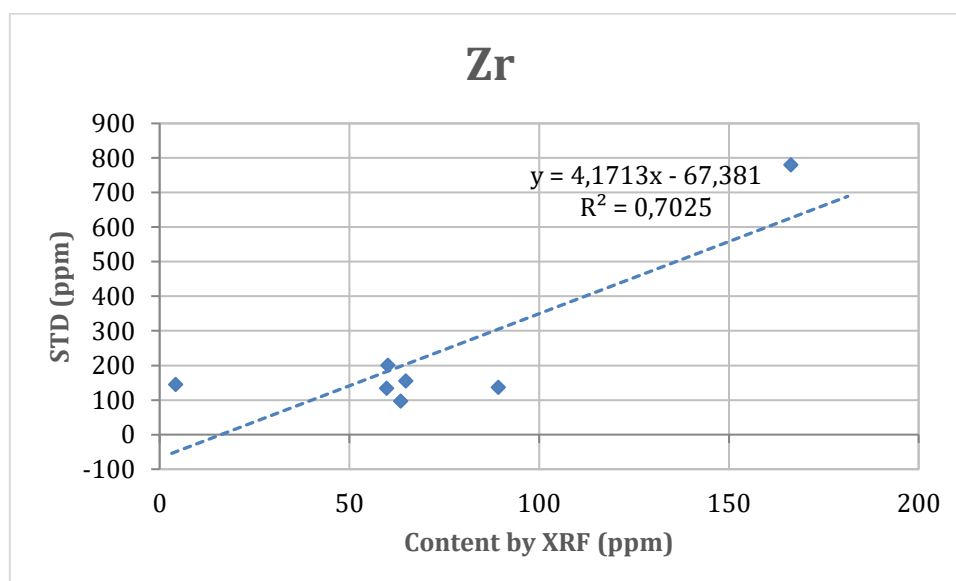


Σχήμα 4.14: Ευθεία βαθμονόμησης με Ύτριο (Y)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.16: Βαθμονόμηση με Ζιρκόνιο (Zr)

Zr		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	166	780
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	60	133
JG_2	63	97
JG_3	89	137
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	60	201
OU3	64	943
TAKAYAMA	4	145
TW005D	65	155

Το ζεύγος τιμών Ζιρκονίου του δείγματος OU3 βρίσκεται εκτός του εύρους τιμών των υπόλοιπων ζευγών των δειγμάτων του Πίνακα 4.16 και δεν λαμβάνεται υπόψη στη χάραξη της ευθείας βαθμονόμησης ($R^2=0.2604$). Δεδομένου του πλήθους των ζευγών των τιμών του Πίνακα 4.16 η εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική καθώς η τιμή του R^2 είναι $R^2=0,7025$ (Σχήμα 4.15).

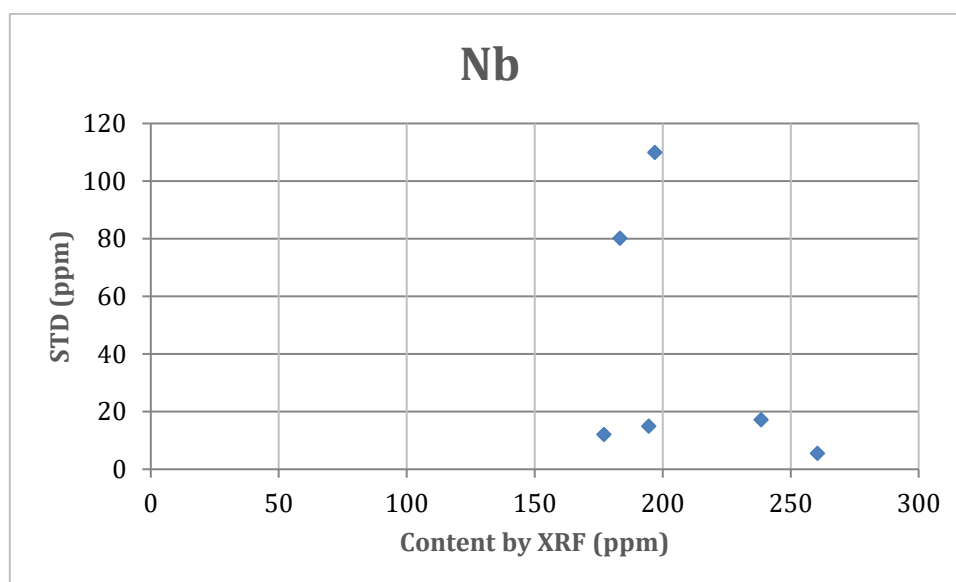


Σχήμα 4.15: Ευθεία βαθμονόμησης με Ζιρκόνιο (Zr)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.17: Βαθμονόμηση με Νιόβιο (Nb)

Nb		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	197	110
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	177	12
JG_2	195	15
JG_3	260	6
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	238	17
OU3	183	80
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Παρόλα αυτά τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών Νιοβίου των δειγμάτων του Πίνακα 4.17 χαρακτηρίζονται από έντονη διασπορά και δεν μπορεί να χαραχθεί ευθεία βαθμονόμησης (Σχήμα 4.16).

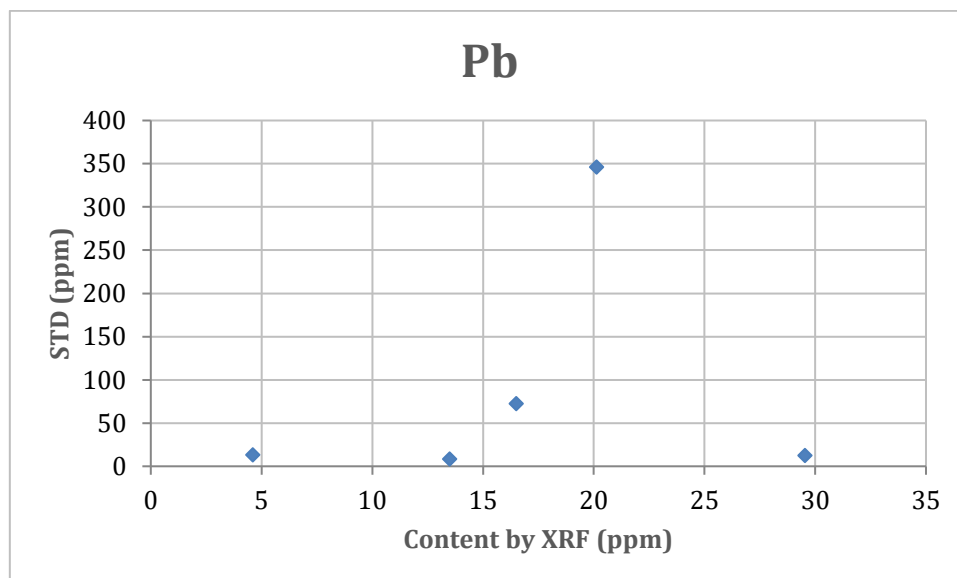


Σχήμα 4.16: Απεικόνιση ζευγών τιμών των δειγμάτων για βαθμονόμηση με Νιόβιο (Nb)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.18: Βαθμονόμηση με Μόλυβδο (Pb)

Pb		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	-	-
BC	-	-
BLA	20	346
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	16	72
DL1a	-	-
G94	13	8
JG_2	-	-
JG_3	30	12
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	5	13
OU3	-	-
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Τα ζεύγη τιμών Μολύβδου των δειγμάτων του Πίνακα 4.18 χαρακτηρίζονται από έντονη διασπορά και δεν μπορεί να χαραχθεί ευθεία βαθμονόμησης (Σχήμα 4.17).



Σχήμα 4.17: Απεικόνιση ζευγών τιμών των δειγμάτων για βαθμονόμηση με Μόλυβδο (Pb)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.19: Βαθμονόμηση με Κασσίτερο (Sn)

Sn		
SAMPLE	Content by XRF (ppm)	STD (ppm)
ACE	-	-
BC	-	-
BLA	-	-
BONN STD	-	-
CALS	-	-
CFA	-	-
DL1a	-	-
G94	-	-
JG_2	2	3
JG_3	-	-
JSS900_1	-	-
JSS902_1	-	-
OU1	-	-
OU2	-	-
OU3	-	-
TAKAYAMA	-	-
TW005D	-	-

Το μοναδικό ζεύγος τιμών Κασσίτερου δεν επιτρέπει την εκτίμηση εξίσωσης ευθείας βαθμονόμησης. (Πίνακας 4.19).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η βαθμονόμηση ανέδειξε σημαντικά στοιχεία τα οποία αναφέρονται παρακάτω:

1. Τα χημικά στοιχεία Y (71%), Zr (70%), As (43%), Zn (45%), Co (99%), Cr (93%), Fe 91%), Mn (35%), Ca (98%), Sr (53%), Rb (30%), Ti (63%), V (51%) έδωσαν ικανοποιητικές ευθείες αν και η στατιστική τους θα μπορούσε σε όλα τα πλησιάζει το 100%. Η αιτία μάλλον εξηγείται από την ελλιπή τοποθέτηση με ακρίβεια του ανιχνευτή στο δείγμα (γωνία, απόσταση) και στην μη προετοιμασία σε επίπεδη επιφάνεια της εκάστοτε σκόνης προτύπων.
2. Τα στοιχεία Ni, Nb, Pb, Sn δεν έδωσαν αναμενόμενες ευθείες είτε διότι ήταν ελάχιστες οι τιμές ή για τους δυο προαναφερόμενους λόγους και τη μικρή ιχνοστοιχειακή ποσότητα τους οι διακυμάνσεις ήταν μεγάλες.
3. Σε επόμενη βαθμονόμηση όλα τα στοιχεία αυτά πρέπει να ληφθούν υπόψη.
4. Σε πιθανή προμήθεια άλλης συσκευής να εξασφαλιστεί η μέτρηση του καλίου πλέον σημαντικού στοιχείου σε αναλύσεις αλλά και υπολογισμού ετήσιας δόσης σε χρονολογήσεις με φωταύγεια. Μια τέτοια συσκευή υπήρχε στο εργαστήριο αρχαιομετρίας του ΤΜΣ όπου αποφοίτησα και είχα εκπαιδευτεί στην συσκευή αυτή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., [Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis](#), Springer, 2006
2. Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*, Kluwer Academic / Plenum Publishers
3. Buhrke, V. E., Jenkins, R., Smith, D. K. (1998) *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis*, Wiley.
4. Cabral, J.M.P., Possolo, A., Marques, M.G. (1979) Non-destructive analysis of *reais* and *fortes* of Dom Fernando of Portugal by X-ray spectrometry, *Archaeometry* 21.2, 219-231.
5. De Hoffmann, E., Charette, J. and Stroobant, V. (1996) *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Chichester: John Willey & Sons.
6. Gay, M, K. Müller, F. Plassard, J.-J. Cleyet-Merle, P. Arias, R. Ontañón, I. Reich (2016) Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. *Journal of Archaeological Science: Reports* xxx (2016) xxx-xxx (https://www.researchgate.net/publication/304489368_Efficient_quantification_procedures_for_data_evaluation_of_portable_X-ray_fluorescence_-_Potential_improvements_for_Palaeolithic_cave_art_knowledge)
7. Giovanna Bitossi, Rodorico Giorgi, Marcello Muro, Barbara Salvadori, and Luigi Dei (2005) Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 187-228.
8. Gorghinian, A., Esposito, A., Ferretti, M., Catalli, F. (2013) XRF analysis of Roman Imperial coins, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 309, 268-271.
9. Jenkins, R., De Vries, J. L. (1973) *Practical X-ray Spectrometry*, Springer-Verlag.
10. Jenkins, R., R.W. Gould, R. W., Gedcke, D., [Quantitative X-ray Spectrometry](#), Marcel Dekker
11. Jenkins, R., *X-ray Fluorescence Spectrometry*, Wiley.
12. Kirstie Hansen & Linda Lodding (2007) *Using XRF*.
13. Liritzis, I. and Zacharias, N. (2010) Portable XRF of archaeological artefacts: current research, potentials and limitations. In *X Ray Fluorescence Spectrometry in GeoArchaeology* (S. Shackley, editor), Natural Sciences in Archaeology Series, Springer North America, 109-142.
14. Mantler and Schreiner, 2001, X-ray analysis of objects of art and archaeology, *J.Radioan. Nucl. Chem.*, special issue, editor. I.Liritzis, vol. 247, No.3,635-644
15. Van Grieken, R. E., Markowicz, A. A. (2002) [Handbook of X-Ray Spectrometry](#) 2nd ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, Vol. 29
16. Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., Χειλάκου, Ε. (2015) *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών

17. Λυριτζης, Ι. (2007) Φυσικές επιστήμες στην αρχαιολογία. 2η εκδ, Τυπωθήτω-Γ
Δαρδάνος Κεφ. 5, 145-162