

Adam W. Marczewski

ANALIZA METALOGRAFICZNA ZABYTKÓW BRĄZU Z GRÓDKA NAD BUGIEM
PRZY ZASTOSOWANIU SPEKTROMETRU RENTGENOFLOURESCENCYJNEGO

Znajomość składu chemicznego znaleziska archeologicznego jest jedną z ważnych informacji pozwalających na określenie nie tylko pochodzenia materiału, z którego zabytek został wytworzony, ale także zaawansowania technologicznego wytwórcy. Najczęściej stosowane metody badania składu chemicznego, to znaczy tak zwane metody mokre, połączone są ze zniszczeniem zabytku lub znacznej jego części i dlatego też w wielu przypadkach nie mogą znaleźć zastosowania. Jednym z niewielu fizykochemicznych sposobów badania składu chemicznego nie powodujących uszkodzenia badanego przedmiotu jest analiza rentgenofluorescencyjna /G. L. McDonald, 1971/, wykorzystująca oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią próbki do wzbudzenia promieniowania fluorescencyjnego. Badanie tego promieniowania pozwala na określenie składu jakościowego i ilościowego powierzchniowej warstwy zabytku. Szczególnie cenne wyniki można otrzymać w przypadku zabytków wykonanych z metalu, których nie można analizować niszczącymi metodami chemicznymi. Dodatkową zaletą proponowanej metody jest to, że nie wymaga ona zbyt dokładnego oczyszczenia powierzchni zabytku z powłoki tlenkowej /w przypadku starszych, silnie skorodowanych obiektów mogłoby to prowadzić do ich zniszczenia/ - zakładam tu, że skład niezbyt grubej powłoki tlenkowej nie jest w zbyt dużym stopniu zmieniony w stosunku do składu średniego.

Metoda analizy rentgenofluorescencyjnej opiera się na porównaniu intensywności linii analitycznej pierwiastka w promieniowaniu fluorescencyjnym próbki i wzorców o znanym składzie. Dla małych zawartości domieszek w brązach intensywność linii jest proporcjonalna do wielkości domieszki, jednakże w przypadku większych domieszek zależność ta ulega zakrzywieniu. Dokładna analiza wymaga maksymalnej zbieżności składu chemicz-

nego, stanu powierzchni i wymiarów geometrycznych badanego przedmiotu i wzorców, ponieważ jednakże wymagałoby to dużych serii odrębnych, kosztownych wzorców dla każdego zabytku, przyjęto założenia upraszczające, które co prawda zmniejszają dokładność, lecz jednocześnie umożliwiają tanią i szybką analizę zabytków znacznie różniących się składem chemicznym, kształtem i stanem powierzchni. Przyjęto, że intensywność linii analitycznej pierwiastka I_i jest proporcjonalna do % zawartości pierwiastka x_i oraz efektywnej powierzchni zabytku S_{ef} /zależnej od geometrii stosowanego spektrometru rentgenofluorescencyjnego i kształtu oraz rozmiarów obiektu/:

$$I_i = a_i S_{ef} x_i$$

Jednocześnie dla wzorców:

$$I_{wz,i} = a_i S_{wz,ef} x_{wz,i} = b_{wz,i} x_{wz,i}$$

a stąd po prostych przekształceniach:

$$I_i = b_{wz,i} \frac{S_{ef}}{S_{wz,ef}} x_i$$

Ze względu na to, że suma zawartości poszczególnych pierwiastków jest równa 100 %, mamy:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{S_{wz,ef} I_i}{S_{ef} b_{wz,i}} = \frac{S_{wz,ef}}{S_{ef}} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{b_{wz,i}} = 100 \%$$

Wykorzystując dwa ostatnie równania otrzymujemy wzór na x_i :

$$x_i = 100 \% \frac{I_i}{b_{wz,i}} \Bigg/ \left(\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{b_{wz,j}} \right)$$

gdzie n jest liczbą pierwiastków w próbce.

Wzór powyższy jest wzorem przybliżonym, wystarczającym jednakże dla potrzeb prostej analizy za pomocą małej liczby wzorców. Maksymalny błąd względny oznaczenia domieszek Zn, Pb, Sn, As, Ag itd. dla stopów o zawartości miedzi 80-100 % spowodowany nieliniowością krzywej wzorcowej $I_{Cu} \sim x_{Cu}$ nie przekracza 25 %, a w praktyce jest znacznie mniejszy. Dzięki odpowiednim wzorcom wpływ zawartości Cu na wykrywalność pozostałych pierwiastków jest uwzględniany automatycznie, a pozostałe wpływy międzypierwiastkowe są zaniedbywane.

W celu ilustracji przedstawionej metody zanalizowano dwa zabytki brązu z Gródka n. Bugiem: bransoletę nr inw. 1327, oraz ostrze miecza nr inw. 8821 P19. Do analizy wykorzystano spektrometr rentgenofluorescencyjny VRA2 /Carl Zeiss, Jena/ z kryształem analizującym LiF200 i lampą rentgenowską z anody katodą chromową. Użyto wzorców brązów BAS Ltd 551-556 oraz wzorców tlenkowych /pastylki CuO domieszkowane tlenkami Sn, Fe, Bi, Sb, Pb, Zn, As, Ag/. Stwierdzono dużą zbieżność wyników otrzymywanych za pomocą obu serii wzorców /wzorce tlenkowe zastosowano, aby wyeliminować wpływ powłoki tlenkowej analizowanych zabytków na wyniki oznaczenia/. Pomiary intensywności linii CuK α wykonywano przy parametrach pracy lampy rentgenowskiej 20 kV/5 mA, pozostałe linie mierzono przy 40 kV/5 mA /Sn/ i 50 kV/10 mA /pozostałe pierwiastki/. Gdy to było możliwe, uśredniano wyniki otrzymane dla linii K α i K β . Jako wynik końcowy otrzymano skład chemiczny zabytków brązu:

bransoleta - 3,6 % Sn, 0,4 % As, 0,2 % Ag, 3,9 % Pb, 0,07 % Zn, 1,0 % Fe, 0,8 % Sb;

ostrze miecza - 16 % Sn, 0,03 % Ag, 0,18 % Pb, 0,23 % As, 0,05 % Zn, 1 % Fe i 0,3 % Ni.

Resztę składu stanowi miedź Cu. Wysokie zawartości żelaza Fe mogą być częściowo wytłumaczone przenikaniem z gleby do powłoki tlenkowej.

Podsumowując należy stwierdzić, że przedstawiona metoda analizy składu chemicznego zabytków brązów, aczkolwiek nie daje wysokiej dokładności oznaczenia, pozwala na szybką analizę nieniszczącą i może być łatwo rozszerzona na inne niż brązy rodzaje zabytków.

Bibliografia

- G. L. McDonald w:/ Comprehensive Analytical Chemistry, t2C
/wyd. G. Svehla/, ss. 318-399, Elsevier, Amsterdam 1971.