



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»**

**Χαρακτηρισμός ορυκτών εγκλεισμάτων της ομάδας
της πλατίνας σε αρχαιολογικά χρυσά αντικείμενα,
μέσω της απεικονιστικής φασματομετρίας ακτίνων-Χ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της Καλλιόπης Τσαμπά**

Επιβλέποντες Δρ. Ανδρέας Καρύδας, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
Δρ. Μιχαήλ Κόκκορης, Καθηγητής, Σχολή ΕΜΦΕ, Εθνικό Μετσόβιο
Πολυτεχνείο
Δρ. Δημήτρης Αναγνωστόπουλος – Αν. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών
Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αθήνα, Ιούνιος, 2020

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη στον Δρα. Ανδρέα Καρύδα, ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για τις γνώσεις, τις συμβουλές, την στήριξη και την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε καθ'όλη την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα. Μιχαήλ Κόκκορη, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής ΕΜΦΕ, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την καθοδήγηση και το συνεχές ενδιαφέρον του για την πρόοδο μου. Επίσης, εκφράζονται ευχαριστίες στον Δρ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων που ήταν μέλος της τριμελούς μου επιτροπής και για τις καίριες παρατηρήσεις του κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Paolo Romano και Δρ. Claudia Caliri, του Εθνικού Ινστιτούτου Πυρηνικής Φυσικής, (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, INFN) της Κατάνια, για την παραχώρηση των MA-XRF δεδομένων, στα οποία βασίστηκε η παρούσα έρευνα.

Ευχαριστώ τη Δρ. Βασιλική Κανταρέλου, του εργαστηρίου Φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ, του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» για τις γνώσεις της, τη βοήθεια και την υποστήριξη της κατά τη διάρκεια όλης της εργασίας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου για τη συνεχή υποστήριξη και παρότρυνσή τους, για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1	Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X (XRF).....	6
1.1	Η Φυσική των Ακτίνων-X.....	7
1.1.1	Η φύση των ακτίνων-X.....	7
1.1.2	Χαρακτηριστικές ακτίνες-X.....	8
1.1.3	Εξασθένιση ακτίνων-X.....	10
	████████ Φωτοηλεκτρική απορρόφηση.....	10
	████████ Σκέδαση ακτίνων-X.....	11
	████████ Ολική εξασθένιση.....	12
1.2	Οργανολογία φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X.....	13
1.2.1	Πηγές ακτίνων-X.....	13
	████████ Φίλτρα.....	15
	████████ Πολυτριχοειδής φακός.....	15
1.2.2	Ανιχνευτές ακτίνων X ενεργειακής διασποράς.....	16
1.2.3	Χαρακτηριστικά ενός φάσματος στην τεχνική XRF.....	19
1.3	Ποσοτική ανάλυση XRF ομογενούς υλικού.....	21
2	Υλικά και Μέθοδοι.....	25
2.1	Τέσσερα χρυσά σφραγιστικά δακτυλίδια.....	25
2.1.1	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 1 - SN24-18.....	26
2.1.2	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 2 - SN24-30.....	27
2.1.3	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 3 - SN24-702.....	28
2.1.4	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 4 - SN24-736.....	29
2.2	Εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων σε αρχαιολογικό χρυσό.....	30
2.3	Απεικονιστική φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X.....	33
2.3.1	Το φασματόμετρο LANDIS-X.....	34
2.3.2	Εργαλεία για την ανάλυση δεδομένων.....	36
3	Πειραματικό μέρος I - Χαρακτηρισμός Macro-XRF φασματόμετρου.....	37
3.1	Εφαρμογή PyMca στην ποσοτική ανάλυση.....	42
3.2	Παράμετροι σάρωσης της τεχνικής MA-XRF.....	46
4	Πειραματικό μέρος II - Αποτελέσματα.....	49
4.1	Ποσοτική ανάλυση.....	49

4.2	Μεθοδολογία για την ανάλυση των πλατινοειδών εγκλεισμάτων	51
4.3	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 1 - SN24-18.....	58
4.3.1	Τα εγκλείσματα του κρίκου	60
4.4	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 2 - SN24-30.....	66
4.5	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 3 - SN24-702	68
4.5.1	Τα εγκλείσματα της σφενδόνης	71
	■ Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X	75
	■ Τοπολογία εγκλεισμάτων	77
	■ Διαστάσεις εγκλεισμάτων	79
4.5.2	Τα εγκλείσματα του κρίκου	87
	■ Τα εγκλείσματα R3H1 – R3H2 – R3H3.....	87
4.5.2.1.1	Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X.....	89
4.5.2.1.2	Τοπολογία εγκλεισμάτων	92
	■ Τα εγκλείσματα R3H5 – R3H6 – R3H7.....	94
4.5.2.2.1	Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X.....	98
4.5.2.2.2	Τοπολογία εγκλεισμάτων	101
4.5.2.2.3	Διαστάσεις εγκλεισμάτων.....	103
4.6	Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 4 - SN24-736.....	109
4.6.1	Τα εγκλείσματα της σφενδόνης	112
	■ Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X	116
	■ Τοπολογία εγκλείσματος	118
	■ Διαστάσεις εγκλείσματος	120
4.7	Ποσοτική ανάλυση των πλατινοειδών εγκλεισμάτων	124
5	Συμπεράσματα και προοπτικές	127
5.1	Συμπεράσματα	127
5.2	Προοπτικές.....	128
6	Βιβλιογραφία.....	130

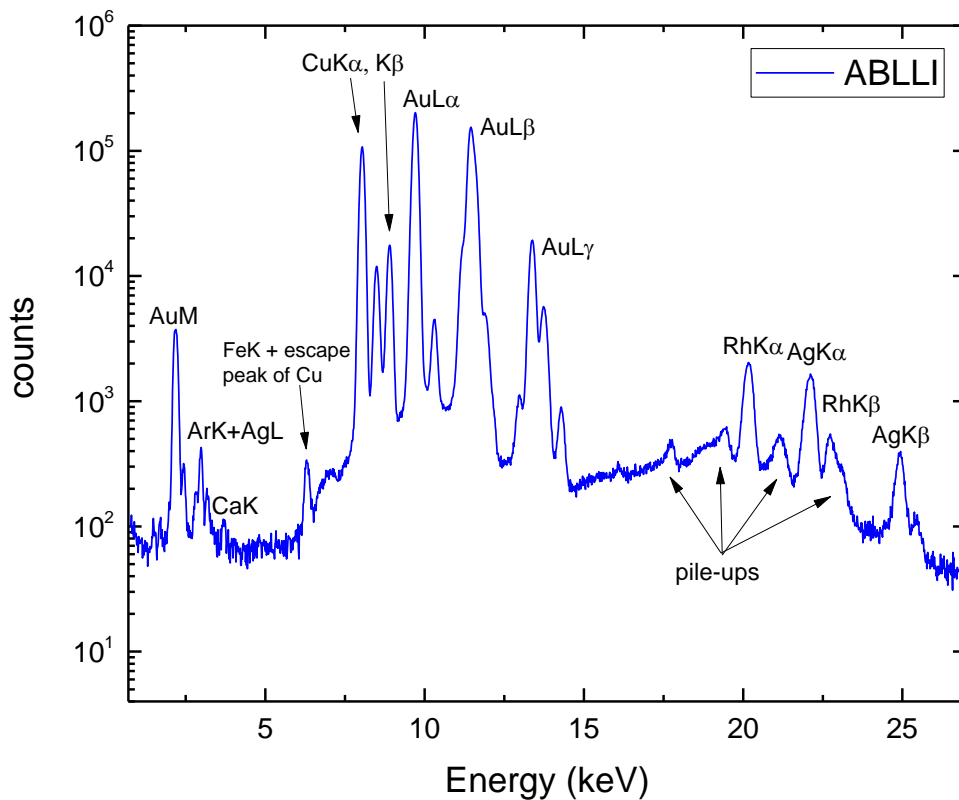
1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRF)

Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence, XRF) είναι μία αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού της χημικής σύστασης υλικών, τα οποία βρίσκονται τόσο σε στερεή, αλλά και σε υγρή μορφή. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τον προσδιορισμό του πάχους και της στοιχειακής σύστασης των επί μέρους στρώσεων ενός σύνθετου διαστρωματωμένου υλικού (layers) αλλά και των επιφανειακών επιστρώσεων (coatings).

Η XRF είναι η ιδανική μέθοδος για την ανάλυση αρχαιολογικών, ιστορικών και καλλιτεχνικών έργων, αφού είναι μη καταστρεπτική, πολυστοιχειακή και ευαίσθητη. Μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές μετρήσεις σε ένα αντικείμενο χωρίς να είναι χρονοβόρες, ανεξάρτητα από την εικόνα, το μέγεθος και τη σύσταση του. Η μέθοδος βασίζεται στην ακτινοβόληση ενός δείγματος από μια αρχική δέσμη ακτίνων-X. Τα άτομα των στοιχείων του δείγματος που ιονίζονται (έως ~100μm βάθος), εκπέμπουν κατά την αποδιέγερση των χαρακτηριστικές ακτίνες X, οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν από έναν κατάλληλο ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς και να καταγραφούν σε ένα φάσμα (Εικόνα 1.1). Οι φωτο-κορυφές ενός τέτοιου φάσματος έχουν κεντροειδές (ενέργεια) χαρακτηριστικό του ατομικού αριθμού των περιεχομένων στοιχείων (ποιοτική ανάλυση), ενώ οι εντάσεις των διαφόρων φωτο-κορυφών εξαρτώνται από την συγκέντρωση των περιεχομένων στοιχείων αλλά και από την ευαισθησία του φασματόμετρου να προκαλέσει τον φθορισμό κάποιου στοιχείου [1] (ποσοτική ανάλυση). Τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν και τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης (Limits of Detection, LoD) εξαρτώνται κυρίως από το σύστημα φασματόμετρου που χρησιμοποιείται, δηλαδή αν είναι σύστημα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive systems, EDXRF) ή μήκους κύματος (Wavelength Dispersive systems, WDXRF). Το εύρος των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευθούν από τα EDXRF συστήματα, τα οποία χρησιμοποιούνται και στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, εκτείνεται από το νάτριο (Na) έως το ουράνιο (U). Το εύρος ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων κυμαίνεται από μερικά μg/g (ppm) έως 100%, με τα στοιχεία με μεγάλους ατομικούς αριθμούς να έχουν μικρότερα όρια ανίχνευσης από τα στοιχεία με μικρούς σχετικά ατομικούς αριθμούς [1].

Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής XRF είναι τα ακόλουθα:

- i. Είναι μη καταστρεπτική, καθώς τα δείγματα δεν καταστρέφονται ή δεν αλλάζει η φυσικοχημική τους κατάσταση κατά την έκθεση στις ακτίνες X, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως δείγματα αναφοράς ή να εξεταστούν με άλλες (μη) καταστροφικές μεθόδους.
- ii. Τα προς ανάλυση δείγματα χρειάζονται ελάχιστη προετοιμασία
- iii. Είναι γρήγορη, γιατί επιτρέπει τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης σε μερικά δευτερόλεπτα
- iv. Είναι οικονομική, καθώς το κόστος μίας ανάλυσης XRF είναι πολύ χαμηλό

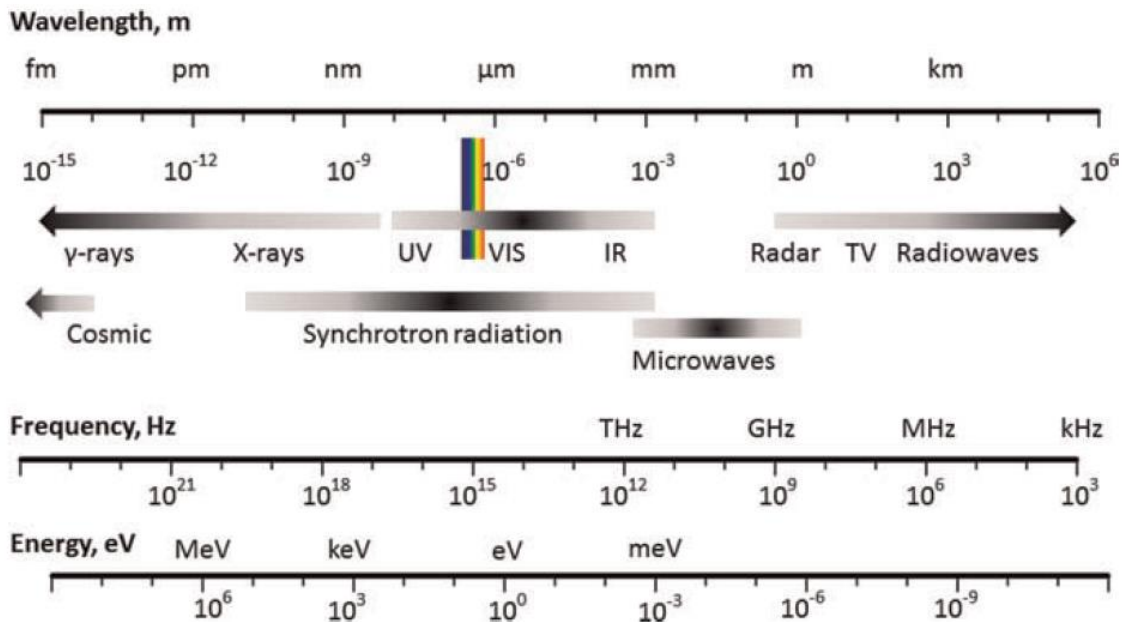


Εικόνα 1.1: Τυπικό φάσμα XRF από ένα πρότυπο δείγμα κράματος χρυσού (Au 74.96%, Ag 5.04%, Cu 20.0%). Το φάσμα έχει ληφθεί με φίλτρο Ni-Fe-Ti συνολικού πάχους 55 μm .

1.1 Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

1.1.1 Η φύση των ακτίνων-X

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Περιγράφονται τόσο από τη κυματική, όσο και από τη σωματιδιακή φύση (φωτόνια) της ακτινοβολίας, ανάλογα με το φαινόμενο που παρατηρείται. Αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος στην περιοχή 100-0.1 nm και ενέργειες από 0.1-100 keV.



Εικόνα 1.2: Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με εύρος μήκους κύματος από 1fm έως 1000km. Το μήκος κύματος των ακτίνων-X επεκτείνονται περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους κάτω από το αντίστοιχο του ορατού φάσματος [2].

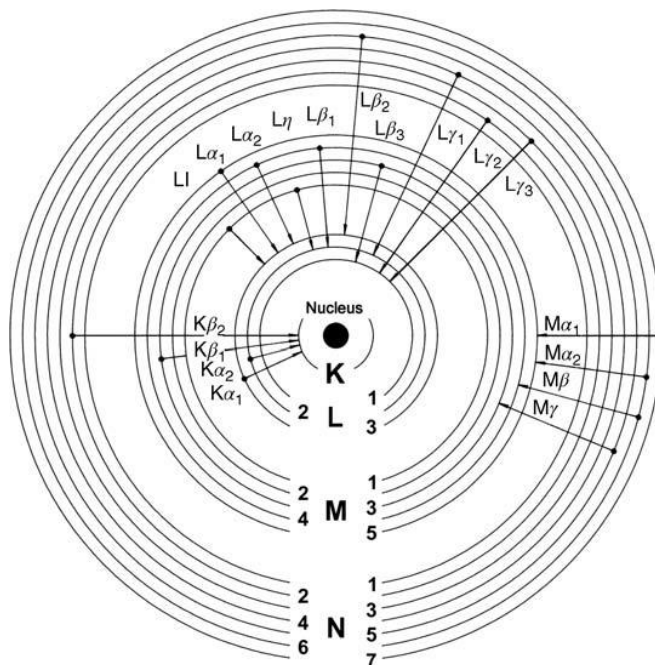
1.1.2 Χαρακτηριστικές ακτίνες-X

Το κλασικό μοντέλο του ατόμου αποτελείται από τον πυρήνα, όπου υπάρχουν φορτισμένα θετικά πρωτόνια και ουδέτερα νετρόνια, και από ηλεκτρόνια αρνητικού φορτίου, τα οποία τον περικλείουν σε τροχιές ή αλλιώς στοιβάδες. Η πιο κοντινή στοιβάδα στον πυρήνα ονομάζεται K στοιβάδα και ακολουθείται από τις L, M κ.ο.κ. Η L στοιβάδα έχει 3 υποστοιβάδες, οι οποίες ονομάζονται L_I , L_{II} , L_{III} . Η M στοιβάδα έχει 5 υποστοιβάδες, τις M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V . Η K στοιβάδα μπορεί να έχει έως 2 ηλεκτρόνια, η L έως 8 και η M έως 18.

Εάν ένα φωτόνιο, κατάλληλης ενέργειας, προσπέσει επάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μιας στοιβάδας, το ηλεκτρόνιο αυτό θα ιονισθεί και θα φύγει από το άτομο, αφήνοντας έτσι μία οπή. Το άτομο θα επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση και αυτό επιτυγχάνεται με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από μία εξωτερική στοιβάδα, όπως της L στοιβάδας στην οπή της K στοιβάδας. Το ηλεκτρόνιο της L στοιβάδας βρίσκεται υψηλότερα ενεργειακά από αυτό της K στοιβάδας, και όταν γίνεται αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίου (από την L στην K), αυτό το ενεργειακό πλεόνασμα εκπέμπεται ως φωτόνιο ακτίνων-X. Σε ένα φάσμα αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί ως μία φασματική γραμμή.

Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων-X εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της στοιβάδας που έχει την οπή και της ενέργειας του ηλεκτρονίου που την καταλαμβάνει. Κάθε άτομο έχει τα δικά του χαρακτηριστικά ενεργειακά επίπεδα και έτσι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι και χαρακτηριστική αυτού του ατόμου. Κάθε άτομο εκπέμπει παραπάνω από μία ενέργεια, επειδή πολλές διαφορετικές οπές μπορούν να παραχθούν, και πολλά

διαφορετικά ηλεκτρόνια από υψηλότερες στοιβάδες μπορούν να τις καταλάβουν. Η συλλογή των εκπεμπόμενων ενεργειών είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο που μελετάμε, και μπορεί να θεωρηθεί ως δακτυλικό αποτύπωμα του στοιχείου. Για να φύγει ένα ηλεκτρόνιο από το άτομο, η ιονίζουσα ακτινοβολία ακτίνων-X πρέπει να έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου [1].



Εικόνα 1.3: Πιθανές ηλεκτρονιακές μεταβάσεις για στοιχεία σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού, οι οποίες παράγουν τις διαφορετικές εκπεμπόμενες χαρακτηριστικές ακτίνες X [2].

Οι ισχυρότερες μεταβάσεις, καθώς και η αντίστοιχη ονοματολογία τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.3. Οι κυρίες «οικογένειες» μεταβάσεων είναι τρεις, οι K, L και M και ονομάζονται έτσι από την στοιβάδα στην οποία βρίσκεται η σπή που πρόκειται να καταληφθεί. Σε κάθε «οικογένεια» ανήκουν αρκετές κορυφές, που ονομάζονται K, L ή M κορυφές, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με την υποστοιβάδα από την οποία μεταβαίνει το ηλεκτρόνιο. Η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση ονομάζεται α και μετά οι φθίνουσα ένταση είναι οι β , γ , η και λ . Η σχετική ένταση μίας συγκεκριμένης κορυφής μέσα στην «οικογένειά» της καθορίζεται από την πιθανότητα (ρυθμός εκπομπής - R_{jk}) της ηλεκτρονιακής μετάβασης που προκαλεί την κορυφή αυτή. Σε γενική βάση, οι σχετικές εντάσεις είναι ίδιες για τα περισσότερα στοιχεία. Για παράδειγμα, για τις K κορυφές, ο λόγος K α : K β είναι περίπου 100: 15, για τις L κορυφές, ο λόγος L α : L η : L β : L γ_1 : L γ_3 είναι περίπου 3: 100: 1: 70: 10: 3, και για τις M κορυφές, ο λόγος εντάσεων για M α : M β : M γ είναι περίπου 100: 50: 4.

Η συνολική ένταση κάθε «οικογένειας» K, L, M είναι συνάρτηση της απόδοσης φθορισμού ω_i . Η απόδοση φθορισμού δίνει τη σχετική συχνότητα εμφάνισης, σύμφωνα με την οποία

μετά τη διέγερση του ατόμου εκπέμπεται ένα φωτόνιο ακτίνων-X και όχι ένα ηλεκτρόνιο Auger (Η αποδιέγερση μέσω ηλεκτρονίου Auger, μαζί με την μετάβαση Coster-Kronig, αποτελούν μέρος των μηχανισμών αποδιέγερσης εσωτερικά ιονισμένων ατόμων, μέσω όμως εκπομπής ηλεκτρονίου και όχι φωτονίου) [2].

1.1.3 Εξασθένιση ακτίνων-X

Οι κύριες αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με την ύλη περιλαμβάνουν την φωτοηλεκτρική απορρόφηση, την ανελαστική σκέδαση Compton και την ελαστική σκέδαση Rayleigh. Κάθε μία από αυτές τις αλληλεπιδράσεις έχει μία συγκεκριμένη πιθανότητα να συμβεί, η οποία ορίζεται ως ενεργός διατομή της αλληλεπίδρασης.

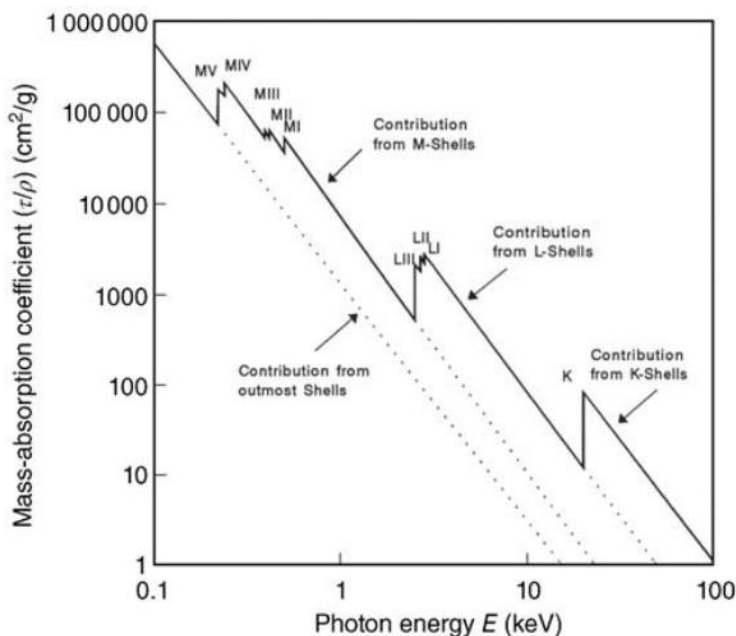
Φωτοηλεκτρική απορρόφηση

Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι η πιο πιθανή αλληλεπίδραση και προκαλείται από την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων X από το άτομο, οδηγώντας σε μια διαδικασία ιονισμού, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 1.1.3.

Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση υπολογίζεται αριθμητικά από έναν συγκεκριμένο μαζικό συντελεστή απορρόφησης (τ), ο οποίος είναι το άθροισμα όλων των πιθανών αποδιεγέρσεων από τις διάφορες στοιβάδες και υποστοιβάδες. Οι μεμονωμένοι συντελεστές ακολουθούν τον νόμο Bragg-Pierce:

$$\tau_j = k_j \frac{Z^3}{E^{8/3}} \quad (1.1)$$

όπου k_j σταθερά, διαφορετική για κάθε υποστοιβάδα j . Όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια των ακτίνων-X, τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση τους στο υλικό. Για τα φωτόνια με υψηλότερη ενέργεια η απορρόφηση μειώνεται. Εάν η ενέργεια των ακτίνων-X υπερβαίνει εκείνη που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τις στιβάδες M, L ή K, η πιθανότητα απορρόφησης αυξάνει και εμφανίζονται ασυνέχειες με τη μορφή άλματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.4.



Εικόνα 1.4: Ολικός μαζικός συντελεστής φωτοαπορρόφησης (τ) για το μολυβδένιο (Mo) συναρτήσεως της ενέργειας. Κάθε ασυνέχεια αντιστοιχεί σε μία επιπρόσθετη φωτοηλεκτρική διαδικασία, η οποία συμβαίνει όταν η ενέργεια υπερβεί την αντίστοιχη αιχμή απορρόφησης K, L_I ... L_{III}, M_I ... M_V [2].

Σκέδαση ακτίνων-X

Ο δεύτερος παράγοντας στην απορρόφηση των ακτίνων-X είναι λόγω της σκέδασης των φωτονίων. Σε αντίθεση με την φωτοηλεκτρική απορρόφηση, τα αρχικά φωτόνια δεν ionίζουν και δεν διεγείρουν το άτομο, παρά μόνο εκτρέπονται από την αρχική τους διεύθυνση. Κατά αυτό το φαινόμενο έχουμε τις ακόλουθες δύο διαδικασίες [2]:

1. Η σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ισχυρά συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή διεύθυνσης του φωτονίου χωρίς απώλεια ενέργειας. Έτσι, έχουμε ελαστική σκέδαση, ή αλλιώς *σκέδαση Rayleigh*. Η σκέδαση Rayleigh αυξάνεται με τη μείωση της ενέργειας των φωτονίων ή με την αύξηση του ατομικού αριθμού του δείγματος.
2. Η σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ασθενώς συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή διεύθυνσης και απώλεια ενέργειας του φωτονίου. Έτσι, έχουμε ανελαστική σκέδαση, ή αλλιώς *σκέδαση Compton*. Η σκέδαση Compton μειώνεται με τη μείωση της ενέργειας των φωτονίων ή με την αύξηση του ατομικού αριθμού του δείγματος.

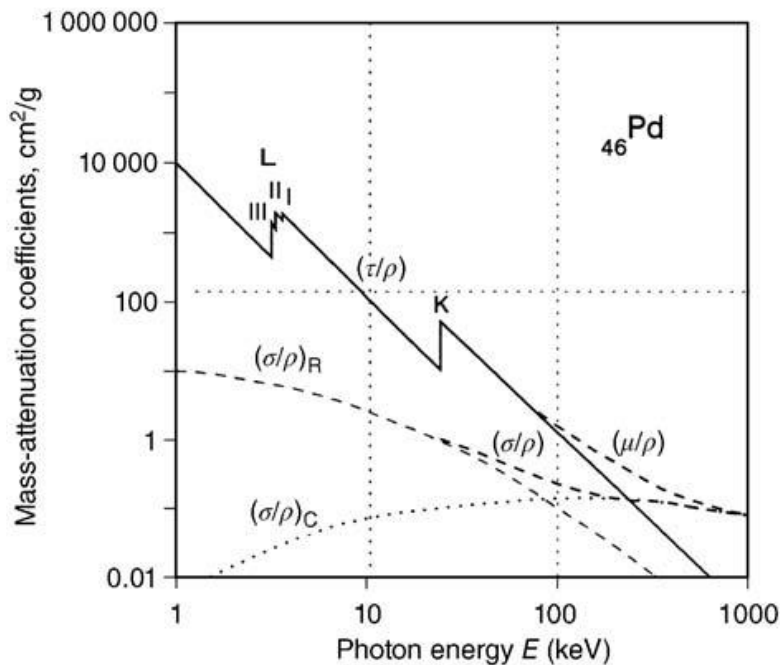
Οι ενεργές διατομές και των δύο διαδικασιών για ένα συγκεκριμένο στοιχείο εξαρτώνται, εκτός από την ενέργεια, και από τη γωνία πρόσπτωσης. Η ελάχιστη ενεργός διατομή και για τα δύο φαινόμενα παρατηρείται σε γωνίες σκέδασης 90° και 270° και για αυτό το λόγο στις

περισσότερες πειραματικές διατάξεις η προσπίτουσα δέσμη σχηματίζει γωνία 90° με το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος [3].

Ολική εξασθένιση

Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση και η σκέδαση, μαζί, οδηγούν στην εξασθένιση των ακτίνων-X στην ύλη. Ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης (Εικόνα 1.5), λοιπόν, είναι το άθροισμα των μαζικών συντελεστών φωτοαπορρόφησης και σκέδασης, όπως φαίνεται από τον τύπο (1.2):

$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C \quad (1.2)$$



Εικόνα 1.5: Μαζικός συντελεστής εξασθένισης συναρτήσει της ενέργειας για το παλλάδιο (Pd) [2].

Για τα περισσότερα στοιχεία ($Z > 14$) και ενέργειες μεταξύ 5 και 20 keV, οι συντελεστές (μ) και (τ) διαφέρουν μόνο κατά 0.01% έως 3%, αντίστοιχα. Όμως, για ελαφριά στοιχεία, όπως είναι ο άνθρακας και για ενέργειες > 20 keV, οι δύο αυτές ποσότητες είναι αρκετά διακριτές [2].

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης μ [cm^2/g] μπορεί να υπολογιστεί για κάθε εκατοστό πάχους ξ ή μονάδα επιφανειακής πυκνότητας σ , που διαπερνούν οι ακτίνες-X στο υλικό. Είναι ατομική ιδιότητα κάθε στοιχείου και δείχνει τί ποσοστό της έντασης δεν διαδίδεται προς την ίδια διεύθυνση με την αρχική δέσμη ακτίνων-X [4]. Η ολική εξασθένιση των

ακτίνων-Χ υπακούει στην νόμο των Lambert-Beer, ο οποίος σε ολοκληρωτική μορφή γράφεται:

$$I(E) = I_0 e^{-\mu \rho \xi} \quad (1.3)$$

και εξαρτάται από την ενέργεια των ακτίνων-Χ και τη σύνθεση του δείγματος, και είναι εκθετικά ανάλογη του συντελεστή εξασθένησης και του ποσού μάζας με το οποίο αλληλεπιδράσαν.

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης (μ) ακολουθεί έναν αθροιστικό κανόνα. Έτσι, για ένα σύνθετο υλικό s , ο συντελεστής του προκύπτει από τους επιμέρους συντελεστές των στοιχείων από τα οποία αποτελείται, εφόσον είναι γνωστοί:

$$(\mu)_s = \sum c_i (\mu)_i \quad (1.4)$$

όπου c_i το ποσοστό μάζας των διαφορετικών στοιχείων που περιέχονται στο κράμα. Οι μεμονωμένοι συντελεστές $(\mu)_i$ εξαρτώνται από την ενέργεια των φωτονίων, έτσι ώστε η συνολική τιμή να καθορίζεται μόνο για τα φωτόνια μίας συγκεκριμένης ενέργειας [2].

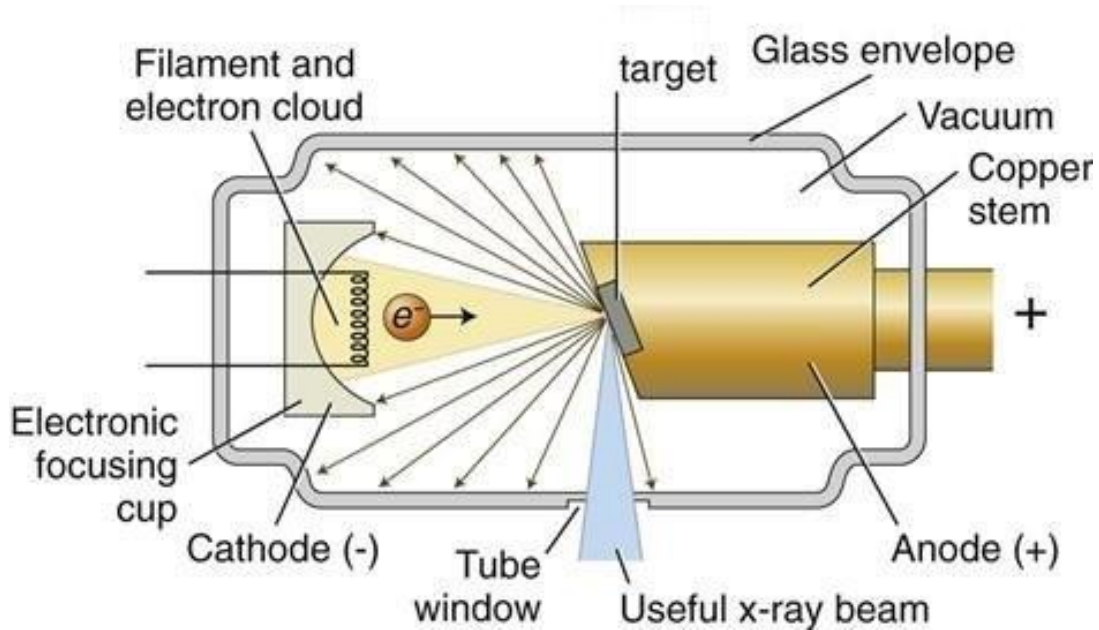
1.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

1.2.1 Πηγές ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες Χ προέρχονται από διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας ή φορτισμένων σωματιδίων επαρκούς ενέργειας με τα άτομα ενός υλικού. Ο πιο κλασικός τρόπος παραγωγής ακτίνων-Χ είναι οι λυχνίες ακτίνων-Χ. Οι λυχνίες ακτίνων Χ (Εικόνα 1.6) βασίζονται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από μια κάθοδο, τα οποία επιταχύνονται προς μία άνοδο σε ένα ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από ένα θετικό δυναμικό της ανόδου σε σχέση με την κάθοδο. Η άνοδος και η κάθοδος τοποθετούνται σε θάλαμο κενού. Από αυτή τη διαδικασία παράγονται ακτίνες-Χ και ηλεκτρόνια Auger. Επειδή όμως η «χρήσιμη» ακτινοβολία είναι μόνο οι ακτίνες-Χ, η λυχνία διαθέτει ένα παράθυρο βηρυλλίου (Be), στο οποίο απορροφώνται τόσο τα ηλεκτρόνια Auger, όσο και τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια από το υλικό της ανόδου. Η ένταση των ακτίνων-Χ που παράγονται καθορίζεται από την τάση και το ρεύμα της λυχνίας, δηλαδή από την ισχύ που της παρέχεται.

Ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το υλικό της ανόδου παράγονται ακτίνες-Χ με συνεχή κατανομή ενεργειών που κυμαίνονται από το μηδέν μέχρι τη μέγιστη ενέργεια των ηλεκτρονίων, που καθορίζεται από την μέγιστη τάση της λυχνίας (συνεχές φάσμα) και χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ, που εκπέμπονται από το στοιχείο από το οποίο αποτελείται η άνοδος (γραμμικό φάσμα).

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία συνεχούς (ή αλλιώς ακτινοβολία Bremsstrahlung) της λυχνίας ακτίνων-X οφείλεται στην σταδιακή επιβράδυνση των μονοενεργειακών ηλεκτρονίων καθώς προσπίπτουν στο υλικό της ανόδου. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης χάνουν διαφορετικά ποσά ενέργειας μέσω ανελαστικών σκεδάσεων, τα οποία μπορούν να εκπεμφθούν ως ηλεκρομαγνητική ακτινοβολία στην ενεργειακή περιοχή των ακτίνων X. Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να χάσει όλη ή οποιοδήποτε μέρος της ενέργειάς του, οπότε μπορεί να ακινητοποιηθεί μετά από μία ή περισσότερες ανελαστικές κρούσεις.



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση μίας λυχνίας ακτίνων-X.

Έτσι, τα φωτόνια που εκπέμπονται θα έχουν οποιαδήποτε τιμή ενέργειας, που θα είναι μικρότερη ή ίση της αρχικής ενέργειας του ηλεκτρονίου. Αυτή η αρχική ενέργεια των ηλεκτρονίων (E_0) καθορίζεται από την τάση λειτουργίας της λυχνίας (U_0) μέσω της σχέσης:

$$E_0 = e \cdot U_0 \quad (1.5)$$

όπου e : το φορτίου του ηλεκτρονίου (1.602×10^{-19} Coulomb). Κατά συνέπεια, τα φωτόνια μπορούν να μεταφέρουν αυτή τη μέγιστη ενέργεια E_0 ή χαμηλότερες ενέργειες έως το μηδέν [2].

Στην φασματομετρία ενεργειακής διασποράς (ED-XRF), το πιο σύνηθες στοιχείο από το οποίο αποτελείται η άνοδος της λυχνίας είναι το ρόδιο (Rh), καθώς οι K χαρακτηριστικές του Rh είναι στα 20.167 keV (K α) και 22.759 keV (K β). Έτσι, αποφεύγεται η περίπτωση οι

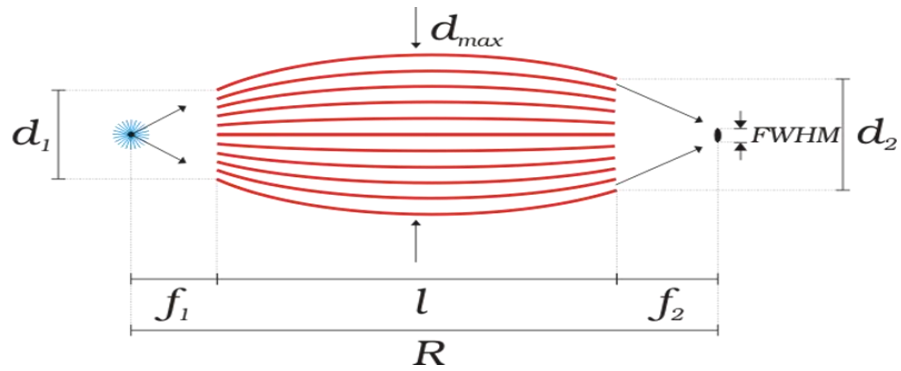
κορυφές του Rh να επικαλύψουν τις K και L χαρακτηριστικές των στοιχείων που συνήθως αναλύονται μέσω της φασματομετρίας ED-XRF [5].

Φίλτρα

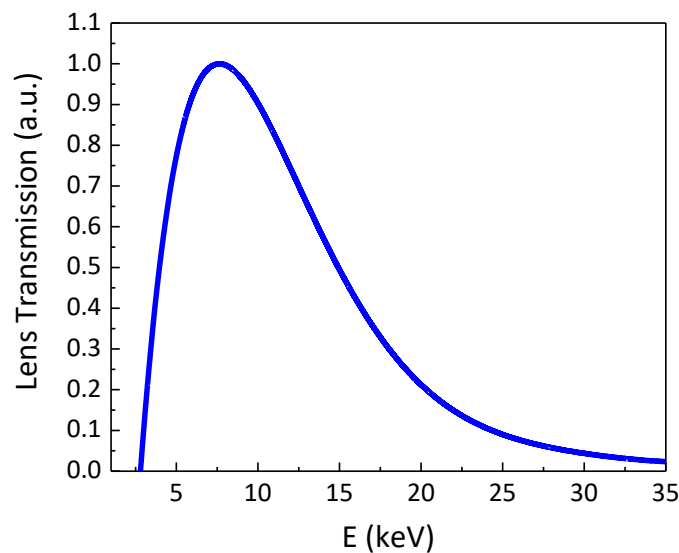
Η ακτινοβολία Bremsstrahlung αποτελεί το επονομαζόμενο «υπόβαθρο» στα φάσματα φασματομετρίας ED-XRF. Η ένταση της ενέργειας που σκεδάζεται είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου από το οποίο διέφυγε το ηλεκτρόνιο, κατά έναν παράγοντα $1/Z^2$. Αυτό σημαίνει ότι το υπόβαθρο που παράγεται από στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού Z είναι αρκετά υψηλότερο από το αντίστοιχο για στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό Z ($Z > 26$). Ένας τρόπος για να μειωθεί το υπόβαθρο είναι η χρήση φίλτρων. Τα φίλτρα, τυπικά, είναι λεπτά μεταλλικά ελάσματα ενός ή συνδυασμός στοιχείων, τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ λυχνίας και δείγματος, με σκοπό την αλλαγή του ενεργειακού εύρους της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Με αυτό τον τρόπο, οι ακτίνες-X με ενέργεια ακριβώς μεγαλύτερη από την αιχμή απορρόφησης του υλικού του φίλτρου απορροφώνται και εκείνες με μικρότερη ή πολύ υψηλότερη διαφεύγουν. Άρα, δημιουργείται μία περιοχή χαμηλού υποβάθρου αμέσως μετά την αιχμή απορρόφησης του φίλτρου [5].

Πολυτριχοειδής φακός

Οι πολυτριχοειδείς φακοί τοποθετούνται μεταξύ της λυχνίας και του προς ανάλυση δείγματος με σκοπό την βέλτιστη εστίαση της δέσμης. Έχουν ατρακτοειδή μορφή και αποτελούνται από χιλιάδες κούλους σωληνίσκους, οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από γυαλί. Η τεχνολογία τους βασίζεται στην ολική εξωτερική ανάκλαση των φωτονίων από τις λείες εσωτερικές επιφάνειες. Για γωνίες πρόσπτωσης χαμηλότερες από την κρίσιμη γωνία ($\theta \leq \theta_{critical}$), ο συντελεστής ανάκλασης φτάνει τις τιμές κοντά στο 100% και η ακτινοβολία-X διαδίδεται με μικρές απώλειες. Η κρίσιμη γωνία εξαρτάται κυρίως από το ανακλώμενο υλικό και αντιστρόφως ανάλογα από την ενέργεια των φωτονίων των ακτίνων X. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι υψηλοενεργειακές ακτίνες-X να μην μεταδίδονται εντός των φακών. Λόγω της χαμηλής τραχύτητας των ανακλαστικών επιφανειών του γυαλιού, μόνο ένα μικρό τμήμα της ακτινοβολίας διαχέεται, επομένως επιτυγχάνεται μια αποτελεσματική διάδοση της ακτινοβολίας-X μέσω υάλινων σωληνίσκων [6]. Το τυπικό μέγεθος της δέσμης που εξέρχεται από τους πολυτριχοειδείς φακούς είναι μεταξύ 6 έως 100 μm .



Εικόνα 1.7: Σχηματική περιγραφή ενός πολυτριχοειδούς φακού εστίασης [7]



Εικόνα 1.8: Απόδοση διαπερατότητας της ακτινοβολίας εντός των σωληνίσκων του πολυτριχοειδούς φακού. Επειδή η κρίσιμη γωνία είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενέργειας, σε υψηλές ενέργειες η διαπερατότητα είναι σχεδόν μηδενική [8]

1.2.2 Ανιχνευτές ακτίνων X ενεργειακής διασποράς

Η ανίχνευση του φθορισμού βασίζεται στη μετατροπή της ενέργειας που απελευθερώνεται από ένα φωτόνιο στο υλικό του ανιχνευτή σε ένα ηλεκτρικό σήμα. Οι προτιμώμενοι ανιχνευτές στην φασματομετρία ακτίνων X είναι οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους οφείλονται στην υψηλή απόδοση ανίχνευσης και την υψηλή διακριτική ικανότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι η μέση ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός αρχικού στοιχειώδους φορτίου είναι λίγα ηλεκτρονιοβόλτ (3,66 eV για το πυρίτιο), δέκα φορές χαμηλότερη από άλλους ανιχνευτές ακτίνων-X (σπινθηριστές και ανιχνευτές αερίου). Με αυτό τον τρόπο, οι συντελεστές μετατροπής ενέργειας/φορτίου, δηλαδή ο αριθμός των φορέων φορτίου που δημιουργούνται για μια δεδομένη ενέργεια

είναι υψηλότερος για τους ημιαγωγούς από ότι για άλλους ανιχνευτές, οδηγώντας σε πολύ μικρότερη στατιστική διεύρυνση των κορυφών φθορισμού [9].

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος ανίχνευσης φωτονίων είναι:

- i. *Ενεργειακή διακριτική ικανότητα.* Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας E_0 προσπίπτει σε έναν ανιχνευτή, αυτός καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων, η οποία περιγράφεται από μία συνάρτηση Gauss. Το μέγιστο της κατανομής αντιστοιχεί στην ενέργεια E_0 , ενώ η διαπλάτυνση της φασματικής γραμμής προσδιορίζεται στο μέσο του μέγιστου ύψους της (Full Width at Half Maximum, FWHM). Η ποσότητα FWHM μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$(FWHM)^2 = \Gamma_{noise}^2 + (2.355)^2 \varepsilon F E \quad (1.6)$$

όπου

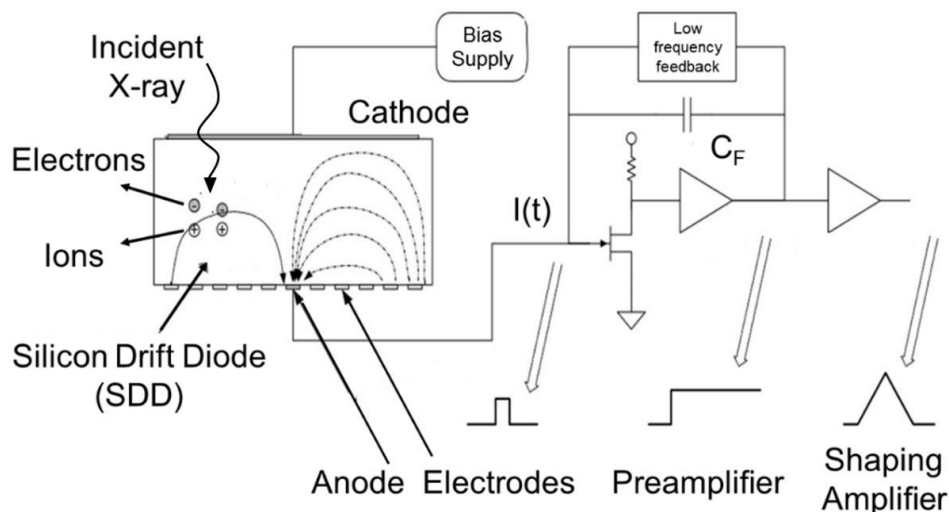
- Γ_{noise}^2 ο ηλεκτρονικός θόρυβος, τον οποίο συνεισφέρουν οι ηλεκτρονικές διατάξεις
- ε η μέση ενέργεια που χρειάζεται για την παραγωγή ηλεκτρονιακής σπής - για το Si: $\varepsilon = 3,66$ eV
- F ο συντελεστής Fano - για Si: $F = 0.114$
- E η ενέργεια του εισερχόμενου φωτονίου

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα περιγράφει την ικανότητα ενός συστήματος ανίχνευσης να διακρίνει δύο φασματικές γραμμές, οι οποίες γειτνιάζουν ενεργειακά. Όσο μικρότερη είναι η διαπλάτυνση που εισάγει ο ανιχνευτής, τόσο καλύτερη είναι η ενεργειακή διακριτική ικανότητα, άρα τόσο πιο ευδιάκριτες εμφανίζονται οι δύο φασματικές γραμμές.

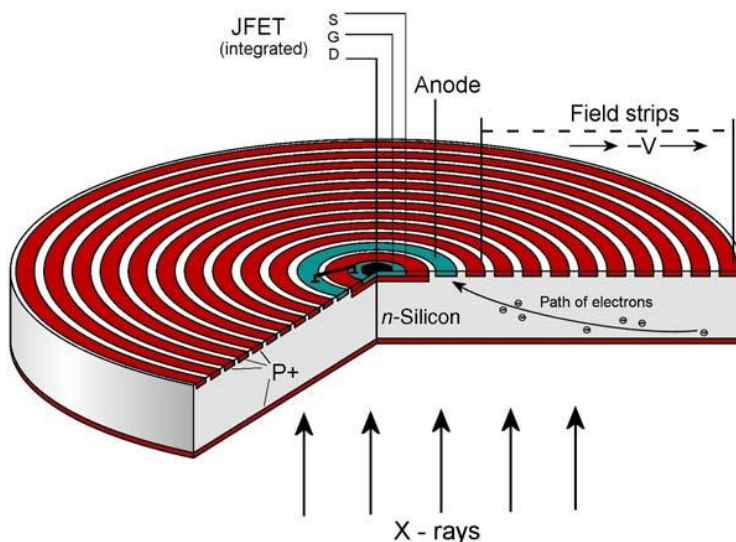
- ii. *Εσωτερική απόδοση ανιχνευτή.* Η εσωτερική απόδοση ενός ανιχνευτή ορίζεται ως η πιθανότητα ανίχνευσης και καταγραφής ενός φωτονίου που προσπίπτει στον κρύσταλλο του ανιχνευτή. Ένας ανιχνευτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν είναι ευαίσθητος σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η εσωτερική απόδοση του ανιχνευτή καθορίζεται από το παράθυρο που καλύπτει τη φωτοευαίσθητη περιοχή, καθώς και από το πάχος της περιοχής αυτής. Η εσωτερική απόδοση είναι συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου, της πυκνότητας του πυριτίου και του πάχους του κρυστάλλου.
- iii. *Χρόνος διαμόρφωσης παλμού.* Ο χρόνος διαμόρφωσης παλμού ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται από τον ανιχνευτή για την καταγραφή ενός φωτονίου και την επαναφορά του για τη μέτρηση του επόμενου.
- iv. *Νεκρός χρόνος.* Ο νεκρός χρόνος ορίζεται ως το χρονικό διάστημα στο οποίο ο ανιχνευτής δεν καταγράφει την άφιξη ενός φωτονίου. Λόγω του νεκρού χρόνου, όσο

αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, τόσο η μετρούμενη ένταση υπολείπεται της πραγματικής. Ο νεκρός χρόνος του ανιχνευτή επηρεάζει τόσο την απόδοσή του (και πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν σε ποσοτικές μετρήσεις), όσο και την ενεργειακή διακριτική του ικανότητα [10].

Σε αυτή την εργασία, για τη συλλογή της φθορίζουσας ακτινοβολίας έχουν χρησιμοποιηθεί ανιχνευτές πυριτίου ολίσθησης (Silicon Drift Detector, SDD). Προσφέρουν υψηλότερες επιδόσεις όσον αφορά τον ηλεκτρονικό θόρυβο (πιο χαμηλός) σε πολύ μικρούς χρόνους μέτρησης. Έτσι, παρέχεται μια καλύτερη ενεργειακή διακριτική ικανότητα σε μεσαίο και υψηλό αριθμό γεγονότων. Επιπλέον, οι ανιχνευτές SDD δεν χρειάζονται υγρό άζωτο για την ψύξη τους, καθιστώντας τους πιο εύκολα φορητούς από έναν συμβατικό ανιχνευτή. Η αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή πυριτίου ολίσθησης φαίνεται στην Εικόνα 1.9. Αποτελείται από στάδια: (1) την μετατροπή της ενέργειας του φωτονίου σε φορτίου μέσω του ιονισμού των ατόμων του κρύσταλλου του ημιαγωγού, (2) την μετατροπή του φορτίου σε σήμα μέσω του προενισχυτή FET, (3) το σήμα λαμβάνεται ως σήμα εισόδου στον ψηφιακό επεξεργαστή σήματος [11].



Εικόνα 1.9: Αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή ολίσθησης (SDD) [11].



Εικόνα 1.10: Διατομή ενός ανιχνευτή ολίσθησης (SDD) [2].

1.2.3 Χαρακτηριστικά ενός φάσματος στην τεχνική XRF

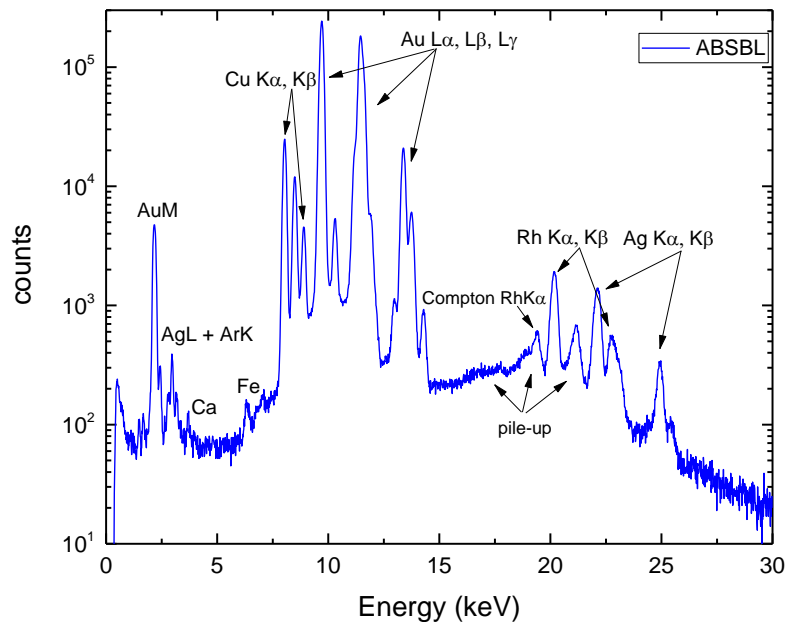
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ανίχνευση της ακτινοβολίας-X στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της με το υλικό του ανιχνευτή μέσω των διαδικασιών που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στο υλικό ενός ανιχνευτή δημιουργούν διεγέρσεις/ιονισμούς του υλικού που μετατρέπονται τελικά σε ηλεκτρικό σήμα. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία πολλών διαφορετικών ηλεκτρικών σημάτων, ανάλογα με το φαινόμενο αλληλεπίδρασης. Τα σήματα αυτά συλλέγονται, καταμετρώνται και καταγράφονται τελικά σε ένα ιστόγραμμα γεγονότων συναρτήσεως της ενέργειας (φάσμα), χρησιμοποιώντας μια σειρά ηλεκτρονικών μονάδων.

Ένα τυπικό φάσμα μέσω της τεχνικής φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X φαίνεται στην Εικόνα 1.11. Η κύρια αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη είναι ο ιονισμός των ατόμων. Εάν η ενέργεια της ακτινοβολίας διέγερσης είναι αρκετά μεγάλη ώστε να παράγει τον ιονισμό, θα λάβει χώρα η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα. Ωστόσο, η χαρακτηριστική εκπομπή θα ανιχνευθεί μόνο εάν η απόδοση του ανιχνευτή είναι υψηλή. Αυτή η εκπομπή θα ανιχνευθεί ως κορυφές στο μετρούμενο φάσμα. Επίσης, το φάσμα θα περιέχει το συνεχές φάσμα της πηγής (ακτινοβολία Bremsstrahlung) καθώς και τις σκεδάσεις Rayleigh και Compton των φωτονίων που προσπίπτουν στο δείγμα. Όμως, στις περισσότερες περιπτώσεις, στα φάσματα υπάρχουν και πλασματικές κορυφές, οι οποίες δεν αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων του δείγματος. Οι πλασματικές κορυφές πρέπει να λαμβάνονται πάντα υπόψιν για τη σωστή ερμηνεία των φασμάτων και ειδικότερα στην περίπτωση ποσοτικής ανάλυσης, ώστε να μην εκληφθούν ως γνήσιες κορυφές φθορισμού.

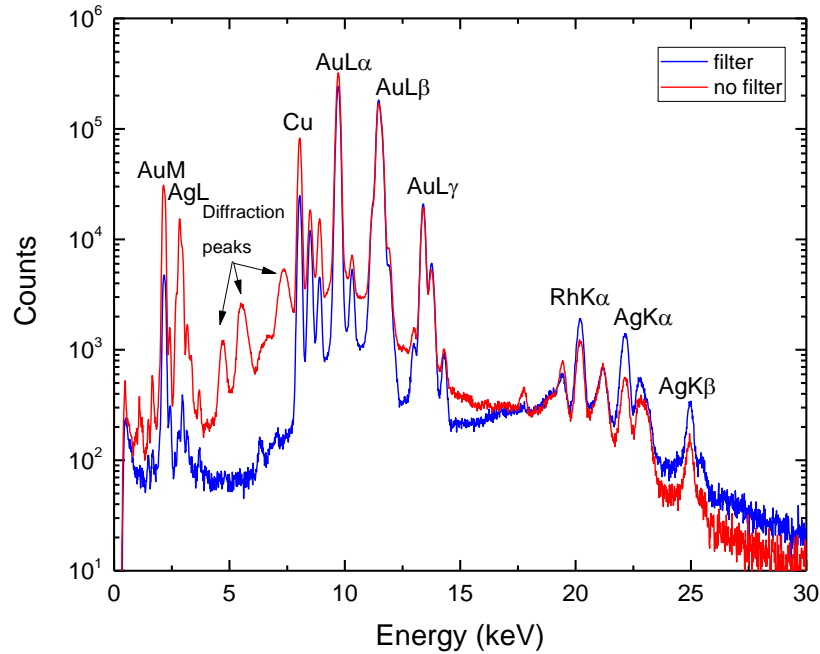
Οι ανιχνευτές εισάγουν δύο είδη πλασματικών φασματικών δομών στα μετρούμενα φάσματα: τις κορυφές επιστοίβασης (pile-up) και τις κορυφές διαφυγής (escape peaks).

- i. *Pile-up*. Αυτές οι κορυφές συμβαίνουν όταν δύο φωτόνια εισέλθουν στον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή. Τα δύο αυτά φωτόνια θα παράγουν το καθένα τον αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά ανιχνεύονται σαν ένα ενιαίο πλήθος ηλεκτρονίων. Με αυτό το τρόπο η ενέργεια που θα ανιχνευτεί θα είναι το άθροισμα των δύο αρχικών ενεργειών.
- ii. *Escape peaks*. Οι κορυφές διαφυγής εμφανίζονται όταν άτομα πυριτίου στον ανιχνευτή υποστούν φθορισμό από τα φωτόνια ακτίνων-X χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Ένα μικρό ποσοστό των φωτονίων πυριτίου που προέκυψαν από τον συγκεκριμένο φθορισμό, είναι πιθανόν να αποδράσουν από τον ανιχνευτή και να παρατηρηθεί μία μείωση στην ανίχνευση της ενέργειας, η οποία είναι ίση με 1.74 keV, ποσότητα που αντιστοιχεί στην Kα φωτονική μετάβαση του πυριτίου.

Τέλος, υπάρχει περίπτωση σε μετρήσεις χωρίς φίλτρο, λόγω της έντασης της συνεχούς ακτινοβολίας, το φάσμα να περιέχει και κορυφές περίθλασης ακτίνων-X, οι οποίες σχετίζονται με τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας και τη δομή (κρυσταλλική) του δείγματος.



Εικόνα 1.11: Φάσμα που έχει ληφθεί μέσω φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X. Το δείγμα είναι πρότυπο δείγμα κράματος χρυσού της Fischer [12] (Au 89.99%, Ag 5.04%, Cu 4.97%). Το φάσμα έχει ληφθεί με φίλτρο Ni-Fe-Ti συνολικού πάχους 55 μm .



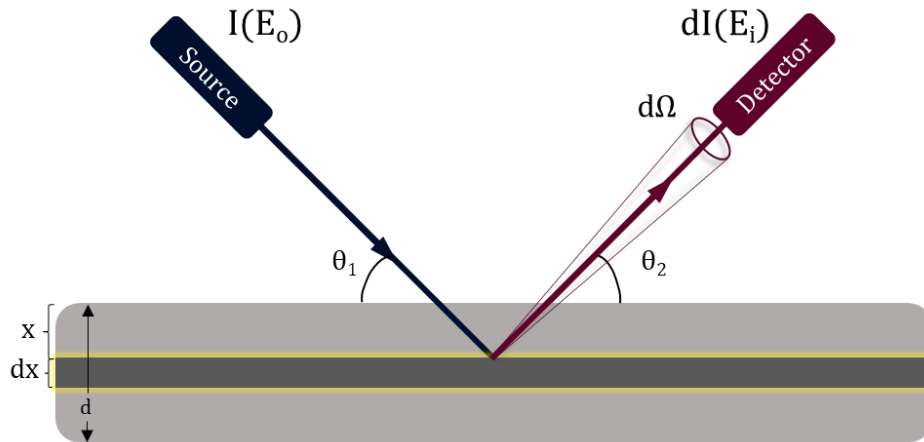
Εικόνα 1.12: Σύγκριση φασμάτων με φίλτρο Ni-Fe-Ti συνολικού πάχους 55μm και χωρίς φίλτρο για το πρότυπο δείγμα κράματος χρυσού της Fischer (Au 89.99%, Ag 5.04%, Cu 4.97%). Οι κορυφές περίθλασης είναι εμφανείς.

1.3 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRF ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ

Η φασματομετρία ενεργειακής διασποράς είναι μια εξαιρετική τεχνική για την ποιοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Όμως, καθώς η ένταση της μετρούμενης χαρακτηριστικής κορυφής είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα, η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτική ανάλυση.

Η ποσοτική ανάλυση βασίζεται στη χρήση ενός θεωρητικού μοντέλου, που αναπτύχθηκε το 1955 από τον Sherman [13], το οποίο λαμβάνει υπόψιν όλες τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στο δείγμα. Μια γενική έκφραση μεταξύ της συγκέντρωσης του στοιχείου και της έντασης της μετρούμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας είναι η εξής:

Η ένταση φθορίζουσας ακτινοβολίας για ένα στοιχείο A , $dI_A(E_i)$ από λεπτό υμένιο πάχους dx σε βάθος x δίνεται από την εξίσωση:



Εικόνα 1.13: Γεωμετρία εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X στο δείγμα.

$$\begin{aligned}
 dI_A(E_i, E_o) = & \underbrace{I_o \exp\left(-\frac{\mu_s(E_o)\rho_s x}{\sin \theta_1}\right)}_{(1)} \cdot \underbrace{c_A \tau_{Aj}(E_o)\rho_s \frac{dx}{\sin \theta_1}}_{(2)} \cdot \underbrace{\omega_{Aj} R_{jk}(E_i)}_{(3)} \\
 & \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{\mu_s(E_i)\rho_s x}{\sin \theta_2}\right)}_{(4)} \cdot \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi} \varepsilon_d(E_i)}_{(5)}
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

όπου οι όροι της σχέσης (1.7) εκφράζουν τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- (1) ποσοστό των εισερχόμενων φωτονίων σε βάθος x
- (2) πιθανότητα παραγωγής σπής στην ατομικό φλοιό j (j=K, L1, L2, L3,...) του στοιχείου i κατά τη διαδρομή $dx/\sin\theta_1$
- (3) πιθανότητα εκπομπής ενός φωτονίου ενέργειας E_i του στοιχείου A στο σύνολο των εκπεμπόμενων φωτονίων που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις του ατομικού φλοιού
- (4) διάδοση της φθορίζουσας ακτινοβολίας κατά τη διαδρομή προς τον ανιχνευτή
- (5) απόδοση ανιχνευτή για φωτόνια ενέργειας E_i

Η φυσική σημασία όλων των παραμέτρων αναλυτικά είναι:

- I_o ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- $\mu_s(E_o)$ μαζικός συντελεστής εξασθένισης για ενέργεια φωτονίων E_o
- ρ_s πυκνότητα του δείγματος s
- θ_1 γωνία μεταξύ προσπίπτουσας δέσμης φωτονίων και της επιφάνειας του στόχου

c_A	ποσοστό βάρους του στοιχείου A στο δείγμα (στην περίπτωση καθαρού στόχου $c_A=1$)
$\tau_{Aj}(E_o)$	μαζικός συντελεστής φωτοηλεκτρικής απορρόφησης του φλοιού j του στοιχείου A για εισερχόμενη ενέργεια E_o
ω_{Aj}	πιθανότητα αποδιέγερσης του φλοιού j του στοιχείου A με εκπομπή ακτινοβολίας
$R_{jk}(E_i)$	Σχετική πιθανότητα εκπομπής της χαρακτηριστικής (E_i) λόγω ηλεκτρονιακής μετάβασης από την στοιβάδα k στην στοιβάδα j
$\mu_s(E_i)$	μαζικός συντελεστής εξασθένισης για ενέργεια φωτονίων E_i
θ_2	γωνία μεταξύ του ανιχνευτή και της επιφάνειας του στόχου
$d\Omega$	στερεά γωνία του ανιχνευτή
$\varepsilon_d(E_i)$	πιθανότητα ανίχνευσης ενός εξερχόμενου φωτονίου από το δείγμα στον ανιχνευτή σε στερεά γωνία Ω και ενέργεια E_i

Σε ένα πείραμα, η γωνία πρόσπτωσης και η απόδοση του ανιχνευτή για στερεά γωνία Ω είναι σταθερά, καθώς η γεωμετρία της διάταξης είναι πάντα σταθερή. Έτσι, για μονοχρωματική ακτινοβολία, η εξίσωση (1.7) μπορεί να γραφεί στην απλούστερη μορφή:

$$I_i(E_i, E_o) = S_i(E_i) \cdot \frac{1 - e^{-\mu_{tot}\rho_s d}}{\mu_{tot}} \cdot c_A \quad (1.8)$$

όπου,

$$\mu_{tot} = \frac{\mu_s(E_o)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \theta_2} \quad (1.9)$$

$$S_i(E_i) = I_o \frac{d\Omega}{4\pi \sin \theta_1} \frac{1}{\omega_A \tau_{ij}(E_o) R_{jk} \varepsilon_d(E_i)} \quad (1.10)$$

Στις περιπτώσεις που έχουμε πολύ λεπτό και για απείρου πάχους στόχο, ο τύπος για την ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας μπορεί να απλοποιηθεί. Έτσι:

- ❖ Για *πολύ λεπτό* στόχο - $\mu_{tot}\rho_s d \ll 1$
μέσω αναπτύγματος Taylor διατηρώντας τον πρώτο όρο προκύπτει

$$e^{-\mu_{tot}\rho_s d} \approx 1 + (-\mu_{tot}\rho_s d) \approx 1 - \mu_{tot}\rho_s d \quad (1.11)$$

οπότε η σχέση (1.8) γίνεται

$$I_i(E_i, E_o) = S_i(E_i) c_A d \quad (1.12)$$

- ❖ Για απείρου πάχους στόχο - $\mu_{tot}\rho_s d \gg 1$
ισχύει ότι

$$\lim_{x \rightarrow \infty} e^{-x} = 0 \quad (1.13)$$

άρα η σχέση (1.8) γίνεται

$$I_i(E_i, E_o) = S_i(E_i) c_i \frac{1}{\mu_{tot}} \quad (1.14)$$

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) U_o .

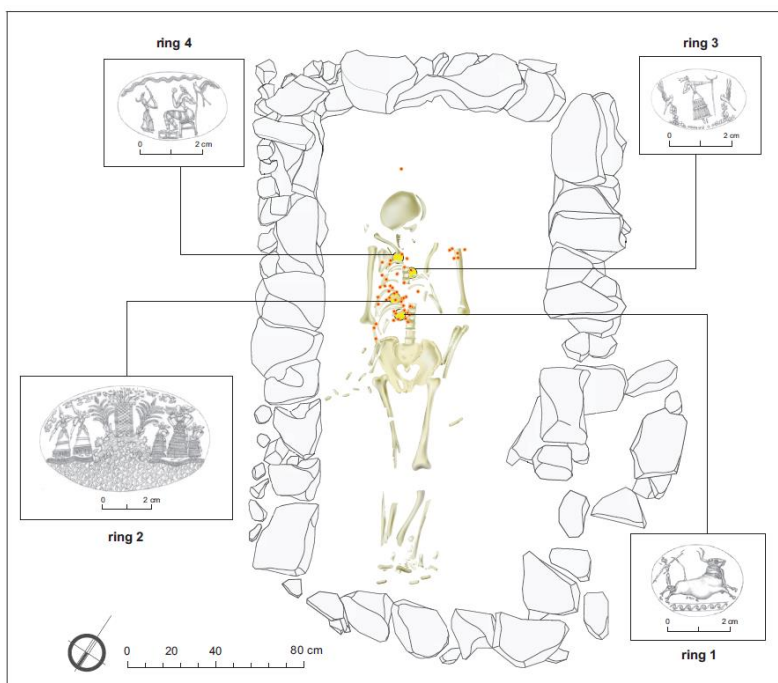
$$I_i(E_i) = \int_{E=U_i}^{E=U_o} I_i(E_i, E) dE \quad (1.15)$$

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΤΕΣΣΕΡΑ ΧΡΥΣΑ ΣΦΡΑΓΙΣΤΙΚΑ ΔΑΚΤΥΛΙΔΙΑ

Τον Μάιο του 2015, η ερευνητική ομάδα υπό τους J. Davis και S. Stocker του τμήματος Κλασικών Σπουδών, του Πανεπιστημίου του Cincinatti [14], ανακάλυψαν έναν μεγάλο ασύλητο πέτρινο τάφο, ο οποίος χρονολογείται την Υστεροελλαδική Περίοδο ΙΙΑ (1480-1425 π.Χ.), κοντά στο Ανάκτορο του Νέστορα, στην Πύλο της Μεσσηνίας. Εκατοντάδες κτερίσματα από χρυσό, ασήμι, χαλκό, ελεφαντόδοντο και ημιπολύτιμους λίθους συνόδευαν το σώμα ενός άνδρα, ηλικίας 30-35 ετών, που ονομάστηκε "Γρύπας Πολεμιστής" ("Griffin Warrior"). Πολλά από τα ταφικά δώρα κατασκευάστηκαν σε Μινωικά εδάφη. Ανάμεσα στα χρυσά αντικείμενα υπήρχαν τέσσερα σφραγιστικά δακτυλίδια διακοσμημένα με μινωικές τελετουργικές σκηνές. Η ανακάλυψη τόσων χρυσών δακτυλίων σε σχέση με ένα άτομο ήταν απροσδόκητη και είναι πρωτοφανής για την ηπειρωτική Ελλάδα. Η εικονογραφία των δακτυλιδιών είναι αξιοσημείωτη και έχει μεγάλη σημασία για τη μελέτη της μινωικής και μυκηναϊκής ιδεολογίας στις πρώτες φάσεις της Ύστερης Εποχής του Χαλκού.

Τα τέσσερα χρυσά σφραγιστικά δακτυλίδια βρέθηκαν κατά τη διάρκεια της εκσκαφής, στο δεξιό μέρος του θωρακικού κλωβού του Γρύπα Πολεμιστή, σε κοντινή απόσταση το ένα με το άλλο (Εικόνα 2.1). Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα δακτυλίδια, με τη σειρά που εντοπίστηκαν.



Εικόνα 2.1: Σχεδιαστική απόδοση του τάφου του Γρύπα Πολεμιστή και τα σημεία όπου βρέθηκαν τα χρυσά δακτυλίδια [14].

2.1.1 Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 1 - SN24-18

Η επάνω επιφάνεια της σφενδόνης είναι ελαφρώς κυρτή, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι κοίλη. Ο κρίκος είναι απλός με τραπεζοειδή μορφή. Η αναπαράσταση της σφενδόνης δείχνει σκηνή από ταυροκαθάψια, που γίνονταν στη μινωική Κρήτη και ήταν τελετουργικά αθλήματα. Στο κέντρο της, απεικονίζεται ένας ταύρος, του οποίου η ανατομία είναι αρκετά λεπτομερής, και ένας ταυροκαθάπτης, να αιωρείται, σχεδόν, από πίσω του (Εικόνα 2.2).

Πίνακας 2.1: Διαστάσεις και βάρος του δακτυλιδιού 1 - SN24-18

SN24-18		
Σφενδόνη	μήκος	2.88 cm
	πλάτος	2.11 cm
Κρίκος	πλάτος	0.58 cm
	μέγ. εξ. διάμ.	2.61 cm
	μέγ. εσ. διάμ.	1.95 cm
	ελ. εσ. διάμ.	1.75 cm
Σφενδόνη & Κρίκος	ύψος	2.76 cm
	βάρος	15.1 g



Εικόνα 2.2: Δακτυλίδι 1 (SN24-18). Σχεδιαστική απόδοση του σφραγίσματος (a). Εμπρόσθια (b) και οπίσθια (c) όψη της σφενδόνης, πλάγια όψη σφενδόνης και κρίκου (d,e) [14].

2.1.2 Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 2 - SN24-30

Η επάνω επιφάνεια της σφενδόνης είναι ελαφρώς κυρτή, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι κοίλη. Ο κρίκος είναι επίπεδος, διαμορφωμένος με κοκκίδωση. Η αναπαράσταση της σφενδόνης απεικονίζει στο κέντρο ένα βωμό πάνω σε βράχια και πέντε πλούσια ενδεδυμένες γυναικείες μορφές (τρεις δεξιά και δύο αριστερά) να προχωρούν με χορευτικές κινήσεις προς αυτόν. Το κάτω μέρος της σφενδόνης καταλαμβάνει το μοτίβο της θάλασσας αποδοσμένο με δικτυωτό πλέγμα (Εικόνα 2.3).

Πίνακας 2.2: Διαστάσεις και βάρος δακτυλιδιού 2 - SN24-30

SN24-30		
Σφενδόνη	μήκος	4.47 cm
	πλάτος	2.77 cm
Κρίκος	πλάτος	1.08 cm
	μέγ. εξ. διάμ.	2.40 cm
	μέγ. εσ. διάμ.	1.81 cm
	ελ. εσ. διάμ.	1.48 cm
Σφενδόνη & Κρίκος	ύψος	2.32 cm
	βάρος	37.2 g



Εικόνα 2.3: Δακτυλίδι 2 (SN24-30). Σχεδιαστική απόδοση του σφραγίσματος (a). Εμπρόσθια (b) και οπίσθια (c) όψη της σφενδόνης, πλάγια όψη σφενδόνης και κρίκου (d,e) [14].

2.1.3 Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 3 - SN24-702

Η επάνω επιφάνεια της σφενδόνης είναι ελαφρώς κυρτή, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι κοίλη. Ο κρίκος είναι απλός με τραπεζοειδή μορφή. Η αναπαράσταση της σφενδόνης απεικονίζει μία γυναίκα, πιθανώς θεά, να κρατά ένα ραβδί στο αριστερό της χέρι και να περιβάλλεται από δύο πουλιά σε αντιθετικές θέσεις (Εικόνα 2.4).

Πίνακας 2.3: Διαστάσεις και βάρος δακτυλιδιού 3 - SN24-702

SN24-702		
Σφενδόνη	μήκος	2.06 cm
	πλάτος	1.31 cm
Κρίκος	πλάτος	0.46 cm
	μέγ. εξ. διάμ.	2.06 cm
	μέγ. εσ. διάμ.	1.61 cm
Σφενδόνη & Κρίκος	ύψος	1.99 cm
	βάρος	5.6 g



a



b



c



d



e

Εικόνα 2.4: Δακτυλίδι 3 (SN24-702). Σχεδιαστική απόδοση του σφραγίσματος (a). Εμπρόσθια (b) και οπίσθια (c) όψη της σφενδόνης, πλάγια όψη σφενδόνης και κρίκου (d,e) [14].

2.1.4 Το χρυσό σφραγιστικό δακτυλίδι 4 - SN24-736

Η επάνω επιφάνεια της σφενδόνης είναι ελαφρώς κυρτή, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι κοίλη. Ο κρίκος είναι απλός με τραπεζοειδή μορφή. Η αναπαράσταση της σφενδόνης απεικονίζει δύο γυναικείες μορφές. Η δεξιά μορφή είναι καθιστή σε έναν θρόνο και θεωρείται πως περιγράφει μία θεά, ενώ η δεύτερη, μικρότερη σε μέγεθος, μία ιέρεια (Εικόνα 2.5).

Πίνακας 2.4: Διαστάσεις και βάρος δακτυλιδιού 4 - SN24-736

SN24-736		
Σφενδόνη	μήκος	2.41 cm
	πλάτος	1.54 cm
Κρίκος	πλάτος	0.52 cm
	μέγ. εξ. διάμ.	2.15 cm
	μέγ. εσ. διάμ.	1.62 cm
	ελ. εσ. διάμ.	1.40 cm
Σφενδόνη & Κρίκος	ύψος	2.08 cm
	βάρος	7.3 g



Εικόνα 2.5: Δακτυλίδι 4 (SN24-736). Σχεδιαστική απόδοση του σφραγίσματος (a). Εμπρόσθια (b) και οπίσθια (c) όψη της σφενδόνης, πλάγια όψη σφενδόνης και κρίκου (d,e) [14].

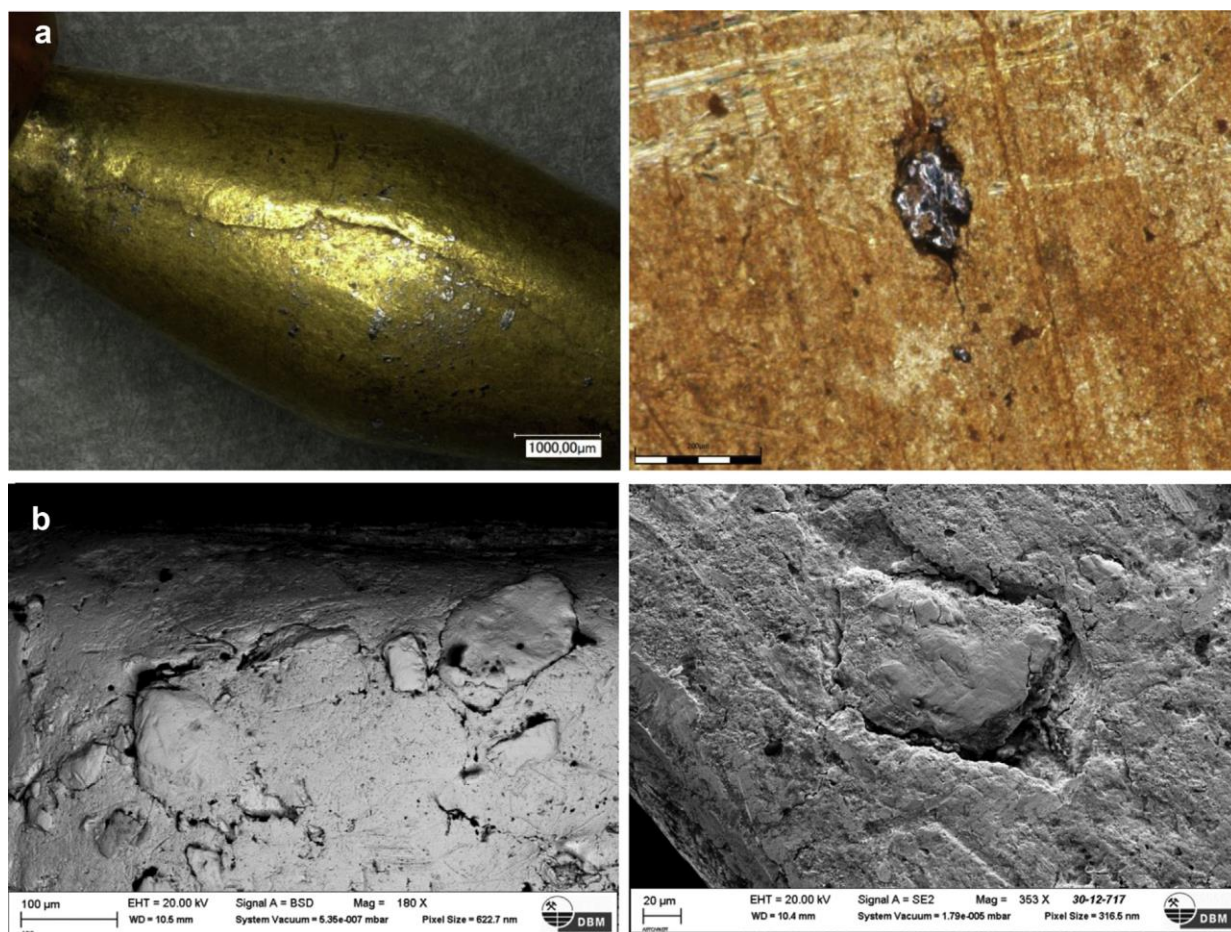
2.2 ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΠΛΑΤΙΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟ ΧΡΥΣΟ

Η ομάδα του λευκόχρυσου περιλαμβάνει έξι μεταλλικά στοιχεία (Platinum Groups Elements, PGE), (ή αλλιώς πλατινοειδή στοιχεία) τα οποία καταλαμβάνουν τη δεύτερη και τρίτη σειρά της ομάδας των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα VIII) του Περιοδικού Πίνακα και είναι αντίστοιχα τα ρουθήνιο (Ru), ρόδιο(Rh), παλλάδιο (Pd) και όσμιο (Os), ιρίδιο (Ir), λευκόχρυσος (Pt). Τα στοιχεία αυτά έχουν παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά και έχουν τη τάση να συσσωρεύονται μαζί στη φύση και να παρουσιάζονται ως κράματα ή ενώσεις σε αλλουβιακές ιζηματογενείς αποθέσεις σε κοίτες ποταμών, ενώ μερικές φορές συνδέονται με το χρυσό, το νικέλιο, το χαλκό και το χρώμιο.

Η συμπτωματική συνανάπτυξη πλατινοειδών μετάλλων και χρυσού (Au) σε περιοχές που συλλέγονται ψήγματα χρυσού έχει ως αποτέλεσμα την ανίχνευση τους σε διάφορα χρυσά αρχαιολογικά ευρήματα. Η πρώτη καταγραφή εγκλεισμάτων πλατινοειδών στοιχείων έγινε από τους Petrie και Quibell, το 1896 [15] σε αρχαία αντικείμενα από την Αίγυπτο. Σύμφωνα με τους Harris και Cabri, τα εγκλείσματα αυτού του τύπου ταξινομούνται ανάλογα με τη σύνθεσή τους, δηλαδή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες· στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα στοιχεία Ir, Os και Ru, τα οποία είναι λιγότερο διαλυτά στον χρυσό και συνήθως σχετίζονται με χρωμίτες, και στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα στοιχεία Rh, Pd και Pt, τα οποία είναι περισσότερο διαλυτά στον χρυσό και συνήθως σχετίζονται με θειούχες ενώσεις [16]. Στην παρούσα εργασία, τα εγκλείσματα αποτελούνται από Os-Ir-Ru, και παρόλο που ονομάζονται πλατινοειδή, ο λευκόχρυσος συνήθως δεν περιλαμβάνεται [17]. Η παρουσία τους δεν είναι ενδεικτική για συγκεκριμένες περιοχές και χρονολογικές περιόδους [18], όμως, ήδη από τις αρχές του 1970, θεωρούνταν ως πιθανοί δείκτες της γεωλογικής προέλευσης του χρυσού [19]. Η αναγνώριση των εγκλεισμάτων παρέχει πρώτες σημαντικές πληροφορίες για τη φύση του χρυσού, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εξόρυξη του χρυσού έγινε από αλλουβιακές αποθέσεις, δηλαδή αποθέσεις που παράγονται εξαιτίας της ροής ύδατος σε ποτάμιο περιβάλλον μέσω αποσάθρωσης και θρυμματισμού πετρωμάτων και όχι σε πρωτογενείς αποθέσεις χρυσού. Λόγω των παρόμοιων και σχετικά υψηλών πυκνοτήτων τα PGE αποτίθενται μαζί με τον αλλουβιακό χρυσό σε προσχωσιγενή κοιτάσματα ως κράματα. Ως εκ τούτου, δεν μπορούν να διαχωριστούν από τον χρυσό κατά την εξόρυξή του. Τα κράματα Os-Ir-Ru παραμένουν αμετάβλητα μέσω των μεταλλουργικών εργασιών στην επεξεργασία χρυσού σε θερμοκρασίες γύρω στους 1100°C (συμπεριλαμβανομένων των συνήθων κραμάτων Au-Ag-Cu), καθώς είναι αδιάλυτα στον υγρό χρυσό [20] και έχουν σημεία τήξης, ανάλογα με τη χημική σύνθεση, μεταξύ 2334°C (καθαρό Ru) και 3033°C (καθαρό Os). Κατά την τήξη του χρυσού, λόγω του βαρυτικού διαχωρισμού των κραμάτων Os-Ir (υψηλή πυκνότητα), τα εγκλείσματα PGE βυθίζονται προς το κάτω μέρος του καλουπιού και έτσι, συγκεντρώνονται τοπικά στην επιφάνεια χρυσών αντικειμένων [21]. Έτσι, τα PGE, λόγω της ανθεκτικότητάς τους, παραμένουν αμετάβλητα ως συστατικά στα αρχαιολογικά αντικείμενα [18] και μπορούν να δώσουν

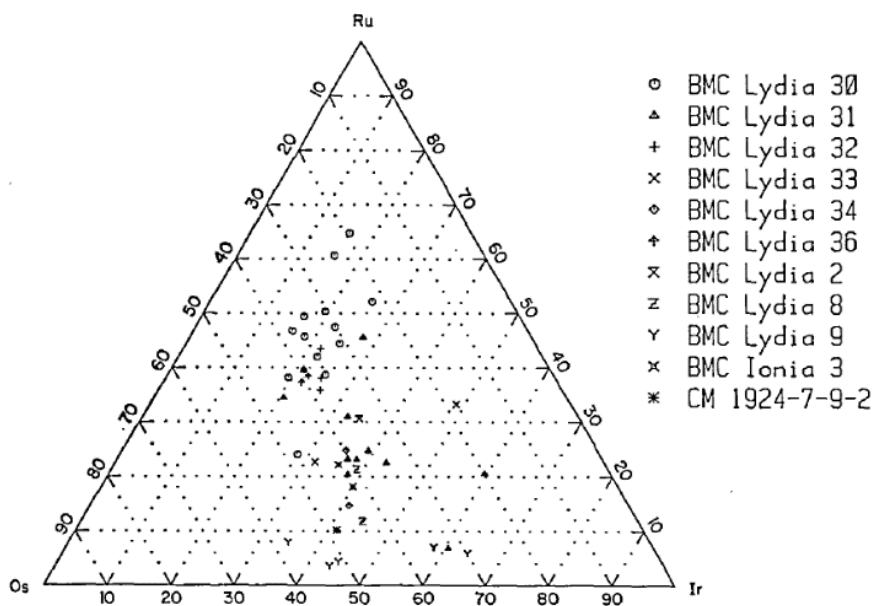
πολύτιμες πληροφορίες όσον αφορά την προέλευση του χρυσού και τις τεχνικές επεξεργασίας του κατά την αρχαιότητα [17].

Οι συνεχείς εξελίξεις στις αναλυτικές τεχνικές προσφέρουν όλο κι περισσότερες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά των εγκλεισμάτων, δηλαδή όσον αφορά τη μορφολογία τους και τη στοιχειακή τους σύνθεση. Οι διαστάσεις τους είναι συνήθως της τάξης των μικρομέτρων, αν και το μεγαλύτερο που έχει καταγραφεί είναι στα 3mm [21], και συνήθως, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον οπτικό προσδιορισμό τους είναι η ψηφιακή μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDX) (Εικόνα 2.6). Τα εγκλείσματα μπορούν να βρεθούν διάσπαρτα στην επιφάνεια ενός αντικειμένου, είτε μόνα τους, είτε μπορεί να σχηματίζουν γραμμικές διατάξεις, οι οποίες μπορεί να δημιουργούνται από τον θρυμματισμό ενός μεγάλου εγκλείσματος [22].

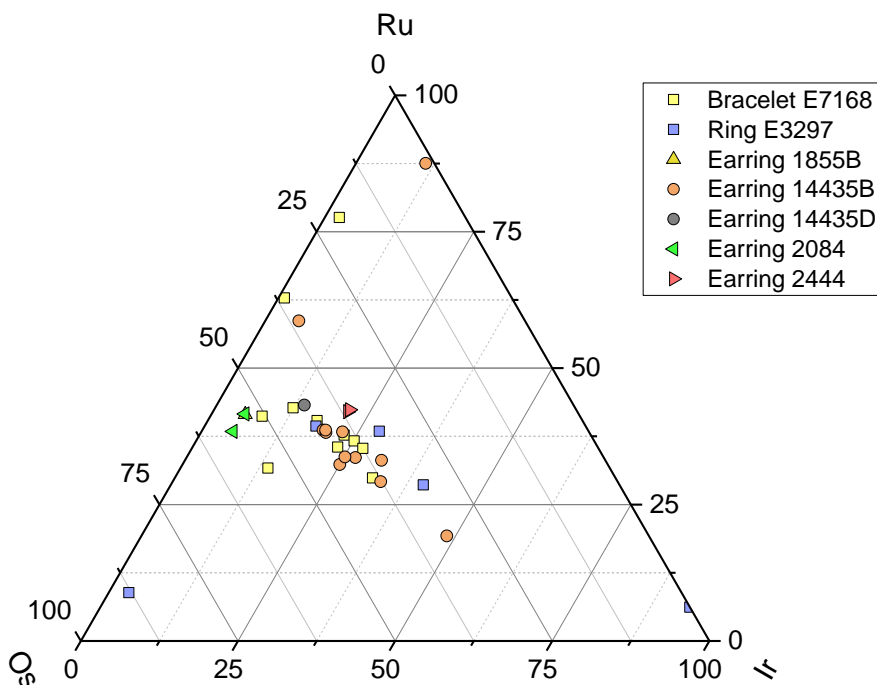


Εικόνα 2.6: α: Ψηφιακή μικροσκοπία εγκλεισμάτων πλατινοειδών στοιχείων (PGE) χρυσών αντικειμένων από τους Βασιλικούς Τάφους στην πόλη Ur. Αριστερά: κλίμακα 1000 µm. Δεξιά: κλίμακα 200 µm. β: Ηλεκτρονική μικροσκοπία εγκλεισμάτων πλατινοειδών στοιχείων (PGE) χρυσών αντικειμένων από τους Βασιλικούς Τάφους στην πόλη Ur. Αριστερά: κλίμακα 100 µm. Δεξιά: κλίμακα 20 µm. Μελέτη των Jansen *et al* [18].

Η ακριβής ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εγκλεισμάτων PGE βασίζεται στην εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών. Τόσο η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X [22, 23, 24], όσο και ιοντικές τεχνικές, όπως η τεχνική της εκπομπής ακτίνων X επαγόμενων από πρωτόνια (particle induced x-ray emission, PIXE) και η τεχνική της εκπομπής ακτίνων γ επαγόμενων από πρωτόνια (particle induced gamma-ray emission, PIGE) [25, 26] χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Τα εγκλείσματα PGE βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στο κράμα χρυσού και καταλαμβάνουν μόνο μερικά ppm της συνολικής του περιεκτικότητας [17]. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του κράματος του εγκλείσματος ποικίλουν, ακόμα και από ευρήματα τις ίδιες χρονολογικής περιόδου και της ίδιας τοποθεσίας. Ως παράδειγμα, αναφέρονται οι μελέτες των Meeks *et al.* [22] και Lemasson *et al.* [26]. Ο Meeks και οι συνεργάτες του εξέτασαν μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης συζευγμένης με μικροάναλυση ακτίνων X (SEM-EDX) κοσμήματα και νομίσματα κατασκευασμένα από χρυσό και ήλεκτρο από την ανατολική Μεσόγειο, ευρήματα που χρονολογούνται από το 3200 π.Χ. έως το 300 μ.Χ., Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι ακόμα και μεταξύ εγκλεισμάτων του ίδιου αντικειμένου υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση των στοιχειακών συγκεντρώσεων των πλατινοειδών στοιχείων, οπότε υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα και βάσιμες αμφιβολίες αν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την προέλευση του κράματος του χρυσού. Ο Lemasson και οι συνεργάτες του εξέτασαν μέσω της τεχνικής PIXE εννιά χρυσά κοσμήματα από την αρχαία Αίγυπτο, τα οποία χρονολογούνται περίπου από το 1550 π.Χ. έως το 1069 π.Χ. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.7 και στην Εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.7: Τριμερές διάγραμμα της περιεκτικότητας κατά βάρος των εγκλεισμάτων κράματος Os-Ir-Ru για χρυσά νομίσματα που μελετήθηκαν από τους Meeks *et al.* [22]



Εικόνα 2.8: Τριμερές διάγραμμα της περιεκτικότητας κατά βάρος των εγκλεισμάτων κράματος Os-Ir-Ru για χρυσά κοσμήματα που μελετήθηκαν από τους Lemasson *et al.* [26].

2.3 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Η τεχνική XRF, όπως έχει ήδη αναφερθεί, βασίζεται στον ιονισμό των ατόμων των στοιχείων του δείγματος και έπειτα στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η μέτρηση της ενέργειας αυτών των χαρακτηριστικών γραμμών επιτρέπει την ταυτοποίηση των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ είναι σε πρώτη προσέγγιση ανάλογη με τη συγκέντρωση των στοιχείων και συνεπώς, είναι δυνατή η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση.

Η αναλυτική εξέταση των αρχαίων υλικών είναι βασικό συστατικό της αρχαιολογικής έρευνας συστατικά και τεχνολογίες που συνήθιζαν να χρησιμοποιούνται στην αρχαιότητα ή ακόμη να αποκαλυφθούν πληροφορίες για τεχνολογικές ανταλλαγές και το εμπόριο [27].

Η προηγμένη απεικονιστική τεχνική MA-XRF (macro-XRF) είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος που προσφέρει χαρτογράφηση σε μακροσκοπική κλίμακα της χωρικής κατανομής των περιεχόμενων στοιχείων του αναλυόμενου αντικειμένου. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην οργανολογία των φορητών φασματομέτρων XRF επιτρέπουν πλέον την ανάλυση και τη στοιχειακή χαρτογράφηση μεγάλων ή και μικρότερων επιφανειών αντικειμένων

διαφορετικής μορφολογίας απευθείας στο πεδίο (in-situ), εκτός εργαστηρίου, όπως σε μουσεία και αρχαιολογικούς χώρους, χρησιμοποιώντας φορητούς σαρωτές XRF που επιτρέπουν. Έτσι, δεν απαιτείται η μεταφορά του αντικειμένου στο αναλυτικό εργαστήριο, γεγονός που έχει ιδιαίτερη σημασία όταν πρόκειται για αρχαιολογικά πολύτιμα αντικείμενα που σε πολλές περιπτώσεις δεν μπορούν να μετακινηθούν για λόγους πρακτικούς αλλά και για να μην διακινδυνευθεί είτε η ασφάλεια τους είτε η οποιαδήποτε φθορά λόγω μετακίνησης. Αυτή η μέθοδος φασματομετρίας είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην εξέταση χρυσών αντικειμένων, καθώς μπορεί να σαρωθεί όλη η επιφάνεια του αντικειμένου σε σχετικά μικρό χρόνο και να εντοπιστούν τα εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων, κάτι που δεν είναι εφικτό με τις μέχρι τώρα σημειακές μετρήσεις XRF. Ακόμη, οι μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Ένα επιπλέον πολύ σημαντικό όφελος αυτής της τεχνολογίας είναι ο χαρακτήρας του αποτελέσματος της ανάλυσης, που δεν αποτελείται μόνο από γραφήματα ή φάσματα. Οι εξαγόμενες στοιχειακές εικόνες μπορούν να ερμηνευτούν από αρχαιολόγους και συντηρητές και όχι μόνο από εξειδικευμένους επιστήμονες, καθώς μπορούν να οπτικοποιηθούν και να μελετήσουν την στοιχειακή σύνθεση των αντικειμένων με έναν πλήρως μη επεμβατικό τρόπο.

2.3.1 Το φασματόμετρο LANDIS-X

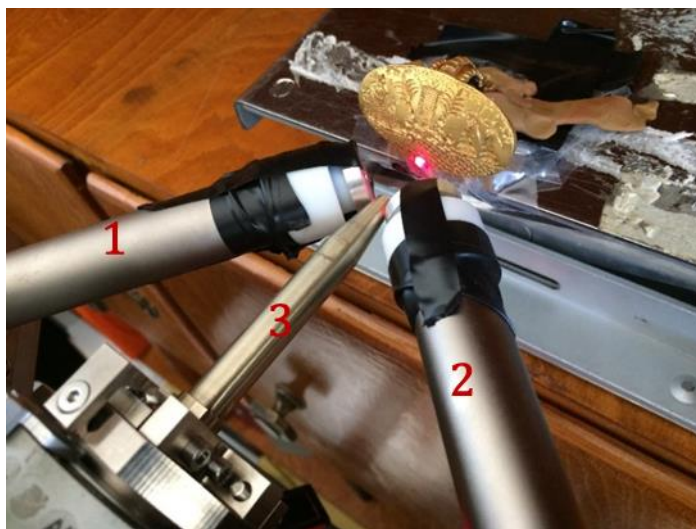
Η φασματομετρία μακροσκοπικού φθορισμού ακτίνων-X (MA-XRF) πραγματοποιήθηκε μέσω του φασματόμετρου LANDIS-X του εργαστηρίου LANDIS του INFN-LNS στην Catania της Ιταλίας (Εικόνα 2.9). Η δέσμη ακτίνων-X παράγεται από πηγή με λυχνία Rh, μέγιστης ισχύος 30W. Μέσω ενός πολυτριχοειδούς φακού η διεγείρουσα δέσμη ακτίνων X εστιάζεται σε μια απόσταση 15mm σε ένα μέγεθος δέσμης περίπου 50 μ m (για την ενέργεια της Au-La). Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X ανιχνεύονται από δύο συμμετρικούς, στο οριζόντιο επίπεδο, ανιχνευτές πυριτίου ολίσθησης (SDD) επιφάνειας 50mm² και ενεργειακής διακριτικής ικανότητας 133 eV στα 5.9 keV (Εικόνα 2.10). Η συλλογή των φασμάτων γίνεται με τεχνολογία πραγματικού χρόνου (time-list event mode, TLIST) μέσω δύο ψηφιακών επεξεργαστών ακτίνων-X (DXPs) με χρονική διακριτική ικανότητα τα 40 ns. Οι ανιχνευτές τοποθετούνται σε μια πλατφόρμα 3 αξόνων, η οποία επιτρέπει την ευθυγράμμιση του ανιχνευτή με την πρωτεύουσα δέσμη, επιτρέποντας, έτσι, ακόμα και σε δείγματα με ανομοιόμορφη επιφάνεια, να επιτυγχάνεται η σωστή και κατάλληλη γεωμετρία για τη μέτρηση. Η πηγή ακτίνων X και οι ανιχνευτές λειτουργούν με γεωμετρία 45-90-45 και έτσι παρέχεται η δυνατότητα μορφολογικής εξέτασης του δείγματος σε μικροκλίμακα [28].

Για την τοποθέτηση της επιφάνειας του δείγματος στο εστιακό σημείο του πολυτριχοειδούς φακού, χρησιμοποιείται οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο διαθέτει διακριτική ικανότητα στον κάθετο άξονα (ως προς το επίπεδο του δείγματος – depth of view resolution) 19 μ m και στον οριζόντιο άξονα (lateral resolution) 2,5 μ m. Η κεφαλή του φασματόμετρου μπορεί να κινηθεί σε τριαξονικό σύστημα συντεταγμένων, σε ένα εύρος

110×70×20 cm³. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η συνεχής σάρωση μπορεί να γίνει είτε κατά την x ή την y-διεύθυνση, με σταθερή ταχύτητα μέχρι 100 mm/sec. Μόλις επιλεγθεί ο οριζόντιος (ή ο κάθετος) άξονας, η σάρωση κατά τον δεύτερο άξονα γίνεται με βηματικό τρόπο. Επίσης, ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του φασματόμετρου LANDIS-X είναι πως μπορεί να συνδυάσει περιστροφική σάρωση με συνεχή τρόπο, προσφέροντας έτσι στοιχειακούς χάρτες 360°. Η περιστροφική σάρωση μπορεί γίνει, είτε με συνεχή τρόπο, με



Εικόνα 2.9: Το φασματόμετρο LANDIS-X του εργαστηρίου LANDIS του INFN-LNS (Catania).



Εικόνα 2.10: Οι δύο SD ανιχνευτές (1, 2) και η κεφαλή (3) του φασματόμετρου LANDIS-X του εργαστηρίου LANDIS του INFN-LNS (Catania) [29].

μέγιστη γωνιακή ταχύτητα τις 50°/sec, είτε με βηματικό. Η απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος (άξονας z) προσδιορίζεται με βαθμονομημένο αισθητήρα ανακλώμενης δέσμης laser που διατηρεί κατά τη διάρκεια της μέτρησης σταθερή την απόσταση του δείγματος από την κεφαλή του φασματόμετρου. Για τον προσδιορισμό της ακριβούς θέσης της κεφαλής, υπάρχουν αισθητήρες ενσωματωμένοι σε κάθε άξονα και έτσι, αν η μέτρηση διακοπεί για οποιονδήποτε λόγο, μπορεί να ξαναρχίσει σε επόμενο χρόνο, καθώς είναι γνωστή η απόλυτη θέση της κεφαλής στις συντεταγμένες XYZ.

Η διαδικασία για τη λήψη ενός χάρτη στοιχειακής κατανομής μέσω της τεχνικής απεικόνισης MA-XRF ξεκινά με τη συλλογή ενός φάσματος για κάθε σημείο σάρωσης της επιφάνειας του προς ανάλυση δείγματος (π.χ. ένα φάσμα για κάθε εικονοστοιχείο (pixel)). Κάθε pixel ενός χάρτη αντιπροσωπεύει μία ακριβή μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας που ανιχνεύτηκε από την αντίστοιχη περιοχή του δείγματος σε μία συγκεκριμένη ενέργεια [30]. Έτσι, τα συλλεχθέντα φάσματα θα προέρχονται από αυτό που ονομάζουμε υπερφασματικό «κύβο», του οποίου οι δύο διαστάσεις παριστάνουν τις χωρικές θέσεις και η τρίτη τη φασματική περιοχή. Τα δεδομένα της μέτρησης σχετικά με τη θέση και το ενεργειακό φάσμα που έχει καταγραφεί είναι αυτά που βοηθούν στο ανακατασκευαστεί ο χάρτης της χωρικής κατανομής των ανιχνευόμενων στοιχείων. [31].

Η κεντρική μονάδα (central unit, CU) και το γραφικό περιβάλλον χρήστη (graphical user interface, GUI) έχει αναπτυχθεί με εξειδικευμένο τρόπο ώστε να προσφέρει ευχρηστία, να βελτιστοποιεί την συγκεκριμένη διαδικασία μέτρησης και να επιτρέπει τον έλεγχο των παραμέτρων όλων των αισθητήρων του φασματόμετρου LANDIS-X σε πραγματικό χρόνο. Όλοι οι αισθητήρες που είναι εγκατεστημένοι στο φασματόμετρο MA-XRF ελέγχονται από το λογισμικό της κεντρικής μονάδας που μπορεί να προσφέρει στοιχειακούς χάρτες απεικόνισης σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Το μέγεθος των pixel των απεικονιστικών χαρτών επιλέγεται αρχικά από τον χρήστη. Όμως, υπάρχει η δυνατότητα επαναπροσδιορισμού του μεγέθους τους σε περίπτωση που οι παραγόμενοι στοιχειακοί χάρτες δεν έχουν ικανοποιητική στατιστική γεγονότων. Η χωρική διακριτική ικανότητα με την οποία δημιουργούνται οι στοιχειακές χάρτες εξαρτάται από το μέγεθος της διεγείρουσας δέσμης και το βήμα με το οποίο πραγματοποιείται η σάρωση [28].

2.3.2 Εργαλεία για την ανάλυση δεδομένων

Η ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν κατά τις μετρήσεις των δειγμάτων έγινε μέσω διαφόρων προγραμματιστικών εργαλείων. Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα PyMca 5.5.4 [32] και τα εργαλεία ROI imaging και RGB Correlator, του ίδιου προγράμματος. Η στοιχειακή καταμέτρηση των γεγονότων που καταγράφονται σε κάθε pixel έγινε μέσω του προγράμματος ImageJ. Για την απεικόνιση φασμάτων και διαγραμμάτων έγινε χρήση του προγράμματος OriginPro 2016.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ I - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ MACRO-XRF ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ

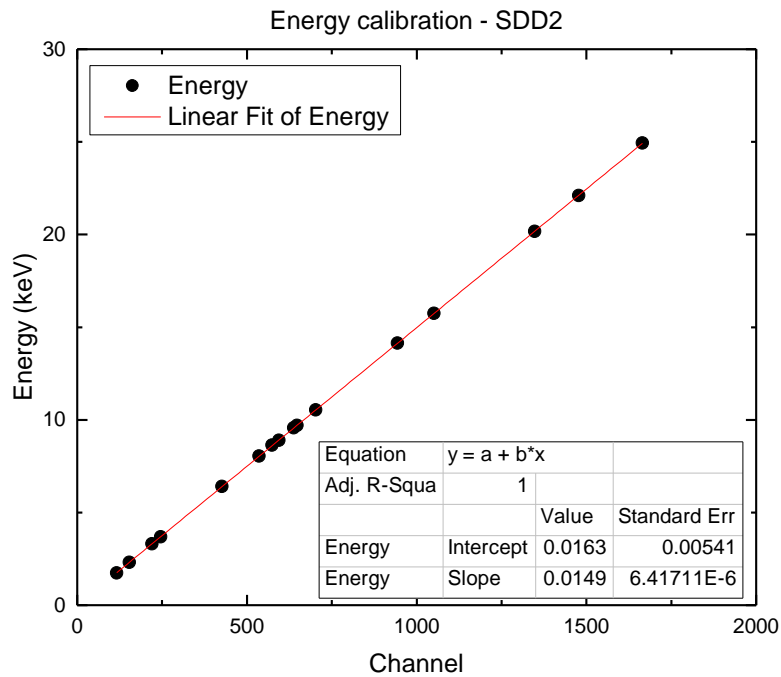
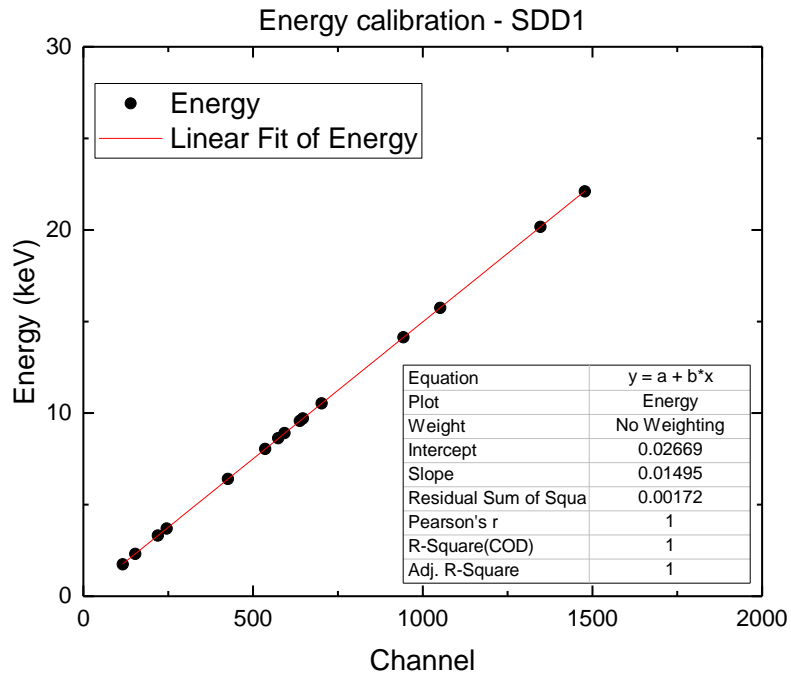
Ο χαρακτηρισμός του φασματομέτρου περιλαμβάνει την ενεργειακή βαθμονόμηση του πολυκαναλικού αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των δεδομένων που λήφθηκαν από τον ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς, τον προσδιορισμό της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή και την αξιολόγηση της ακρίβειας στην ποσοτική ανάλυση των στοιχείων ενδιαφέροντος στο κράμα χρυσού.

Ο χαρακτηρισμός του φασματομέτρου όσον αφορά στα ηλεκτρονικά του συστήματος και τους ανιχνευτές, είναι το πρώτο βήμα για την επεξεργασία και την ανάλυση των φασμάτων. Για τις δύο αυτές διαδικασίες χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα που λήφθηκαν από τη μέτρηση διαφορετικών πρότυπων υλικών. Οι μετρήσεις έγιναν σε δύο συνθήκες:

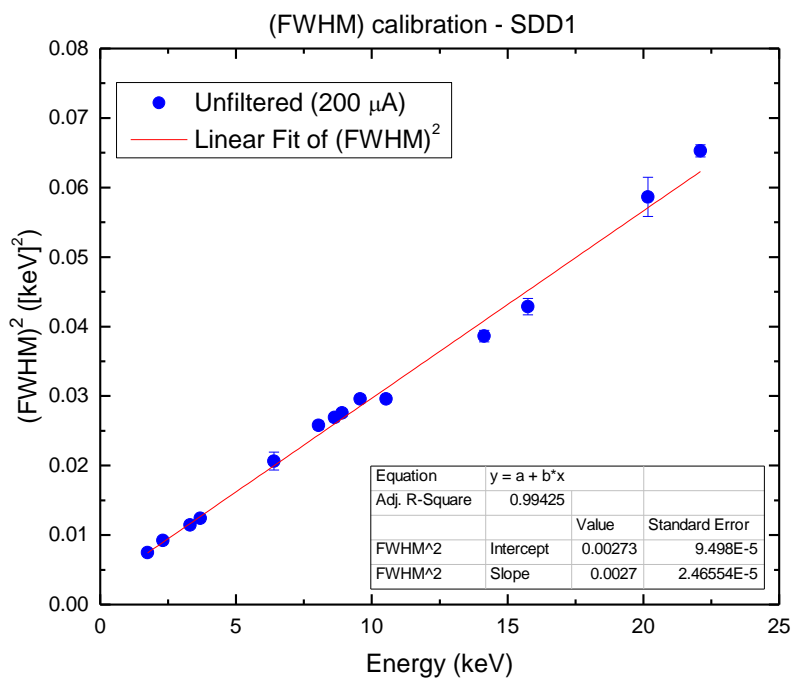
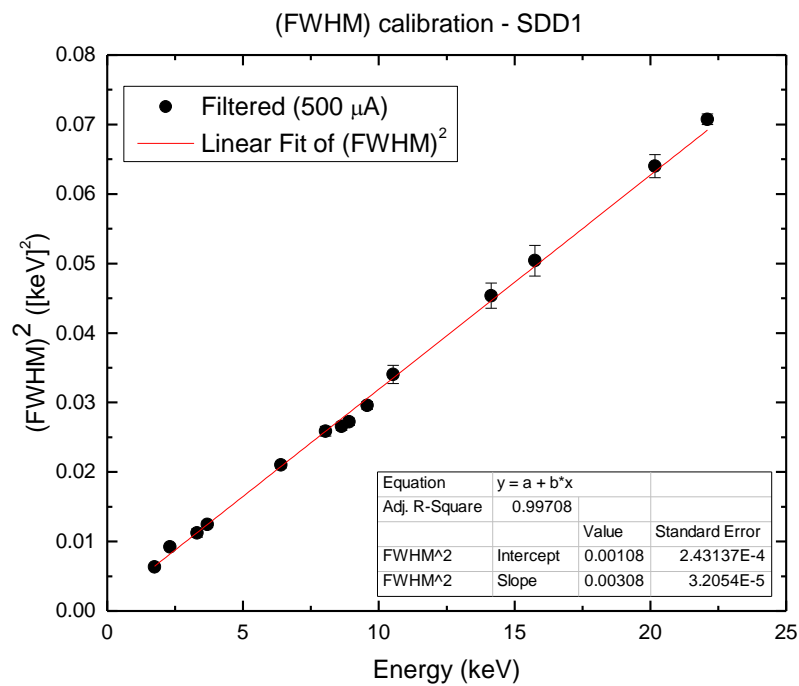
- Τάση 40 kV, ρεύμα 500 μ A, με φίλτρο Ni-Fe-Ti συνολικού πάχους 55 μ m
- Τάση 40 kV, ρεύμα 200 μ A, χωρίς φίλτρο

Για την ενεργειακή βαθμονόμηση του πολυκαναλικού αναλυτή, οι παράμετροι που πρέπει να υπολογιστούν είναι η ενίσχυση (gain) και το «μηδέν» (zero) του φασματομέτρου. Για να γίνει αυτό, καταγράφεται το κανάλι στο οποίο εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή κάθε στοιχείου στο φάσμα και χρησιμοποιώντας το λογισμικό OriginPro, απεικονίζονται τα κανάλια και οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές ακτίνες-X και συσχετίζονται χρησιμοποιώντας μια γραμμική προσαρμογή (Εικόνα 3.1). Έτσι, προκύπτουν η κλίση b (slope ή αλλιώς – στην συγκεκριμένη περίπτωση - spectrometer gain) και η σταθερά a (intercept ή αλλιώς – στην συγκεκριμένη περίπτωση - spectrometer zero), ποσότητες που σχετίζονται με την απόκριση του φασματομέτρου. Για την εξαγωγή αυτών των παραμέτρων, τα φάσματα των δύο συνθηκών αναλύθηκαν συνδυαστικά.

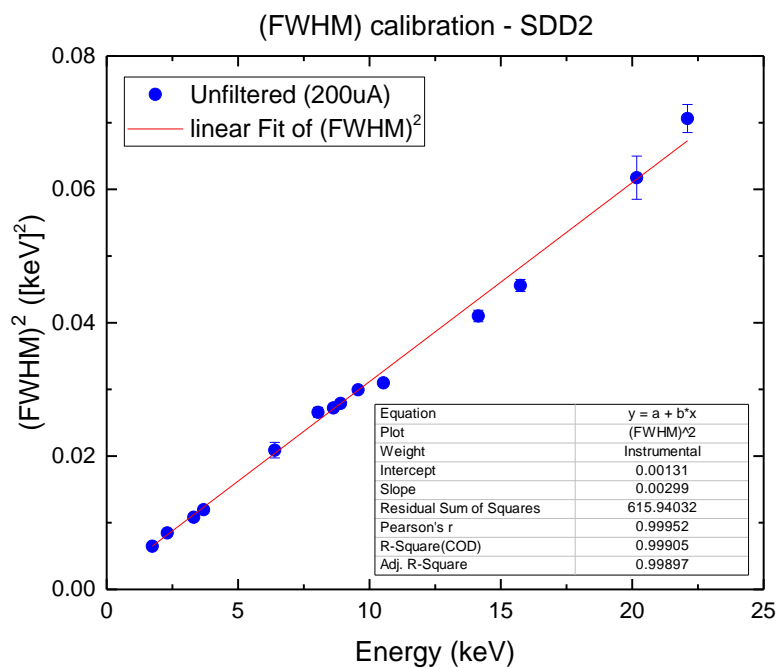
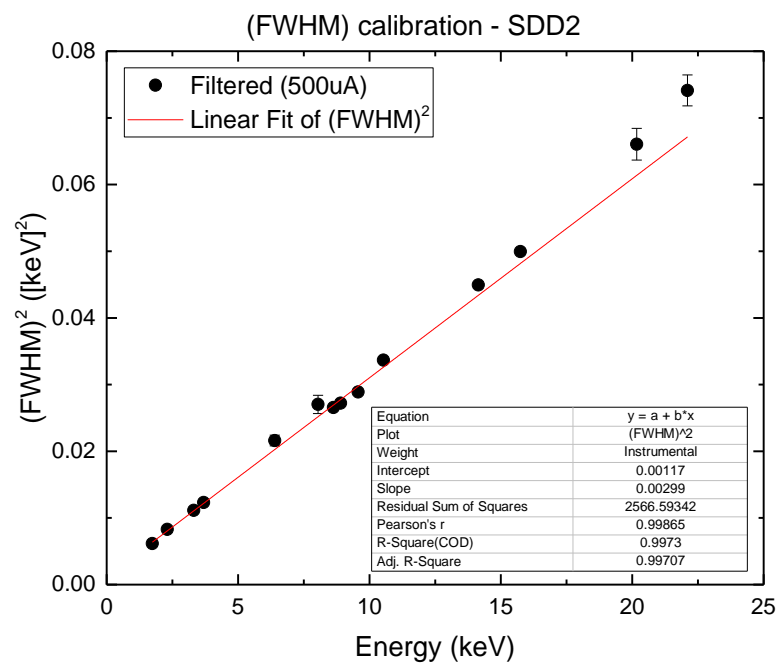
Για τον χαρακτηρισμό του ανιχνευτή, οι παράμετροι που πρέπει να καθοριστούν είναι ο θόρυβος (Γ_{noise}^2) που συνεισφέρουν οι ηλεκτρονικές διατάξεις και ο Fano factor (F), ποσότητες που αναφέρονται στην εξίσωση (1.6). Για αυτό το λόγο, καταγράφεται το ενεργειακό εύρος (πλάτος) στο μισό του μέγιστου ύψους της χαρακτηριστικής κορυφής (FWHM) κάθε στοιχείου στο φάσμα και συσχετίζεται με την αντίστοιχη χαρακτηριστική ενέργεια. Έτσι, μέσω γραμμικής προσαρμογής, προσδιορίζεται η κλίση b (slope – Fano factor = slope/(2.355)² ϵ) και η σταθερά a (intercept – detector noise = $\sqrt{\text{intercept}}$). Για τον ανιχνευτή 1 (Εικόνα 3.2), παρατηρούνται μη αμελητέες διαφορές στις τιμές των παραμέτρων που υπολογίζονται, καθώς παρατηρείται μία διαφορά ~13% στις τιμές του (FWHM)² για ενέργειες πάνω από 10 keV (Εικόνα 3.4), και για αυτό το λόγο, υπάρχει διαχωρισμός των τιμών για τις δύο συνθήκες. Αντίθετα, για τον ανιχνευτή 2 (Εικόνα 3.3), λόγω του ότι οι τιμές του (FWHM)² διαφέρουν ~8% για τις δύο συνθήκες, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις με και χωρίς φίλτρο (Εικόνα 3.4). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.1. Στην παρούσα εργασία, αναλύονται τα δεδομένα από τον ανιχνευτή 1.



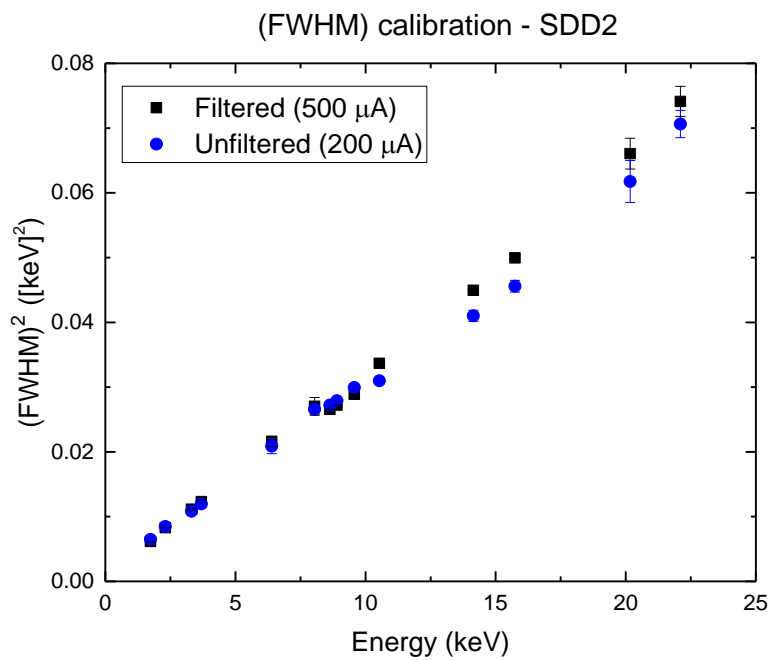
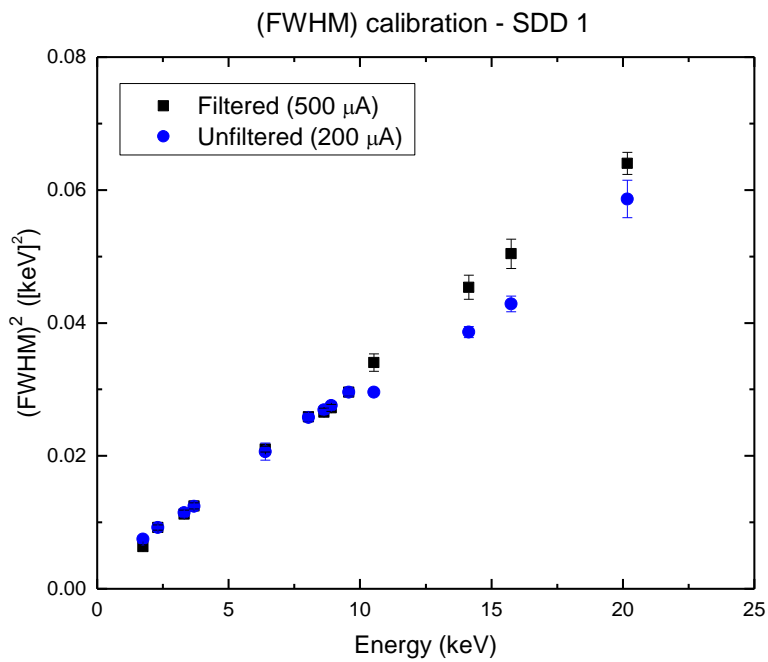
Εικόνα 3.1: Γραφική παράσταση ενεργειακής βαθμονόμησης των δύο ανιχνευτών.



Εικόνα 3.2: Γραφική παράσταση της συσχέτισης του $(\text{FWHM})^2$ με την ενέργεια για τον ανιχνευτή 1 στις δύο συνθήκες μέτρησης: με φίλτρο (πάνω) και χωρίς φίλτρο (κάτω).



Εικόνα 3.3: Γραφική παράσταση της συσχέτισης του $(FWHM)^2$ με την ενέργεια για τον ανιχνευτή 2 στις δύο συνθήκες μέτρησης: με φίλτρο (πάνω) και χωρίς φίλτρο (κάτω).



Εικόνα 3.4: Σύγκριση της συσχέτισης $(FWHM)^2$ με την ενέργεια, για τις δύο συνθήκες και για τους δύο ανιχνευτές.

Πίνακας 3.1: Παράμετροι βαθμονόμησης πολυκαναλικού αναλυτή και ανιχνευτών

	SDD 1		SDD 2
	Filtered	Unfiltered	Filtered/ Unfiltered
Spectrometer gain (eV/ch)	14.95 ± 0.01		14.96 ± 0.06
Spectrometer zero (eV)	26.7 ± 5.7		16.3 ± 5.4
Detector noise (eV)	32.9 ± 3.7	52.3 ± 0.9	36.1 ± 2.1
Fano factor	0.152 ± 0.016	0.133 ± 0.001	0.147 ± 0.002

3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ PYMCA ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας του φασματομέτρου και του προγράμματος ποσοτικής ανάλυσης, PyMca, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα κράματα χρυσού (της εταιρείας Fischer-Helmut [12]), των οποίων η σύσταση είναι παρόμοια με εκείνη των αρχαίων κραμάτων.

Για τη λήψη των φασμάτων έγινε επιφανειακή σάρωση με βηματικό τρόπο μιας επιφάνειας διαστάσεων 1×1mm με συνολικό χρόνο μέτρησης τα 200s και στις δύο συνθήκες μέτρησης.

Το πρώτο στάδιο της ανάλυσης ενός φάσματος μέσω του προγράμματος PyMca είναι η δημιουργία του κατάλληλου αρχείου παραμέτρων (configuration file). Σε αυτό το αρχείο, προσδιορίζονται τα εξής:

- Οι παράμετροι για το υπόβαθρο και η συνάρτηση προσαρμογής των κορυφών
- Η ενεργειακή κατανομή της λυχνίας ακτίνων-X
- Οι παράμετροι ενεργειακής βαθμονόμηση των ανιχνευτών και των ηλεκτρονικών
- Ο περιοδικός πίνακας με τις αντίστοιχες μεταβάσεις
- Οι παράμετροι που επηρεάζουν την εξασθένιση της δέσμης και η σύνθεση του υλικού της μήτρας
- Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δέσμης
- Οι παράμετροι για την ποσοτική ανάλυση, όπως είναι η ροή των φωτονίων και ο χρόνος μέτρησης

Στην παρούσα ανάλυση, για την προσομοίωση των χαρακτηριστικών κορυφών χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση Pseudo-Voigt, η οποία είναι ένας γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων Gaussian και Lorentzian, καθώς παρείχε πιο σωστή προσαρμογή των κορυφών. Για την ανάλυση των L κορυφών των στοιχείων ενδιαφέροντος, επιλέχθηκαν ξεχωριστά οι μεταβάσεις L1, L2, L3, καθώς με αυτόν τον τρόπο είναι πιο άρτιος ο υπολογισμός των σχετικών εντάσεων. Στην περίπτωση του Ag, επιλέχθηκε, η «οικογένεια» L, καθώς παρείχε καλύτερη προσαρμογή στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές.

Για την ορθή εκτέλεση της ποσοτικής ανάλυσης, επιβάλλεται ο προσδιορισμός πειραματικών παραγόντων που επηρεάζουν την εκτιμώμενη συγκέντρωση, όπως είναι η ροή φωτονίων (flux) (Πίνακας 3.2). Ξεκινώντας από μία αυθαίρετη τιμή για τη ένταση της διεγείρουσας δέσμης, μέσω επαναληπτικών προσαρμογών, προσδιορίζεται εκείνη η ένταση που έχει ως αποτέλεσμα η μετρούμενη συγκέντρωση του κύριου στοιχείου του κράματος, του Au, να ταυτίζεται με τις πιστοποιημένες τιμές.

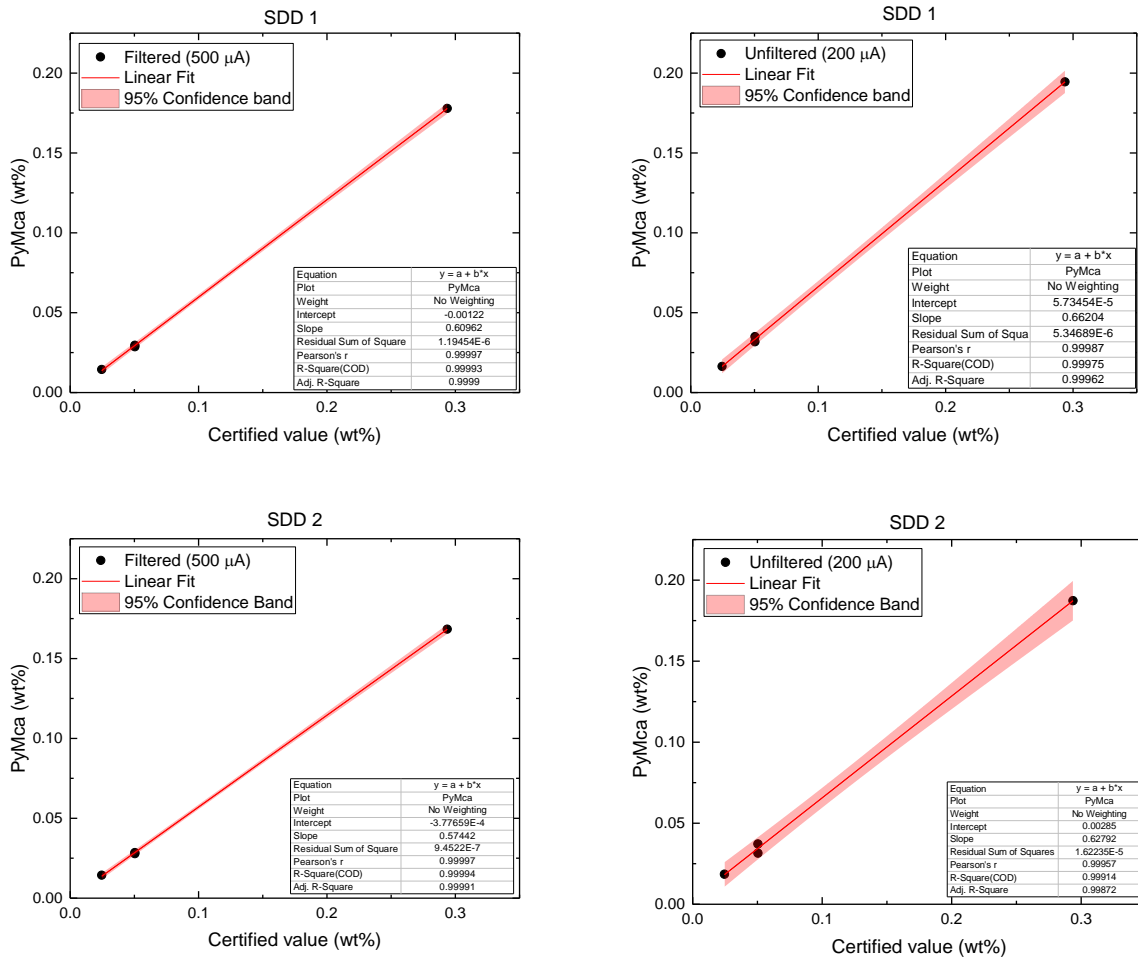
Πίνακας 3.2: Μετρούμενη ροή φωτονίων για κάθε δείγμα πρότυπου κράματος χρυσού για τους δύο ανιχνευτές και για τις δύο συνθήκες μέτρησης.

	Filtered (500 μ A)		Unfiltered (200 μ A)	
	SDD 1	SDD 2	SDD 1	SDD 2
Αρχική ροή	9.32×10^8		1.47×10^8	
ABKMF	9.34×10^8	9.34×10^8	1.47×10^8	1.46×10^8
ABLLI	9.15×10^8	9.23×10^8	1.46×10^8	1.48×10^8
ABSBL	8.74×10^8	9.24×10^8	1.58×10^8	1.64×10^8
ABQAQ	9.07×10^8	8.82×10^8	1.57×10^8	1.52×10^8
Μέση τιμή	$9.07 \times 10^8 \pm 3\%$	$9.16 \times 10^8 \pm 3\%$	$1.52 \times 10^8 \pm 4\%$	$1.53 \times 10^8 \pm 5\%$

Επίσης, για τη συγκεκριμένη ροή, παρατηρείται μία συνέπεια όσον αφορά στη μετρούμενη συγκέντρωση του Cu, η οποία παρουσιάζει μέγιστη απόκλιση από τη πιστοποιημένη τιμή 2% για τις μετρήσεις με φίλτρο και για τους δύο ανιχνευτές. Όμως, όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 1.2.1.2, λόγω της μειωμένης διαπερατότητας του πολυτριχοειδούς φακού στις υψηλές ενέργειες, παρουσιάζεται μια συστηματική απόκλιση στην ποσοτική εκτίμηση της χαρακτηριστικής κορυφής Ag-K α . Για αυτό το λόγο, υπολογίζεται ο λόγος της μετρούμενης συγκέντρωσης προς την τυπική συγκέντρωση αναφοράς για τον Ag, μέσω γραμμικής προσαρμογής (Εικόνα 3.5). Τα αποτελέσματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.3):

Πίνακας 3.3: Διορθωτικός παράγοντας για την συγκέντρωση του Ag

	SDD 1	SDD 2
Filtered	0.610 ± 0.003	0.574 ± 0.003
Unfiltered	0.662 ± 0.007	0.628 ± 0.013

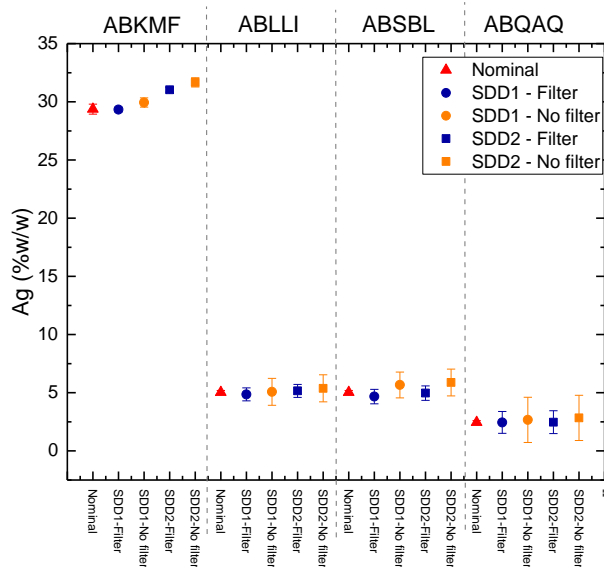


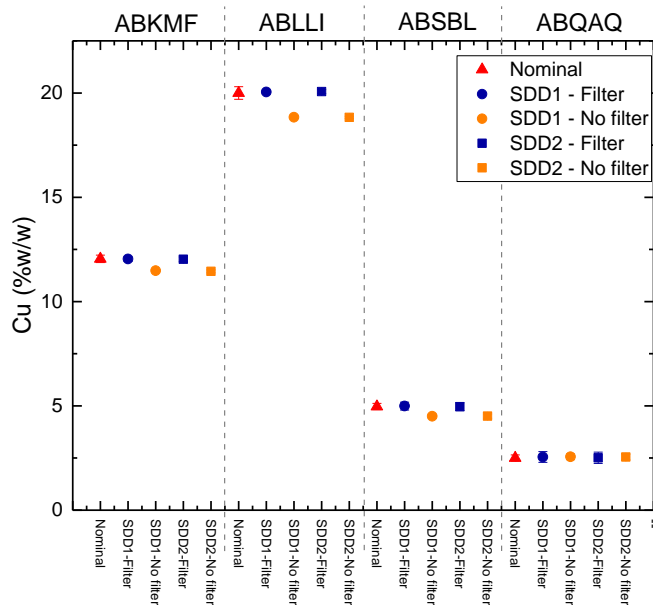
Εικόνα 3.5: Συντελεστές διόρθωσης για την συγκέντρωση του Ag για τους δύο ανιχνευτές, για τις δύο συνθήκες μέτρησης.

Η απόκλιση που παρουσιάζουν οι τιμές του διορθωτικού παράγοντα μεταξύ των δύο ανιχνευτών κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο ~3%, το οποίο είναι εντός των αποδεκτών ορίων. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις, αφού έχει ληφθεί υπόψη η διόρθωση στην συγκέντρωση του Ag, για τα πρότυπα κράματα χρυσού για τους δύο ανιχνευτές, στις δύο συνθήκες μέτρησης, ενώ στα διαγράμματα της Εικόνα 3.6 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για την κατά βάρος συγκέντρωση του Ag και του Cu.

Πίνακας 3.4: Κανονικοποιημένες μετρούμενες συγκεντρώσεις για τα πρότυπα κράματα χρυσού για τους δύο ανιχνευτές, στις δύο συνθήκες μέτρησης.

		Μετρούμενες συγκεντρώσεις (%w/w)			
	Δείγμα Στοιχείο	ABKMF	ABLLI	ABSBL	ABQAQ
nominal	Au	58.58 ± 0.9	75.96 ± 1.1	89.99 ± 1.4	95.04 ± 1.4
	Ag	29.4 ± 0.4	5.04 ± 0.15	5.04 ± 0.15	2.46 ± 0.15
	Cu	12.1 ± 0.2	20.0 ± 0.3	4.97 ± 0.15	2.5 ± 0.15
SDD1 Filtered	Au	58.58 ± 0.06	75.96 ± 0.06	89.99 ± 0.05	95.04 ± 0.05
	Ag	29.3 ± 0.2	4.86 ± 0.56	4.67 ± 0.62	2.45 ± 0.94
	Cu	12.0 ± 0.1	20.1 ± 0.1	4.99 ± 0.19	2.55 ± 0.26
SDD1 Unfiltered	Au	58.58 ± 0.06	74.96 ± 0.05	89.99 ± 0.05	95.04 ± 0.05
	Ag	30.0 ± 0.4	5.1 ± 1.2	5.7 ± 1.1	2.7 ± 2.0
	Cu	11.5 ± 0.1	18.8 ± 0.1	4.50 ± 0.10	2.56 ± 0.14
SDD2 Filtered	Au	58.6 ± 0.9	74.96 ± 0.06	90.0 ± 1.4	95.04 ± 0.05
	Ag	29.4 ± 0.4	5.16 ± 0.56	4.97 ± 0.62	2.47 ± 0.98
	Cu	12.1 ± 0.2	20.1 ± 0.09	4.96 ± 0.19	2.51 ± 0.27
SDD2 Unfiltered	Au	58.58 ± 0.06	74.96 ± 0.05	89.99 ± 0.05	95.04 ± 0.05
	Ag	31.7 ± 0.4	5.4 ± 1.7	5.9 ± 1.2	2.8 ± 2.0
	Cu	11.5 ± 0.1	18.8 ± 0.1	4.51 ± 0.10	2.55 ± 0.14





Εικόνα 3.6: Σύγκριση των κανονικοποιημένων κατά βάρος συγκεντρώσεων του Ag και του Cu για τα πρότυπα κράματα χρυσού, όπως έχουν εξαχθεί από τα φάσματα για τους δύο ανιχνευτές, στις δύο συνθήκες μέτρησης.

3.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΑΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ MA-XRF

Η χαρτογράφηση των δακτυλιδιών πραγματοποιήθηκε σε δύο συνθήκες:

- Τάση 40 kV, ρεύμα 500 μ A, με φίλτρο Ni-Fe-Ti συνολικού πάχους 55 μ m
- Τάση 40 kV, ρεύμα 200 μ A, χωρίς φίλτρο

Το πρώτο στάδιο χαρτογράφησης των δακτυλιδιών περιλαμβάνει τη πλήρη σάρωση της επιφάνειας της σφενδόνης και του κρίκου, χωρίς τη χρήση φίλτρου, με σχετικά μικρό χρόνο λήψης κάθε φάσματος (της τάξης των μερικών δεκάδων ms). Λόγω της καμπυλότητας και της κατά προσέγγιση κυλινδρικής συμμετρίας των επιφανειών των δακτυλιδιών, επιλέχθηκε η περιστροφική σάρωση γύρω από τον άξονα συμμετρίας, ώστε να διαγράφει σε κάθε περίπτωση μία ζώνη συγκεκριμένου γωνιακού εύρους, σε συνδυασμό με κάθετη βηματική μετατόπιση. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται επιλεκτικές μετρήσεις, επικεντρωμένες στις περιοχές των εγκλεισμάτων, με και χωρίς τη χρήση φίλτρου με μεγαλύτερο χρόνο λήψης φάσματος, ώστε να έχουμε ικανοποιητική στατιστική στις ανιχνευόμενες ακτίνες X.

Το προεπιλεγμένο μέγεθος των pixels καθορίζεται από το βήμα των σαρώσεων. Στον περιστροφικό άξονα, το βήμα 0.25° αντιστοιχεί σε διάσταση pixel περίπου 60 μ m, ενώ στην κάθετη διεύθυνση το βήμα είναι 50 μ m.

Οι παράμετροι των σαρώσεων των τεσσάρων δακτυλιδιών παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.5).

Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των σαρώσεων μέσω MA-XRF και για τα τέσσερα αντικείμενα. Οι παράμετροι θ , γ περιγράφουν την περιστροφική και κάθετη κίνηση, αντιστοίχως, ενώ τα πλάγια γράμματα περιγράφουν την κατεύθυνση συνεχούς κίνησης.

#	Περιγραφή	Φίλτρο	θ		γ		Χρόνος (ms)/βήμα	Γωνιακή ταχύτητα	Συνολική επιφάνεια	Συνολικός χρόνος (min)
			Σημεία	Βήμα	Σημεία	Βήμα (μm)				
1.1	Σφενδόνη - Πλήρης	Χ	400	0.25°	582	50	30	8.3°/s	100°×29.1mm	116.4
1.2	Κρίκος - Πλήρης	Χ	1080	0.25°	120	50	20	12.5°/s	270°×6mm	64.8
1.3	Έγκλεισμα Pb	✓	160	0.25°	12	50	500	0.5°/s	40°×0.6mm	32
2.1 ¹	Σφενδόνη - Πλήρης	✓	430	100	350	100	50	2 mm/s	43×35 mm ²	125.4
2.2	Κρίκος - Πλήρης	Χ	476	0.5°	150	100	50	10°/s	238°×15mm	59.5
2.3	Σφενδόνη - Πλήρης	Χ	432	0.25°	460	100	40	6.25°/s	108°×46mm	132.5
3.1	Σφενδόνη - Πλήρης	Χ	438	0.25°	426	50	25	10°/s	109.5°×21.3mm	78
3.2	Κρίκος - Πλήρης	Χ	1230	0.25°	180	50	40	6.25°/s	307.5°×9mm	147.6
3.3	Σφενδόνη - PGE R3B1	✓	213	0.25°	8	50	500	0.5°/s	52.25°×0.4mm	14.2
3.4	Σφενδόνη - PGE R3B1	Χ	213	0.25°	8	50	500	0.5°/s	52.25°×0.4mm	14.2
3.5	Κρίκος - PGE R3H1 έως R3H7	✓	208	0.25°	20	50	500	0.5°/s	52°×1mm	34.7
3.6	Κρίκος - PGE R3H1 έως R3H7	Χ	208	0.25°	20	50	500	0.5°/s	52°×1mm	34.7
3.7	Κρίκος - PGE R3H5 έως R3H7	✓	50	0.25°	16	50	3000	0.08°/s	12°×0.8mm	40
4.1	Σφενδόνη - Πλήρης	Χ	480	0.25°	508	50	30	8.3°/s	120°×25.4mm	120
4.2	Σφενδόνη και κρίκος - Πλήρης	Χ	1500	0.25°	130	50	50	5°/s	375°×6.5mm	162

¹ Σε αυτή τη σάρωση πραγματοποιήθηκε συνεχής κίνηση στον οριζόντιο άξονα.

4.3	Σφενδόνη - PGE R4B1	χ	33	0.25°	10	50	500	0.5°/s	8°×0.5mm	2.7
4.4	Σφενδόνη - PGE R4B1	✓	33	0.25°	10	50	500	0.5°/s	8°×0.5mm	2.7
4.5	Σφενδόνη - PGE R4B1	✓	33	0.25°	10	50	3000	0.08°/s	8°×0.5mm	16

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ II - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τον Ιούλιο του 2017, υπό τη στέγη του αρχαιολογικού μουσείου της Χώρας, στην Πύλο της Μεσσηνίας, πραγματοποιήθηκαν in-situ αναλυτικές μετρήσεις MA-XRF, για την εξέταση των δακτυλιδιών. Στόχος αυτής της μελέτης ήταν να αξιοποιηθούν για πρώτη φορά οι αναλυτικές ικανότητες της μεθόδου MA-XRF, ώστε να αναδειχθούν περισσότερες πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής και την προέλευση του Μυκηναϊκού χρυσού, ιδιαιτέρως σε χρυσά αντικείμενα με ιδιαίτερη σύνθετη κατασκευή. Για αυτό το σκοπό, χρησιμοποιήθηκε το νέο φασματόμετρο LANDIS-X. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα πλεονεκτήματα του LANDIS-X είναι πως μπορεί να συνδυάσει περιστροφική σάρωση με συνεχή τρόπο. Έτσι, παρέχονται χάρτες δύο διαστάσεων που απεικονίζουν όλη τη μορφολογία των δακτυλιδιών από οπτική γωνία 360°.

Για τη χαρτογράφηση μέσω MA-XRF των τεσσάρων χρυσών δακτυλιδιών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο εστιακό σημείο του πολυτριχοειδούς φακού, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη χωρική διακριτική ικανότητα (~50μm στην ενέργεια της Au-La) και σε σταθερή απόσταση από την κεφαλή του φασματόμετρου (~14.3 ± 0.1 mm). Μέσω των μετρήσεων, αποκτήθηκαν εν γένει υψηλής διακριτικής ικανότητας χάρτες για περισσότερο από τη μισή επιφάνεια των δακτυλιδιών, συμπεριλαμβάνοντας την εξωτερική πλευρά της σφενδόνης και του κρίκου. Με αυτόν τον τρόπο έγινε εφικτό να ανιχνευθούν και να ταυτοποιηθούν αρκετά εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεδομένου τα δακτυλίδια δεν διαθέτουν απόλυτη συμμετρία γύρω από τον άξονα περιστροφής που διέρχεται από το κέντρο του κρίκου (η απόσταση του κέντρου από την εξωτερική επιφάνεια σφενδόνης/κρίκου είναι διαφορετική), αναμένεται το μέγεθος της δέσμης να εμφανίζει αυξητική τάση όταν αναλύεται η εξωτερική επιφάνεια του κρίκου.

4.1 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ποσοτική ανάλυση του κράματος χρυσού έγινε με λήψη μετρήσεων μέσω δύο διατάξεων φασματομετρίας ακτίνων-X, μέσω του φασματόμετρου MA-XRF και του φασματόμετρου micro-XRF του Ινστιτούτου Πυρηνικής Φυσικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”. Για την ανάλυση μέσω της τεχνικής MA-XRF, λήφθηκαν φάσματα με και χωρίς τη χρήση φίλτρου, από περιοχές που δεν παρουσιάζουν ανομοιομορφία (όσον αφορά στη σφενδόνη, περιοχές χωρίς αναπαράσταση), οι οποίες βρίσκονται κεντρικά της εκάστοτε σάρωσης. Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης (%w/w) των στοιχείων του κράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Για την ανάλυση μέσω της τεχνικής MA-XRF, αναφέρεται η σάρωση από την οποία έχουν εξαχθεί τα φάσματα και ο αριθμός των pixels κάθε φάσματος.

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις μέσω της τεχνικής MA-XRF έρχονται σε καλή συμφωνία με την ποσοτική ανάλυση μέσω της διάταξης micro-XRF, τονίζοντας, έτσι, τις αναλυτικές

ικανότητες του φασματομέτρου LANDIS-X σε μετρήσεις συνεχούς σάρωσης και με μικρό χρόνο λήψης κάθε φάσματος.

Πίνακας 4.1: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (%w/w) των στοιχείων του κράματος χρυσού των δακτυλιδιών μέσω της τεχνικής MA-XRF και της τεχνικής micro-XRF.

Περιγραφή	Τεχνική	#	Αριθμός pixels	Φίλτρο	Au	Ag	Cu
Δακτυλίδι 1 – SN24-18							
Σφενδόνη	MA-XRF	1.1	4788	Χ	77.3 ± 0.1	21.4 ± 0.5	1.3 ± 0.2
	micro-XRF				78.8 ± 0.1	19.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1
Κρίκος	MA-XRF	1.2	20723	Χ	79.6 ± 0.1	19.3 ± 0.3	1.2 ± 0.1
	micro-XRF				80.3 ± 1.6	18.4 ± 0.9	1.2 ± 0.1
Δακτυλίδι 2 – SN24-30							
Σφενδόνη	MA-XRF	2.1	598	✓	93.2 ± 0.1	4.3 ± 1.8	2.5 ± 0.8
	MA-XRF	2.3	4788	Χ	91.3 ± 0.1	6.0 ± 1.8	2.7 ± 0.2
	micro-XRF				92.1 ± 1.2	5.2 ± 0.7	2.5 ± 0.1
Δακτυλίδι 3 – SN24-702							
Σφενδόνη	MA-XRF	3.3	469	✓	81.2 ± 0.1	17.1 ± 0.3	1.7 ± 0.3
	MA-XRF	3.1	4664	Χ	81.2 ± 0.1	17.5 ± 0.6	1.3 ± 0.2
	micro-XRF				80.7 ± 1.0	17.9 ± 0.8	1.4 ± 0.1
Κρίκος	MA-XRF	3.7	336	✓	82.9 ± 0.1	15.8 ± 0.1	1.3 ± 0.2
	MA-XRF	3.2	13780	Χ	81.3 ± 0.1	17.7 ± 0.3	1.0 ± 0.1
	micro-XRF				81.0 ± 1.5	17.7 ± 0.4	1.3 ± 0.1
Δακτυλίδι 4 – SN24-736							
Σφενδόνη	MA-XRF	4.5	200	✓	81.3 ± 0.1	17.0 ± 0.2	1.7 ± 0.2
	MA-XRF	4.1	3885	Χ	77.9 ± 0.1	20.6 ± 0.5	1.5 ± 0.2
	micro-XRF				80.0 ± 0.7	18.5 ± 1,3	1.6 ± 0.1
Κρίκος	MA-XRF	4.2	10452	Χ	79.2 ± 0.1	19.4 ± 0.2	1.5 ± 0.1
	micro-XRF				81.0 ± 1.0	17.7 ± 1.3	1.3 ± 0.3

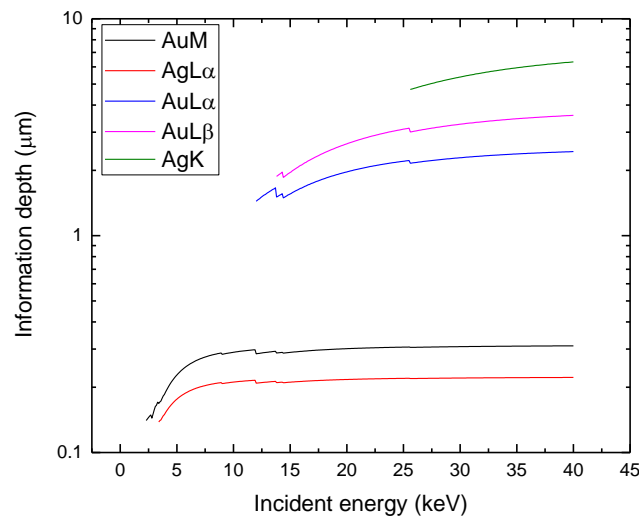
4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΛΑΤΙΝΟΕΙΔΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ

Τα εγκλείσματα των πλατινοειδών στοιχείων επειδή έχουν άγνωστη μορφολογία (3D διαστάσεις) μπορεί να εκτίθενται στην επιφάνεια του κράματος (η πιο πιθανή προσέγγιση), αλλά δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι είναι ενσωματωμένα κοντά στην επιφάνεια, αλλά κάτω από ένα σχετικά μικρό στρώμα του κράματος του χρυσού. Για τον λόγο αυτό, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία για να διερευνηθούν παρόμοια σχετικά ερωτήματα που βασίζεται στον προσδιορισμό των σχετικών εντάσεων $L\alpha/L\beta$ και $L\alpha/M\alpha\beta$ των χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων ενδιαφέροντος, δηλαδή του οσμίου και του ιριδίου, όσον αφορά στο εγκλείσμα και του χρυσού, όσον αφορά στο κράμα χρυσού.

Οι εντάσεις διαφορετικών χαρακτηριστικών ακτίνων X του ίδιου στοιχείου προέρχονται από διαφορετικά βάθη ανάλυσης, επομένως μέσω του προσδιορισμού των σχετικών εντάσεων είναι δυνατό να διαπιστωθούν φαινόμενα ανομοιογένειας της σύστασης ενός υλικού με το βάθος από την επιφάνεια. Το βάθος από το οποίο προέρχεται το ποσοστό το 64.6% της εκπεμπόμενης έντασης μιας χαρακτηριστικής ακτινοβολίας δίνεται από την σχέση:

$$x(E_i, E) = \frac{1}{\mu_{tot}(E_i, E) \cdot \rho_s} \quad (4.1)$$

όπου τα μ_{tot} και ρ_s έχουν οριστεί στην παράγραφο 1.3, για γεωμετρία 90° - 45° . Για κράμα χρυσού με σύσταση Au 80.7%, Ag 17.9% και Cu 1.4%, για τάση λειτουργίας της λυχνίας τα 40kV, τα βάθη από τα οποία ανιχνεύονται οι διάφορες χαρακτηριστικές ακτίνες-X από τα περιεχόμενα στοιχεία του κράματος, παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1 και στον Πίνακα 4.2.



Εικόνα 4.1: Βάθη από τα οποία ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές Au-L α , Au-L β , Au-M, Ag-K α και Ag-L α από κράμα χρυσού με σύσταση Au 80.7%, Ag 17.9% και Cu 1.4% και για γεωμετρία 90°-45°.

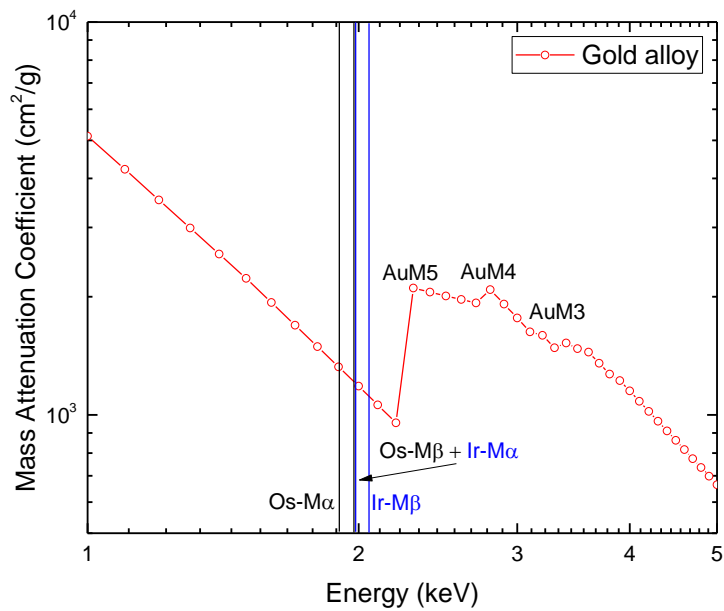
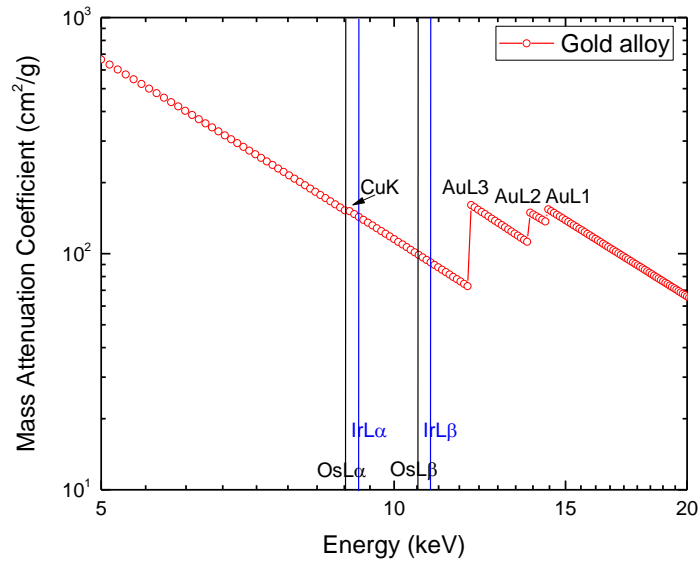
Πίνακας 4.2: Μέγιστα βάθη από τα οποία ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες X, Au-L α , Au-L β , Au-M, Ag-K α και Ag-L α από κράμα χρυσού με σύσταση Au 80.7%, Ag 17.9% και Cu 1.4% και για γεωμετρία 90°-45°.

Κορυφές	Information depth (μm)
Ag-L α	0.22
Au-M	0.31
Au-L α	2.45
Au-L β	3.56
Ag-K α	6.33

Για κράμα χρυσού με σύσταση Au 80.7%, Ag 17.9% και Cu 1.4%, οι μαζικοί συντελεστές απορρόφησης ακτίνων X για την ενεργειακή περιοχή των L και M αιχμών απορρόφησης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.2. Οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές ακτίνες-X (Μα β , L α , L β) Os και Ir, δεν επηρεάζονται από την παρουσία των αιχμών απορρόφησης, αφού οι ενέργειες που έχουν είναι μικρότερες από την ενέργεια των L- και M- αιχμών απορρόφησης του Au (Πίνακας 4.3). Για τον προσδιορισμό των εντάσεων των Μα β χαρακτηριστικών κορυφών των στοιχείων Os και Ir, χρησιμοποιείται το άθροισμα των καταγεγραμμένων γεγονότων τους, δεδομένου ότι η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή δεν επιτρέπει τον ακριβή διαχωρισμό των επί μέρους εντάσεων τους.

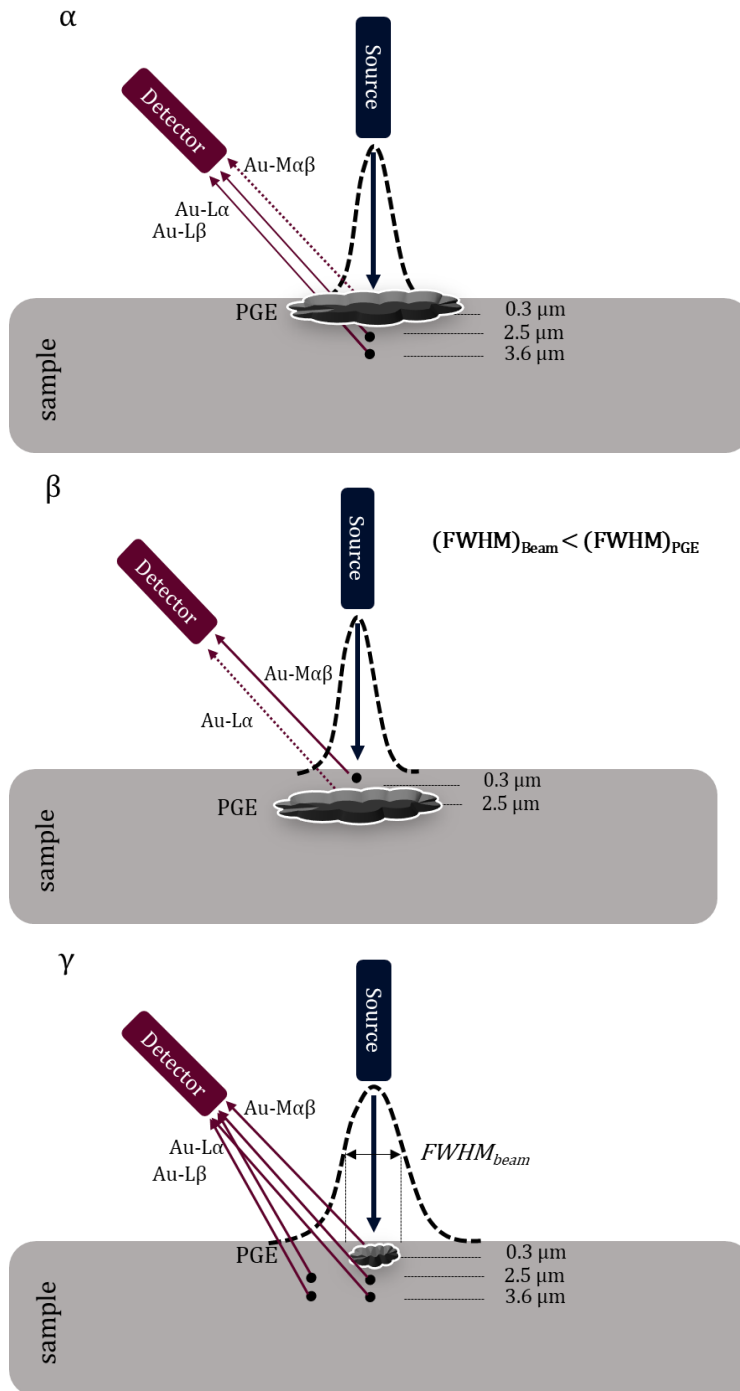
Πίνακας 4.3: Αιχμές απορρόφησης και «γειτονικές» χαρακτηριστικές κορυφές ακτίνων-X, για τα κύρια στοιχεία ενδιαφέροντος.

Αιχμή απορρόφησης	Ενέργεια (keV)	Χαρακτ. Κορυφή	Ενέργεια (keV)
Au-L3	11.919	Os-L α	8.9045
		Os-L β	10.5973
		Ir-L α	9.1673
		Ir-L β	10.9184
Au-M5	2.206	Os-M α	1.9091
		Os-M β	1.977
		Ir-M α	1.9794
		Ir-M β	2.0521
Ir-L3	11.215	Au-L α	9.713
		Au-L β	11.4425
Ir-M5	2.040	Au-M α	2.1216
Ir-M4	2.116	Au-M β	2.2033

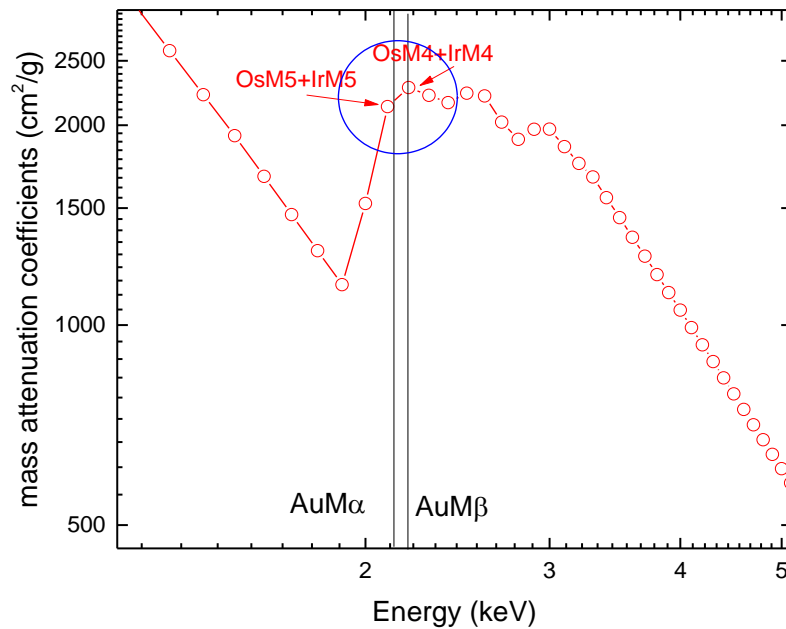
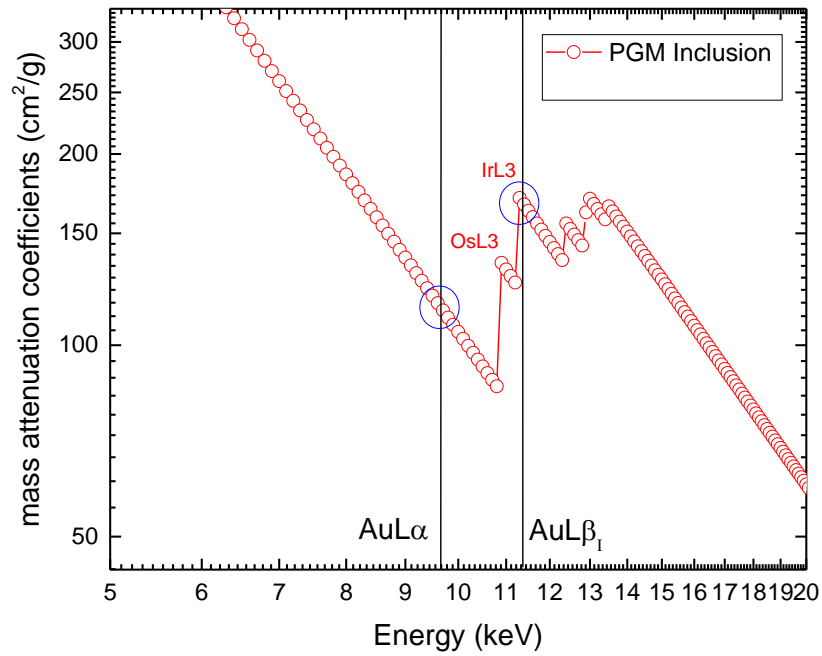


Εικόνα 4.2: Μαζικοί συντελεστές εξασθένισης (cm^2/g) τυπικού κράματος χρυσού στο ενεργειακό εύρος των L (πάνω) και M (κάτω) αιχμών απορρόφησης του κυρίαρχου στοιχείου της μήτρας (χρυσός, $Z=79$). Οι κύριες γραμμές εκπομπής των στοιχείων Os, Ir δεν επηρεάζονται από την παρουσία των αιχμών απορρόφησης

Στην περίπτωση ενός πλατινοειδούς εγκλείσματος, θεωρώντας ότι η σύστασή του είναι Os: 40%, Ir:40%, Ru: 20%, οι μαζικοί συντελεστές εξασθένησης έχουν υπολογιστεί στην Εικόνα 4.4. Παρατηρείται λοιπόν, πως οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X Au-Lβι (11.4425 keV), οι οποίες βρίσκονται ενεργειακά ακριβώς πάνω από την αιχμή απορρόφησης L3 του Ir (11.2152 keV), επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία του από τη μήτρα του εγκλείσματος. Το ίδιο παρατηρείται και με τις χαρακτηριστικές ακτίνες X Au-Μαβ, που απορροφώνται επίσης επιλεκτικά από την ενδεχόμενη παρουσία του πλατινοειδούς εγκλείσματος στην διαδρομή τους από το σημείο παραγωγής. Σε αυτό το φαινόμενο βασίζεται και η τοπολογική εκτίμηση της παρουσίας των πλατινοειδών εγκλεισμάτων, δηλαδή αν βρίσκονται στην επιφάνεια ή είναι ενσωματωμένα κάτω από την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που το έγκλεισμα βρίσκεται στην επιφάνεια του κράματος του χρυσού και έχει επιφάνεια πολύ μεγαλύτερη από το μέγεθος της δέσμης, η μόνη στέρεη ερμηνεία για την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του χρυσού στο φάσμα XRF θα ήταν αν οι ανιχνευόμενες κορυφές Au-Lα, Au-Lβ προέρχονται από την περιοχή του κράματος που είναι υποκείμενη του εγκλείσματος (Εικόνα 4.3α). Στην περίπτωση αυτή, αναμένεται ο αντίστοιχος λόγος των εντάσεων τους να είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που προσδιορίζεται από μια «καθαρή» περιοχή του κράματος, δεδομένου ότι η Au-Lβι απορροφάται επιλεκτικά από το έγκλεισμα (που υποθέτουμε ότι έχει και πεπερασμένο πάχος). Αντίστοιχα, ο λόγος των εντάσεων Au-Lα/Au-Μαβ αναμένεται να παρουσιάσει μεγάλη μεταβολή καθώς η Au-Μαβ απορροφάται επίσης επιλεκτικά και στην πραγματικότητα δεν μπορεί να διαφύγει διαμέσου ενός πάχους 100-200 nm του εγκλείσματος. Ανάλογα, σε περίπτωση που το έγκλεισμα βρίσκεται ενσωματωμένο σε κάποιο μικρό βάθος στο κράμα χρυσού, αναμένεται επίσης διαφοροποίηση του λόγου των εντάσεων Au-Lα/Au-Μαβ, λόγω πεπερασμένου βάθους ($\ll x(Au - L\alpha, E)$) (Εικόνα 4.3β). Τέλος, στην περίπτωση που έγκλεισμα έχει επιφάνεια μικρότερη από το μέγεθος της δέσμης, η παρουσία ανιχνευόμενων κορυφών χρυσού στο φάσμα, οφείλεται και στη διέγερση των ατόμων του χρυσού από την περιοχή περιμετρικά του εγκλείσματος (Εικόνα 4.3γ).



Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών κορυφών Au, (α) σε περίπτωση που το έγκλεισμα βρίσκεται στην επιφάνεια του κράματος (β) σε περίπτωση που το έγκλεισμα είναι ενσωματωμένο εσωτερικά από την επιφάνεια του κράματος χρυσού (γ) λόγω διέγερσης των ατόμων του χρυσού από την περιοχή περιμετρικά του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.4: Μαζικοί συντελεστές εξασθένισης (cm^2/g) για πλατινοειδές έγκλεισμα (Os: 40%, Ir:40%, Ru: 20%) για το ενεργειακό εύρος των L (πάνω) και των M (κάτω) αιχμών απορρόφησης. Η παρουσία εγκλείσματος επηρεάζει την ένταση των ανιχνευόμενων $\text{AuL}\beta$ και $\text{AuM}\beta$ χαρακτηριστικών κορυφών.

Με βάση τα ανωτέρω ευρήματα για την συμπεριφορά των λόγων των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Au, Os, Ir ανάλογα με την τοπολογία του πλατινοειδούς εγκλείσματος και δεδομένου ότι οι χαρακτηριστικές ακτίνες X του χρυσού ανιχνεύονται με κλιμακωτή αναλογία σε όλες τις θέσεις ανάλυσης που έχουν ανιχνευθεί πλατινοειδή στοιχεία, η περιοχή των εγκλεισμάτων μελετήθηκε τμηματικά σε επιλεγμένες υπό-περιοχές. Μέσω του λογισμικού εργαλείου ROI imaging εξάγεται το φάσμα της κάθε περιοχής και αναλύεται μέσω του προγράμματος PyMca. Από κάθε φάσμα, το οποίο επεξεργάζεται ξεχωριστά για χρόνο ανάλογο του αριθμού των περιεχομένων pixels, καταγράφονται τα γεγονότα των κύριων μεταβάσεων που ανήκουν στις «οικογένειες» Lα, Lβ και Μαβ (Πίνακας 4.4) και υπολογίζονται οι αντίστοιχοι λόγοι εντάσεων. Τέλος, οι λόγοι εντάσεων AuLα/AuLβ των περιοχών του εγκλείσματος, συγκρίνονται με τους αντίστοιχους λόγους «καθαρού» κράματος. Ως λόγοι αναφοράς σε αυτή τη σύγκριση, θεωρούνται οι αντίστοιχοι που έχουν προκύψει από τα πρότυπα κράματα χρυσού (Πίνακας 4.5).

Πίνακας 4.4: Μεταβάσεις που ανήκουν στις «οικογένειες» Lα, Lβ και Μαβ.

Χαρακτηριστικές κορυφές	Κύριες μεταβάσεις
Lα	L3M4 + L3M5
Lβ	L2M4 + L3N4 + L3N5 + L1M3
Μαβ	M5N7 + M4N6

Τα σφάλματα στους λόγους εντάσεων υπολογίζονται με βάση τον τύπο για τη διάδοση σφαλμάτων:

$$\delta\left(\frac{x}{y}\right) = \left(\frac{x}{y}\right) \sqrt{\left(\frac{dx}{x}\right)^2 + \left(\frac{dy}{y}\right)^2} \quad (4.2)$$

Ως παράδειγμα, αναφέρεται η περίπτωση του λόγου Lα/Lβ, όπου Lα είναι το άθροισμα των εντάσεων των μεταβάσεων L3M4 + L3M5, το σ(Lα) αντιστοιχεί η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων κάθε μετάβασης, όπως εξάγονται από το πρόγραμμα PyMca, δηλαδή

$$\sigma(L\alpha) = \sqrt{\sigma(L3M4)^2 + \sigma(L3M5)^2} \quad (4.3)$$

Ως Lβ αναφέρεται το άθροισμα των εντάσεων των μεταβάσεων L2M4 + L3N4 + L3N5 + L1M3 και ως σ(Lβ), η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων κάθε μετάβασης, όπως εξάγονται από το πρόγραμμα PyMca, δηλαδή

$$\sigma(L\beta) = \sqrt{\sigma(L2M4)^2 + \sigma(L3N4)^2 + \sigma(L3N5)^2 + \sigma(L1M3)^2} \quad (4.4)$$

Πίνακας 4.5: Λόγοι αναφοράς Au-Lα/Au-Lβ, Au-Lα/Au-Mαβ και Ag-Kα/Ag-La για τα πρότυπα κράματα χρυσού.

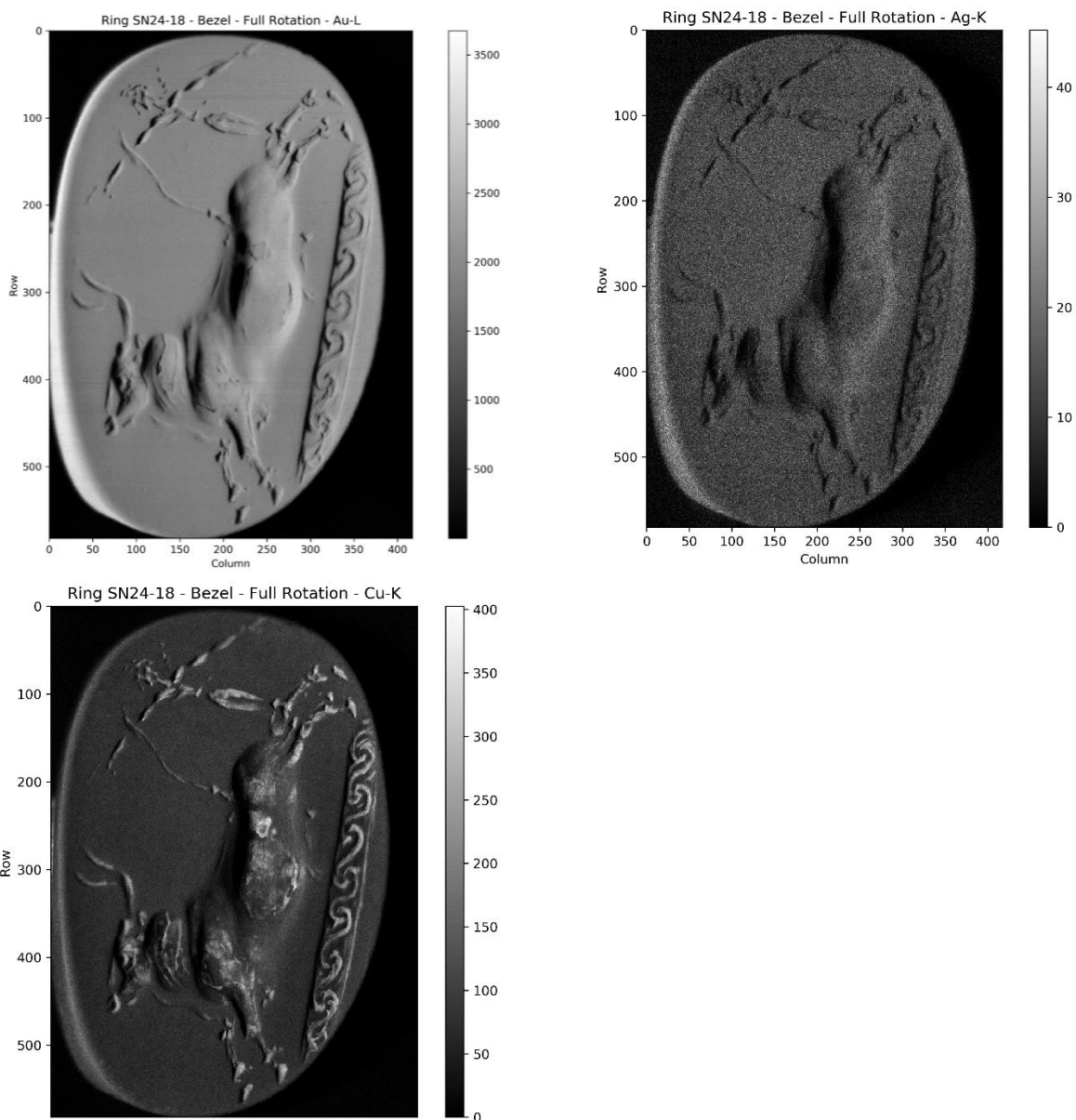
	$\frac{Au - L\alpha}{Au - L\beta} \pm 0.001$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - M\alpha\beta} \pm 0.3$	$\frac{Ag - K\alpha}{Ag - La} \pm 0.9$
ABKMF	0.951	73.4	16.7
ABLLI	0.966	67.1	14.0
ABSBL	0.984	64.4	15.0
ABQAQ	0.998	62.6	25.3

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται μία συστηματική μεταβολή των σχετικών εντάσεων Lα/Lβ και Lα/Mαβ, λαμβάνοντας υπόψιν την αυξανόμενη συγκέντρωση του Au από το ABKMF προς το ABQAQ. Στην περίπτωση των λόγων Ag-Kα/Ag-La, παρουσιάζεται απόκλιση για το πρότυπο κράμα χρυσού ABQAQ, η οποία οφείλεται στην χαμηλή στατιστική καταγραφής της κορυφής Ag-La. Η χαμηλή στατιστική απορρέει από το γεγονός ότι η κορυφή Ag-La (2,9844 keV) αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή Ar-K (2,9574 keV), με αποτέλεσμα λόγω της μικρής σχετικά συγκέντρωσης του ABQAQ σε Ag (~2.5%), το πρόγραμμα ανάλυσης PyMca να αποδίδει λιγότερα γεγονότα στην «οικογένεια» χαρακτηριστικών μεταβάσεων Ag-L.

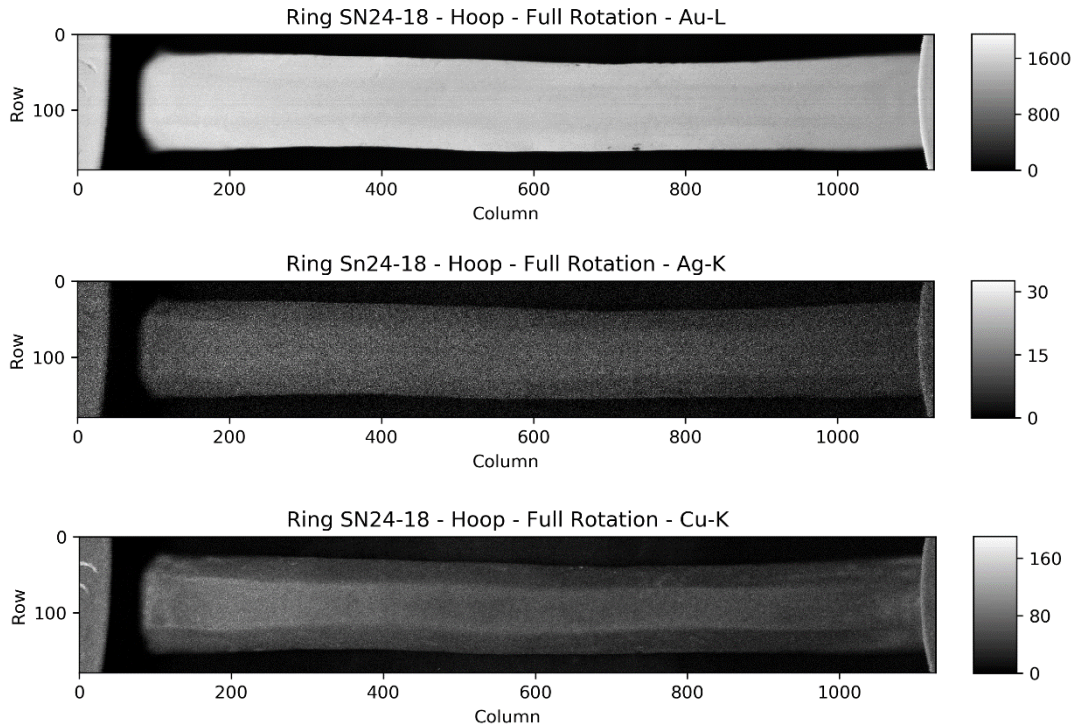
4.3 ΤΟ ΧΡΥΣΟ ΣΦΡΑΓΙΣΤΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΔΙ 1 - SN24-18

Οι παράμετροι της σάρωσης του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) παρατίθενται στον Πίνακας 3.5. Στην Εικόνα 4.5 και στην Εικόνα 4.6, παρουσιάζονται αντιστοίχως οι στοιχειακοί χάρτες, οι οποίοι έχουν εξαχθεί μέσω του λογισμικού εργαλείου ROI imaging του προγράμματος PyMca για την κατανομή της έντασης του χρυσού (Au), του αργύρου (Ag) και του χαλκού (Cu) στην σφενδόνη και στον κρίκο, αντιστοίχως, του δακτυλιδιού 1 (SN24-18). Οι δύο άξονες "Column" (στήλη) και "Row" (γραμμή) δίνουν πληροφορίες για τον τρόπο που έγινε η σάρωση. Η κλίμακα που βρίσκεται στα δεξιά των εικόνων, βοηθά στην οπτικοποίηση της κατανομής της έντασης και παρουσιάζει το εύρος των γεγονότων που έχουν καταγραφεί για την ένταση της αντίστοιχης ανιχνευόμενης χαρακτηριστικής ακτίνας X. Η παρουσία και εναλλαγή φωτεινών και σκουρόχρωμων περιοχών (κυρίως για την σφενδόνη) μπορεί να ερμηνευτεί από την μορφολογία της αναλυόμενης επιφάνειας σε συνδυασμό με την διάταξη των ανιχνευτών του φασματόμετρου MA-XRF. Επιπλέον, στην περίπτωση του στοιχειακού χάρτη των χαρακτηριστικών ακτίνων X του Cu, παρατηρείται συστηματική προσαύξηση της έντασης στις περιοχές που υπάρχει εγχάραξη ή ανάγλυφο της επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στην επιμόλυνση των αντίστοιχων περιοχών από το ταφικό

περιβάλλον το οποίο είχε επιβαρυνθεί με την παρουσία πολλών χάλκινων αντικειμένων και προϊόντων διάβρωσης.



Εικόνα 4.5: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τη σφενδόνη του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 1.1, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5.



Εικόνα 4.6: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τον κρίκο του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 1.2, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5.

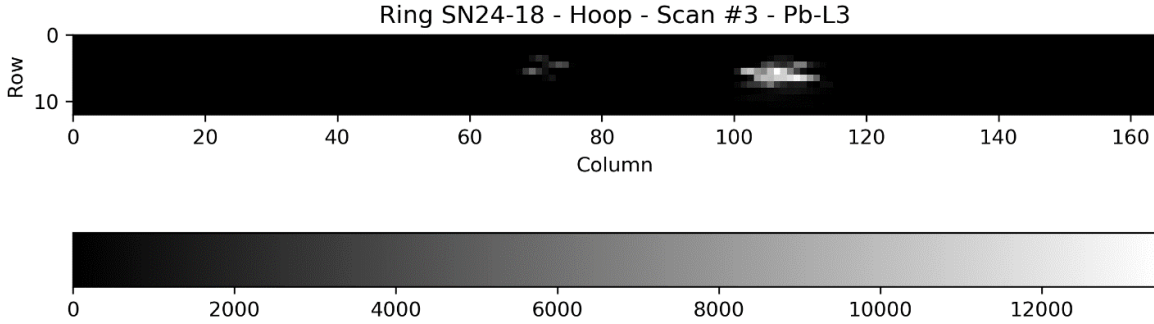
4.3.1 Τα εγκλείσματα του κρίκου

Στον κρίκο του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) εντοπίστηκαν δύο (2) εγκλείσματα μολύβδου (Pb) (Εικόνα 4.7). Η διακριτική ονοματολογία των εγκλεισμάτων έγινε με βάση το δακτυλίδι, την περιοχή στην οποία βρίσκονται και αύξουσα αρίθμηση, δηλαδή το ακρωνύμιο R1H1 ερμηνεύεται ως Ring 1 - Hoop inclusion 1.

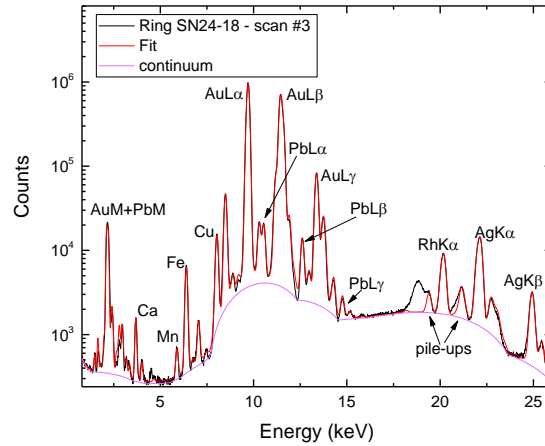


Εικόνα 4.7: Δακτυλίδι 1 (SN24-18). Τα εγκλείσματα μολύβδου (Pb) του κρίκου και η διακριτική ονομασία τους. Ο απεικονιστικός χάρτης έχει εξαχθεί από τη σάρωση 1.2 του Πίνακα 3.5.

Για την ανάλυση των εγκλεισμάτων πραγματοποιήθηκε η σάρωση 1.3 (Πίνακα 3.5). Στην Εικόνα 4.8, παρουσιάζεται ο απεικονιστικός χάρτης της κατανομής της χαρακτηριστικής κορυφής Pb-L και στην Εικόνα 4.9 το αθροιστικό φάσμα της σάρωσης 1.3.



Εικόνα 4.8: Επιφανειακή κατανομή Pb-L από την πλήρη σάρωση 1.3 (Πίνακας 3.5).



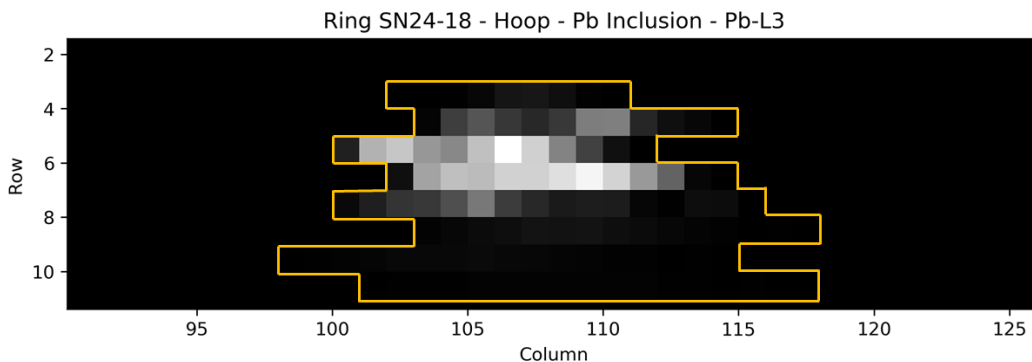
Εικόνα 4.9: Το αθροιστικό φάσμα της σάρωσης 1.3 του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18). Εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων του κράματος, οι κορυφές του Pb είναι εμφανείς.

Μέσω του προγράμματος ImageJ μπορούν να εξαχθούν και να επεξεργασθούν τα καταγεγραμμένα γεγονότα από κάθε pixel της σάρωσης, και για κάθε ανιχνευόμενη χαρακτηριστική κορυφή ακτίνων-X. Με αυτό τον τρόπο, μπορούν να επεξεργασθούν τα δεδομένα και να ορισθούν με ακρίβεια τα pixels τα οποία οριοθετούν τα πλατινοειδή εγκλείσματα. Για να γίνει αυτό, εφαρμόζεται ο έλεγχος της σχέσης (4.5), ο οποίος καθορίζει τα pixels που παρατηρείται στατιστικά σημαντική αύξηση της παρουσίας ενός στοιχείου.

$$I(E_i)_p \geq \langle I(E_i) \rangle_{bp} + 3\sigma \quad (4.5)$$

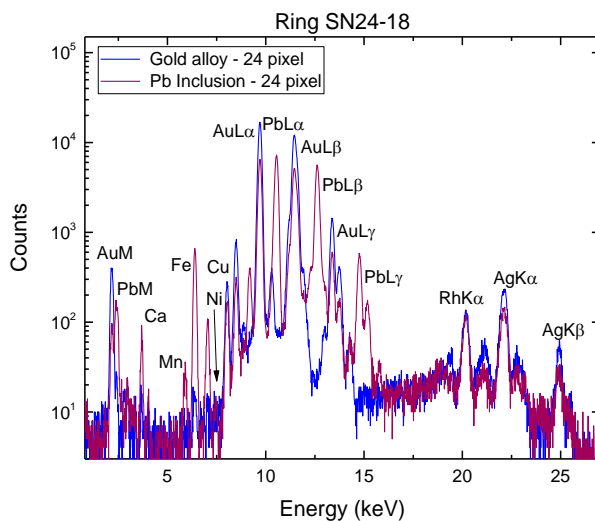
Στην ανωτέρω σχέση, $\langle I(E_i) \rangle_{bp}$ είναι η μέση τιμή ανά pixel της έντασης της χαρακτηριστικής ακτίνας-X κάθε στοιχείου ενδιαφέροντος (i) σε μια επιλεγόμενη περιοχή αναφοράς ("blank"). Στην περίπτωση του εγκλείσματος του Pb η ποσότητα $\langle I_i \rangle$ υπολογίστηκε από μια περιοχή που σύμφωνα με τους απεικονιστικούς χάρτες δεν υπάρχει εγκλείσμα Pb.

Δημιουργείται, λοιπόν, μία περιοχή, η οποία οριοθετεί το έγκλεισμα και αποτελεί τη βάση των αναλύσεων. Το έγκλεισμα R1H1, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.10, κατέχει μία περιοχή 103 pixel και είναι αυτό που μελετάται σε αυτή τη περίπτωση, καθώς είναι το πιο εκτενές.



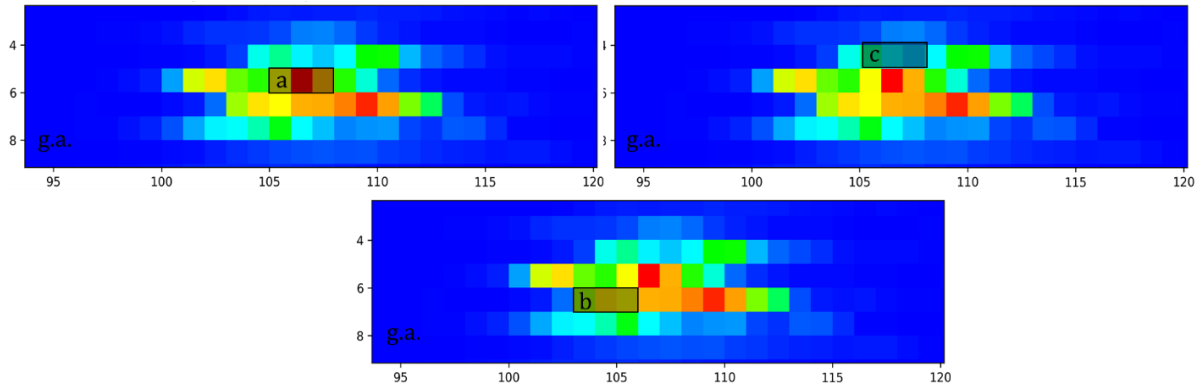
Εικόνα 4.10: Επιφανειακή κατανομή Pb-L3 και οριοθέτηση του εγκλείσματος μολύβδου του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) με βάση τον κανόνα 3σ.

Μέσω του λογισμικού εργαλείου ROI imaging του προγράμματος PyMca, μπορεί να επιλεγθεί και να εξαχθεί το φάσμα μίας συγκεκριμένης περιοχής ενδιαφέροντος. Με αυτόν τον τρόπο, στην Εικόνα 4.11 παρουσιάζεται φάσμα από τη σάρωση 3, που έχει ληφθεί από την κεντρική περιοχή του εγκλείσματος (24 pixel) και συγκρίνεται με φάσμα, το οποίο έχει εξαχθεί από αντίστοιχου μεγέθους περιοχή «καθαρού» κράματος χρυσού. Εκτός από τις κορυφές του Pb, παρατηρείται και αυξημένη παρουσία Ca, Mn και Fe.

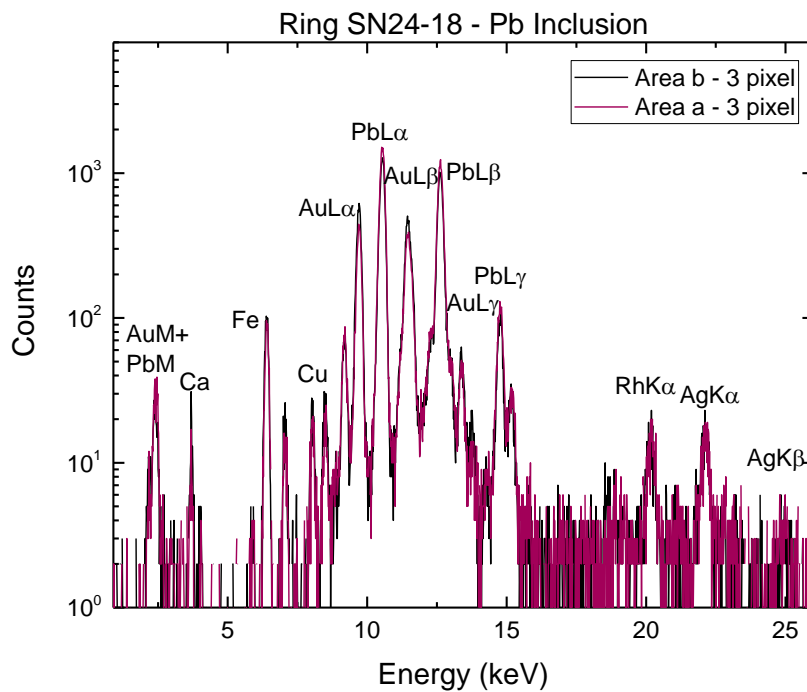


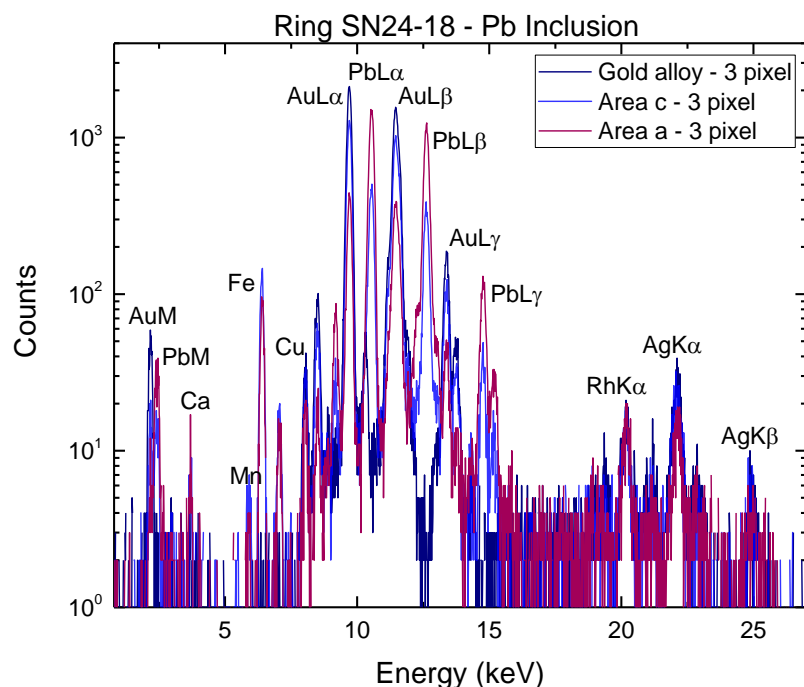
Εικόνα 4.11: Φάσματα με φίλτρο, μέσω της τεχνικής MA-XRF για το κράμα χρυσού και του εγκλείσματος R1_H2, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixel.

Για την ποσοτική ανάλυση του εγκλείσματος επιλέχθηκαν υποπεριοχές του εγκλείσματος (Εικόνα 4.12). Συγκρίνοντας τα φάσματα των περιοχών a, b, c και «καθαρού» κράματος (Εικόνα 4.13) παρατηρείται πως μειώνεται η παρουσία Pb και αντίστοιχα αυξάνεται ο Au, καθώς οι περιοχές ανάλυσης απομακρύνονται από το κέντρο του εγκλείσματος.



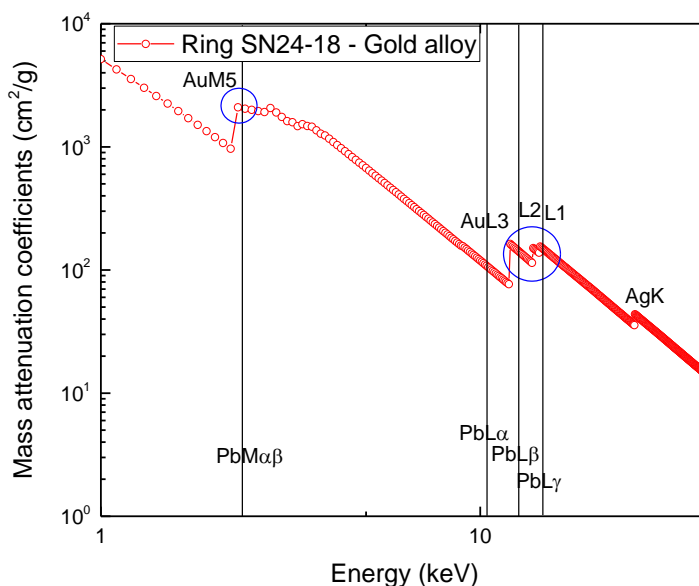
Εικόνα 4.12: Διαφορετικές περιοχές μελέτης για το έγκλεισμα μολύβδου (Pb) του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18). Η περιοχή g.a. απευθύνεται στο «καθαρό» κράμα χρυσού.





Εικόνα 4.13: Φάσματα με φίλτρο, μέσω της τεχνικής MA-XRF για το κράμα χρυσού και των υποπεριοχών μελέτης του εγκλείσματος μολύβδου, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixel.

Το γεγονός ότι ανιχνεύονται οι M χαρακτηριστικές ακτίνες-X του Pb, υποδεικνύει ότι το έγκλεισμα μολύβδου είναι επιφανειακό διαφορετικά θα έπρεπε να ανιχνεύονται με σχετικά πολύ μικρότερη ένταση. Στην Εικόνα 4.14 παρουσιάζονται οι συντελεστές εξασθένησης σαν συνάρτηση της ενέργειας ακτίνων X για το κράμα του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18). Παρατηρείται, λοιπόν, πως στη περίπτωση που θα υπήρχε επιφανειακό στρώμα κράματος χρυσού πάνω από το έγκλεισμα, δεν θα ήταν δυνατή η ανίχνευση των M χαρακτηριστικών ακτίνων-X του μολύβδου, καθώς θα εξασθενούσαν ολοκληρωτικά σε πάχος 100-200 nm.



Εικόνα 4.14: Μαζικοί συντελεστές εξασθένισης για το κράμα του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18) για το ενεργειακό εύρος των L και M αιχμών απορρόφησης. Η ανίχνευση των χαρακτηριστικών κορυφών του Pb επηρεάζεται από το κράμα χρυσού.

Για την ποσοτική ανάλυση του εγκλείσματος επιλέχθηκε και αναλύθηκε το φάσμα του κεντρικού pixel της περιοχής a. Θεωρώντας ότι η μήτρα αποτελείται μόνο από Pb και Fe, προκύπτουν οι κανονικοποιημένες (ώστε το άθροισμα να είναι 100%) συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακας 4.6.

Πίνακας 4.6: Στοιχειακή σύσταση εγκλείσματος μολύβδου στον κρίκο του δακτυλιδιού 1 (SN24-18)

Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
Pb	95.1 ± 1.1
Fe	4.9 ± 6.9

Για την περαιτέρω ανάλυση του κράματος, υπολογίζονται οι σχετικές εντάσεις Ag-K/Ag-L, Au-La/Au-Lβ και Au-La/Au-Mαβ, από το συνολικό φάσμα των 376 pixels που έχει εξαχθεί από τη σάρωση 3. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις σχετικές εντάσεις των κραμάτων χρυσού (Πίνακας 4.5) παρατηρείται μία ασυνέπεια ως προς τις τιμές για τους λόγους Au-La/Au-Mαβ και AgK/AgL, η οποία οφείλεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος σε Au. Πιο συγκεκριμένα, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης Au στην επιφάνεια, η στατιστική καταγραφή των Au-Mαβ αναμένεται υψηλότερη από την αντίστοιχη των πρότυπων κραμάτων, άρα παρατηρείται μείωση στην τιμή του λόγου Au-La/Au-Mαβ. Αντίστροφα, η στατιστική καταγραφή της Ag-L αναμένεται χαμηλότερη από την

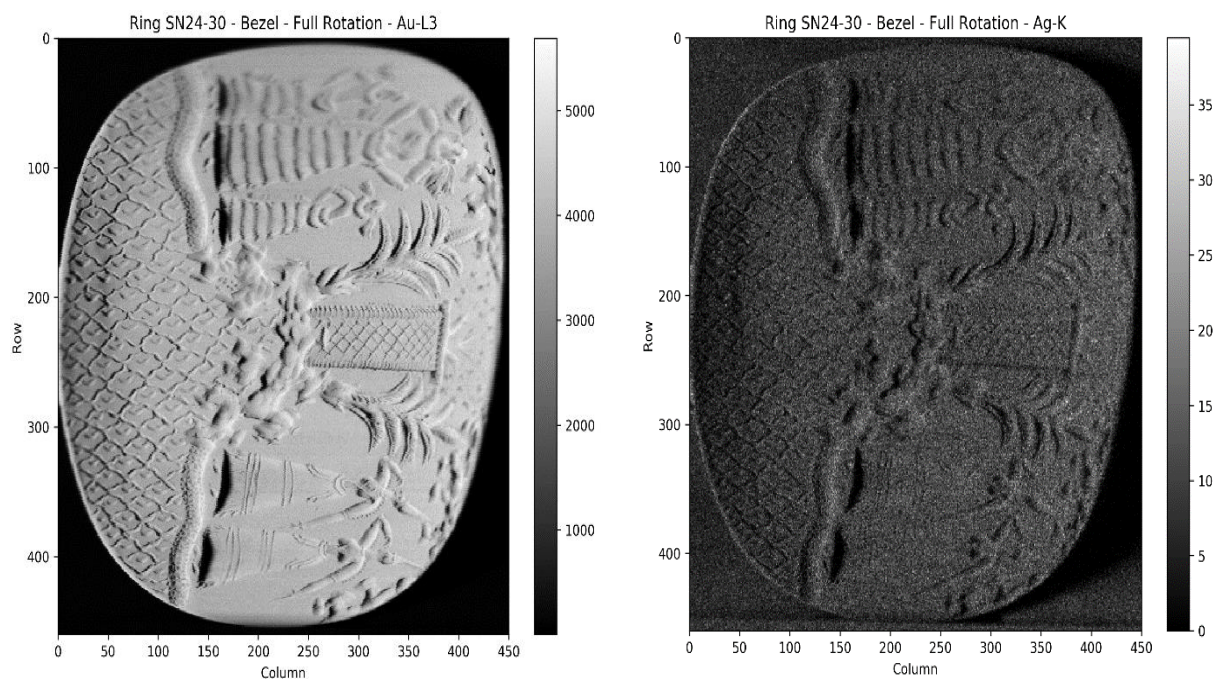
αντίστοιχη των πρότυπων κραμάτων, με την σχετική ένταση AgK/AgL , εν τέλει να αυξάνεται.

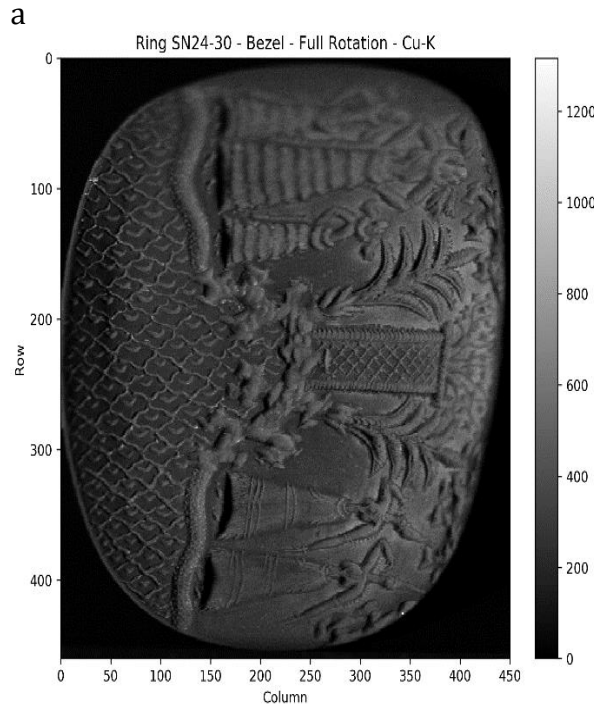
Πίνακας 4.7: Σχετικές εντάσεις Au και Ag για το κράμα χρυσού του κρίκου του δακτυλιδιού 1 (SN24-18), όπως εξάγονται από το πρόγραμμα PyMca.

SN24-18	Αριθμός pixel	$\frac{Au - L\alpha}{Au - L\beta} \pm 0.001$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - M\alpha\beta} \pm 0.2$	$\frac{Ag - K}{Ag - L} \pm 30$
Κράμα χρυσού	376	1.020	54.3	159

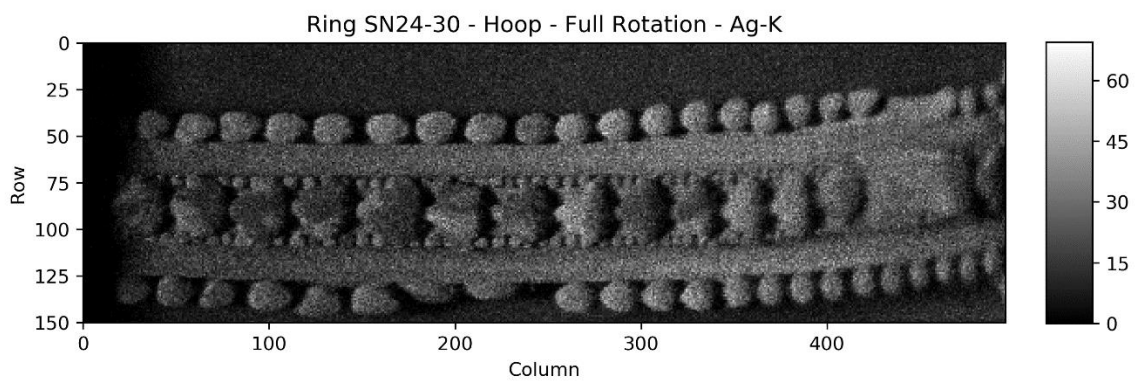
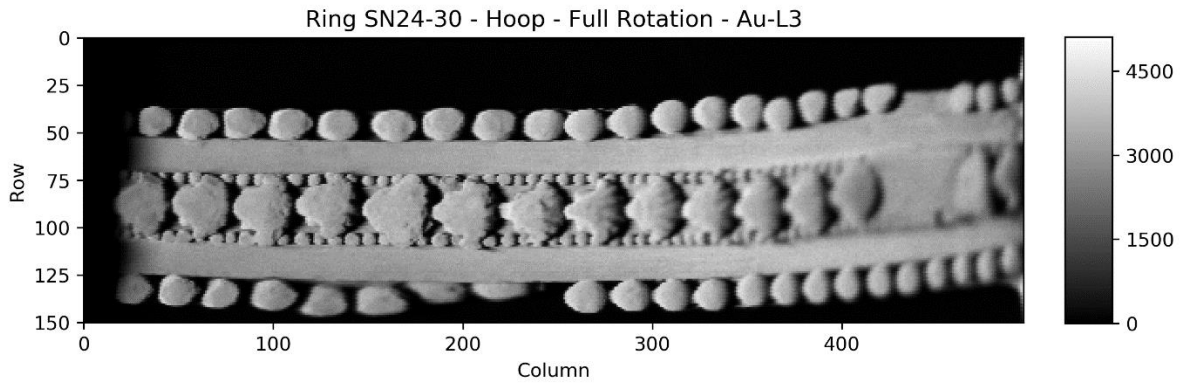
4.4 ΤΟ ΧΡΥΣΟ ΣΦΡΑΓΙΣΤΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΔΙ 2 - SN24-30

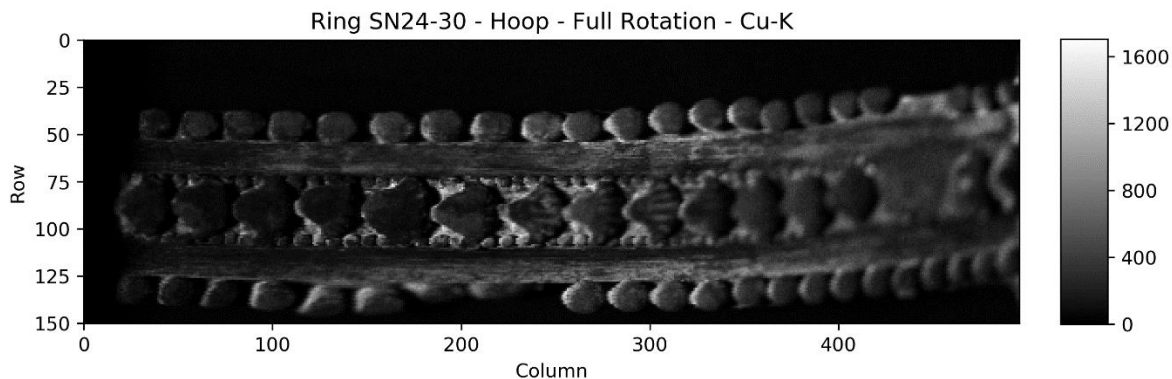
Οι παράμετροι σάρωσης για το δακτυλίδι 2 (SN24-30) παρατίθενται στον Πίνακα 3.5. Είναι το μόνο δακτυλίδι, στο οποίο δοκιμάστηκε η συνεχής σάρωση κατά τον οριζόντιο άξονα για τη χαρτογράφηση της σφενδόνης (σάρωση 2.1). Στην Εικόνα 4.15 και στην Εικόνα 4.16, παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες, για τα στοιχεία Au, Ag και Cu και τις σαρώσεις 2.2 και 2.3 του δακτυλιδιού 2 (SN24-30).





Εικόνα 4.15: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τη σφενδόνη του δακτυλιδιού 2 (SN24-30) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 2.3, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5.





Εικόνα 4.16: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τον κρίκο του δακτυλιδιού 2 (SN24-30) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 2.2, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5.

Για την περαιτέρω ανάλυση του κράματος, υπολογίζονται οι σχετικές εντάσεις Ag-K/Ag-L, Au-La/Au-Lβ και Au-La/Au-Mαβ, από φάσμα 598 pixels που έχει εξαχθεί από τη σάρωση 2.1. Οι λόγοι των σχετικών εντάσεων που προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Au, Ag, κυρίως οι λόγοι Au-La/Au-Mαβ και AgK/AgL, υποδηλώνουν πιθανό εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος σε χρυσό. Στην περίπτωση εμπλουτισμού, αναμένεται αφενός μεν η ένταση της Au-Mαβ να προσαυξάνεται (δηλαδή ο λόγος Au-La/Au-Mαβ να μειώνεται) σχετικά με αντίστοιχο ομοιογενές πρότυπο κράμα (πίνακας 4.4), αφετέρου δε η ένταση των AgL αντιστοίχως να ελαττώνεται (δηλαδή ο λόγος AgK/AgL να αυξάνεται).

Πίνακας 4.8: Σχετικές εντάσεις χαρακτηριστικών ακτίνων X Au και Ag για το κράμα χρυσού της σφενδόνης του δακτυλιδιού 2 (SN24-30).

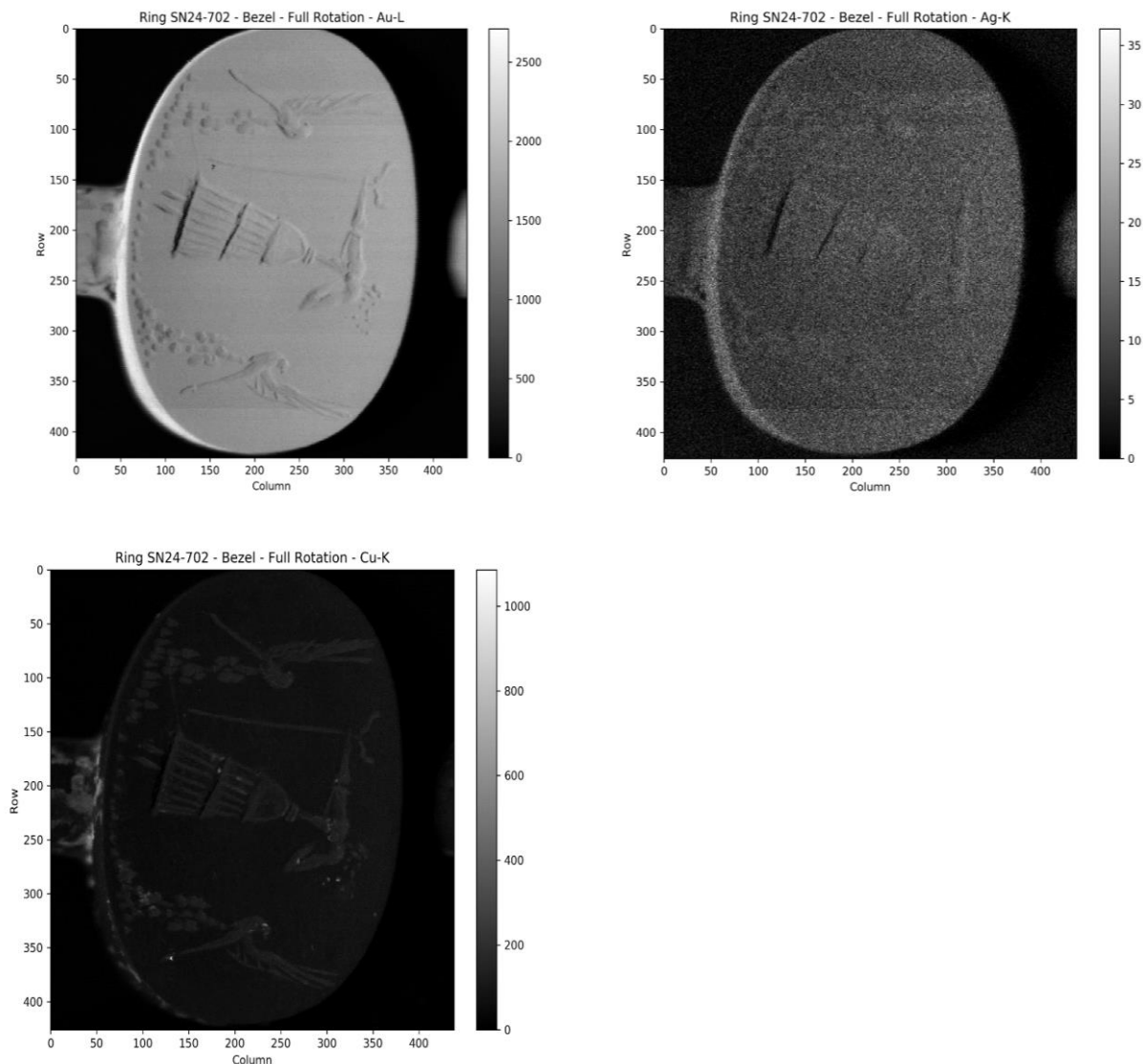
SN24-30	Αριθμός pixels	$\frac{Au - La}{Au - L\beta} \pm 0.002$	$\frac{Au - La}{Au - M\alpha\beta} \pm 0.51$	$\frac{Ag - K\alpha}{Ag - La} \pm 21$
Κράμα χρυσού	598	1.000	59.1	47

4.5 ΤΟ ΧΡΥΣΟ ΣΦΡΑΓΙΣΤΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΔΙ 3 - SN24-702

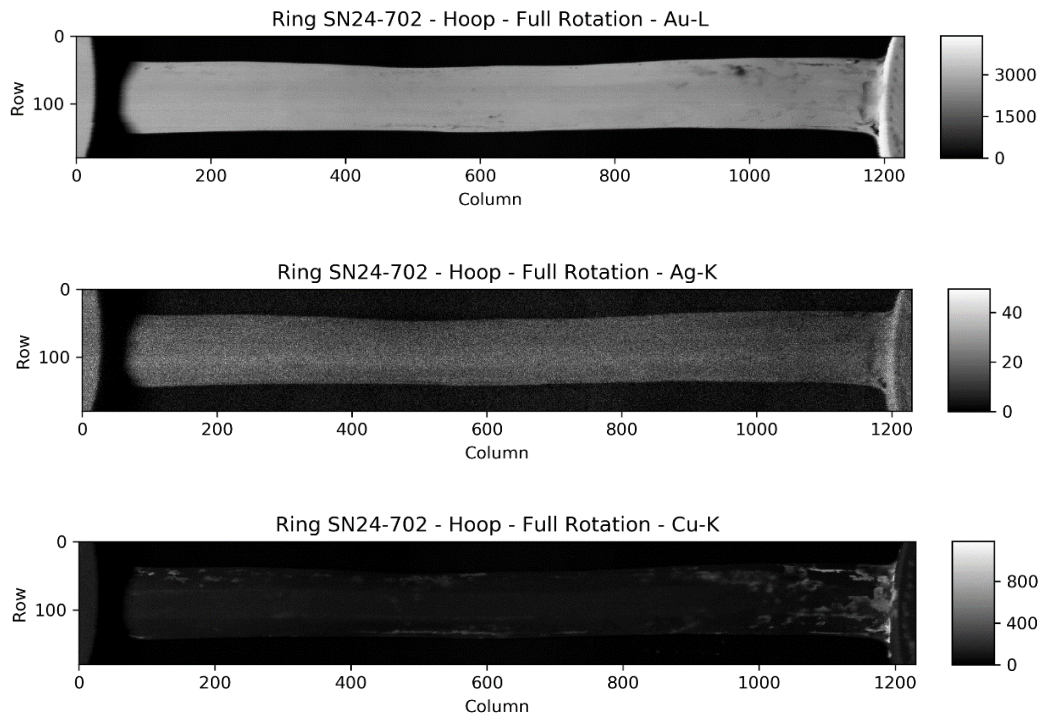
Οι παράμετροι σάρωσης του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) αναφέρονται στον Πίνακα 3.5. Στην Εικόνα 4.17 και στην Εικόνα 4.18, παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες για τα στοιχεία Au, Ag και Cu για τις σαρώσεις 3.1 και 3.2.

Οι χάρτες για την ενεργειακή περιοχή των L χαρακτηριστικών ακτίνων-X του οσμίου (Os) και του ιριδίου (Ir) αποκαλύπτουν την ύπαρξη εγκλεισμάτων πλατινοειδών στοιχείων, τόσο για την σφενδόνη όσο και για τον κρίκο. Μέσω του εργαλείου RGB correlator του προγράμματος PyMca παράγεται ένας συνδυαστικός χάρτης (Εικόνα 4.19) των κορυφών Cu-K, Os-L3 και Ir-L3, στους οποίους η παρουσία εγκλεισμάτων γίνεται εμφανής. Καταγράφονται, λοιπόν, έξι (6) εγκλείσματα στην σφενδόνη, τα οποία βρίσκονται

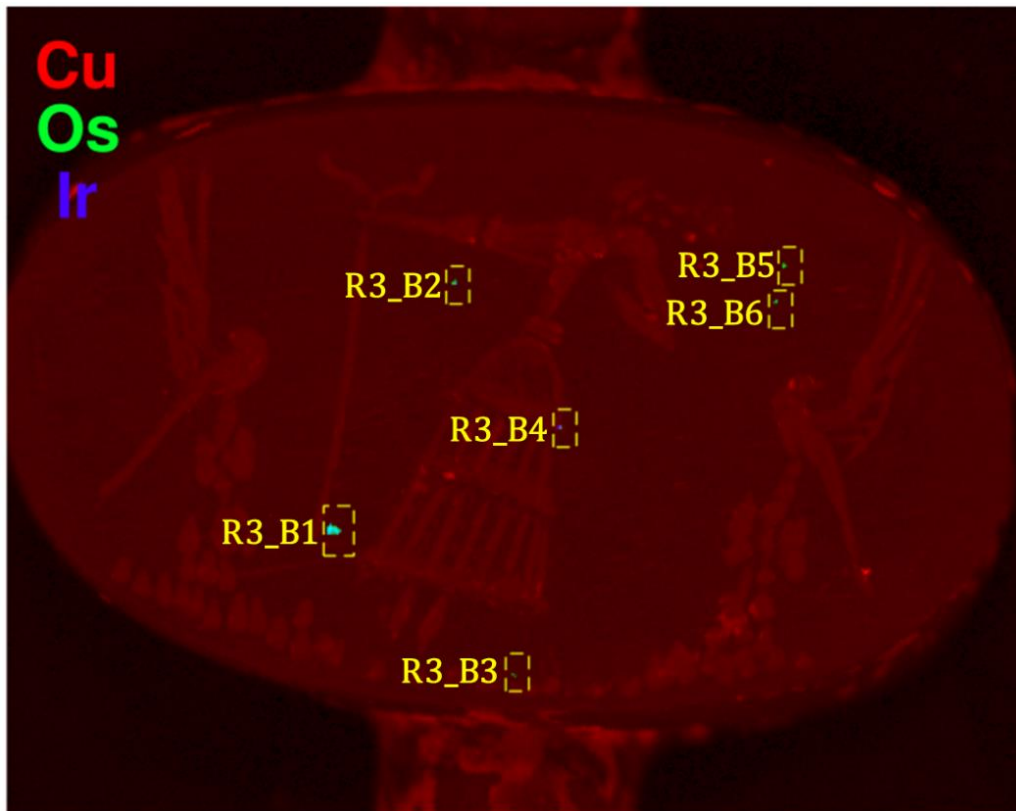
διάσπαρτα στην επιφάνειά της. Στον κρίκο καταγράφονται δέκα (10) εγκλείσματα, εκ των οποίων τα 8 παρουσιάζουν γραμμική διάταξη. Για την λεπτομερή απεικόνιση των εγκλεισμάτων και την ακριβή τους ανάλυση, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον σαρώσεις επικεντρωμένες στην περιοχή των εγκλεισμάτων, οι οποίες παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

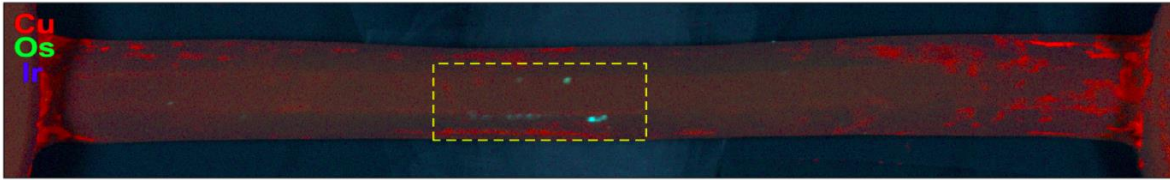


Εικόνα 4.17: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τη σφενδόνη του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 3.1 (Πίνακας 3.5).



Εικόνα 4.18: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τον κρίκο του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) που έχουν εξαχθεί από τη σάρωση 3.2 (Πίνακας 3.5)

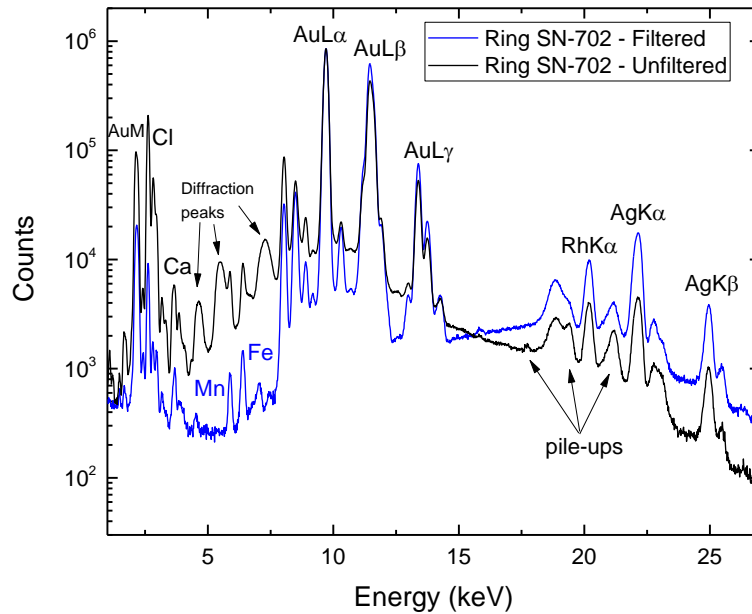




Εικόνα 4.19: Συνδυαστικός χάρτης απεικόνισης της κατανομής των κορυφών Cu-K, Os-L3 και Ir-L3 για την σφενδόνη και τον κρίκο του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) που έχουν εξαχθεί από τις σαρώσεις 3.1 και 3.2 (Πίνακας 3.5). Τα κυανά σημεία δηλώνουν την παρουσία PGE εγκλεισμάτων.

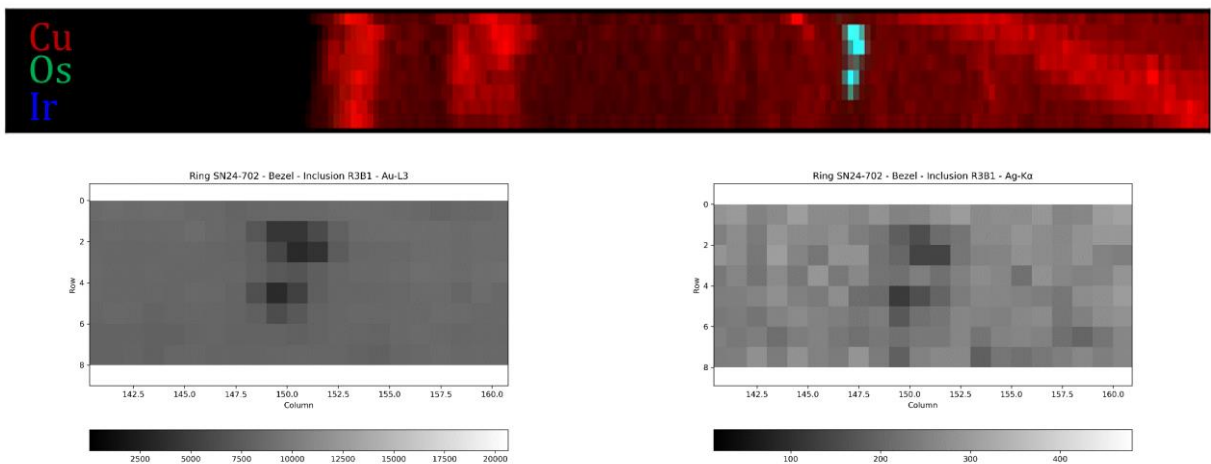
4.5.1 Τα εγκλείσματα της σφενδόνης

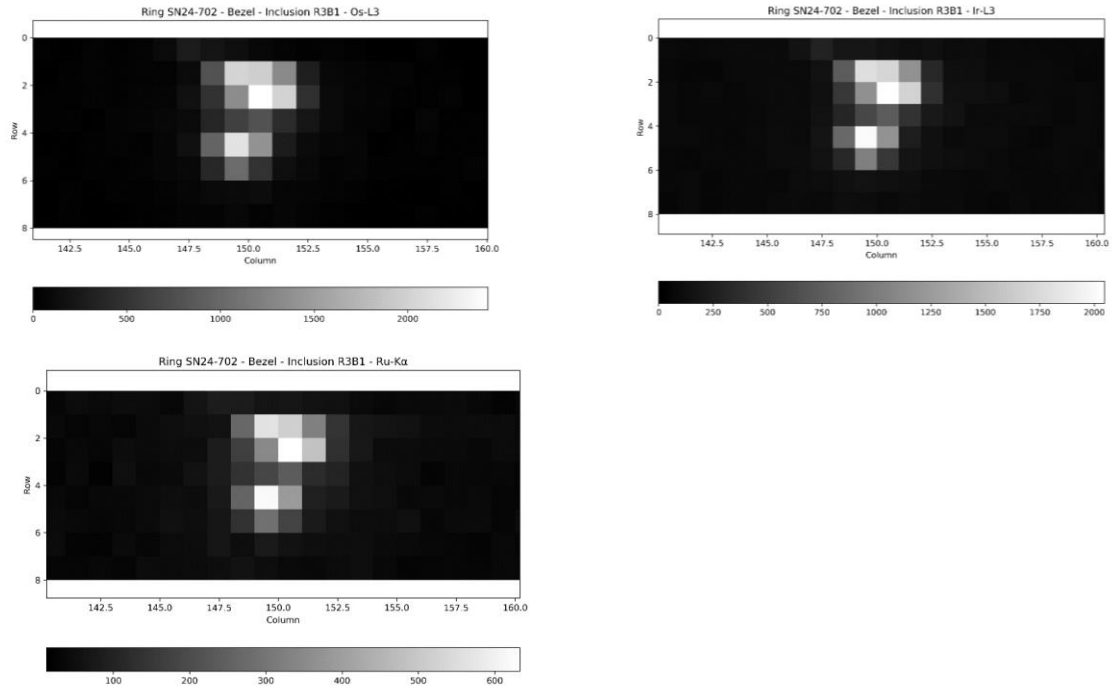
Στην σφενδόνη του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) εντοπίστηκαν έξι (6) εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων, διάσπαρτα στην επιφάνειά της (Εικόνα 4.19). Στην Εικόνα 4.20, παρουσιάζονται τα αθροιστικά φάσματα της πλήρους σάρωσης 3.3, με φίλτρο και της σάρωσης 3.4, χωρίς τη χρήση φίλτρου. Τα φάσματα και των δύο σαρώσεων είναι κανονικοποιημένα στην Au-La. Η διαφορά στον αριθμό γεγονότων των δύο φασμάτων στις υψηλές ενέργειες (πάνω από την κορυφή Rh-Kα), οφείλεται στο διαφορετικό ρεύμα με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις με τις δύο συνθήκες, αφού, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υψηλότερο ρεύμα συνεπάγεται και υψηλότερη ροή φωτονίων, ενώ η διαφορά για παράδειγμα στην χαμηλοενεργειακή περιοχή των AuM κορυφών του χρυσού οφείλεται στην χρήση του συνδυαστικού φίλτρου, που αποκόπτει από την διεγείρουσα δέσμη όλα τα προσπίπτοντα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από περίπου 10 keV. Οι μετρήσεις με φίλτρο έχουν το πλεονέκτημα της αυξημένης ευαισθησίας στην ανάλυση ιχνοστοιχείων λόγω της μειωμένης παρουσίας στο ενεργειακό φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας πέδησης επειδή ελαχιστοποιείται η παρουσία κορυφών περίθλασης. Οι δομές περίθλασης μπορούν πολύ χαρακτηριστικά να παρατηρηθούν στην ενεργειακή περιοχή 4-8 keV στο συνολικό φάσμα που καταγράφηκε χωρίς την χρήση φίλτρου από ασύμμετρες ανακλάσεις Bragg φωτονίων πέδησης με την αντίστοιχη ενέργεια λόγω της πολυκρυσταλλικής φύσης του κράματος χρυσού.



Εικόνα 4.20: Σύγκριση των αντίστοιχων αθροιστικών φασμάτων και χάρτες απεικόνισης για τις κορυφές Au-L για τη σάρωση 3.3 και 3.4 του Πίνακα 3.5.

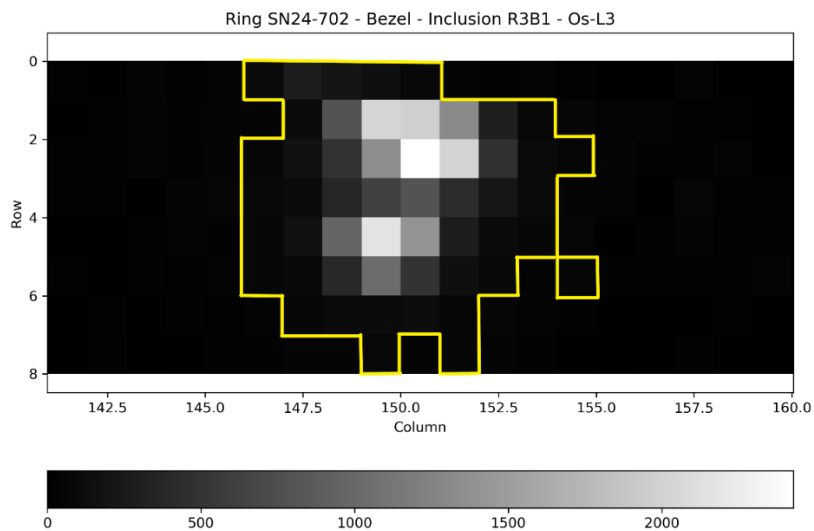
Στην Εικόνα 4.21, παρουσιάζεται ο συνδυαστικός στοιχειακός χάρτης Cu-Os-Ir για την σάρωση 3.3 και σε μεγέθυνση η περιοχή του εγκλείσματος R3B1 (που είναι μεγαλύτερου μεγέθους από τα 6 εγκλείσματα της σφενδόνης) για τις κορυφές Au-L3, Ag-Kα, Os-L3, Ir-L3 και Ru-Kα, παρέχοντας έτσι, μία πρώτη εικόνα της μορφολογίας του εγκλείσματος, αλλά και των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X.





Εικόνα 4.21: Μεγέθυνση των χαρτών στοιχειακής κατανομής των κορυφών Au-L3, Ag-Kα, Os-L3, Ir-L3 και Ru-Kα στην περιοχή του εγκλείσματος R3B1, από τη σάρωση 3.3.

Μέσω της σχέσης (4.5), με βάση τα καταγεγραμμένα γεγονότα του Os, δημιουργείται μία περιοχή, η οποία οριοθετεί τα εγκλείσματα και αποτελεί βάση των περαιτέρω αναλύσεων. Το έγκλεισμα R3B1, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.22, καταλαμβάνει μία περιοχή 52 pixels.

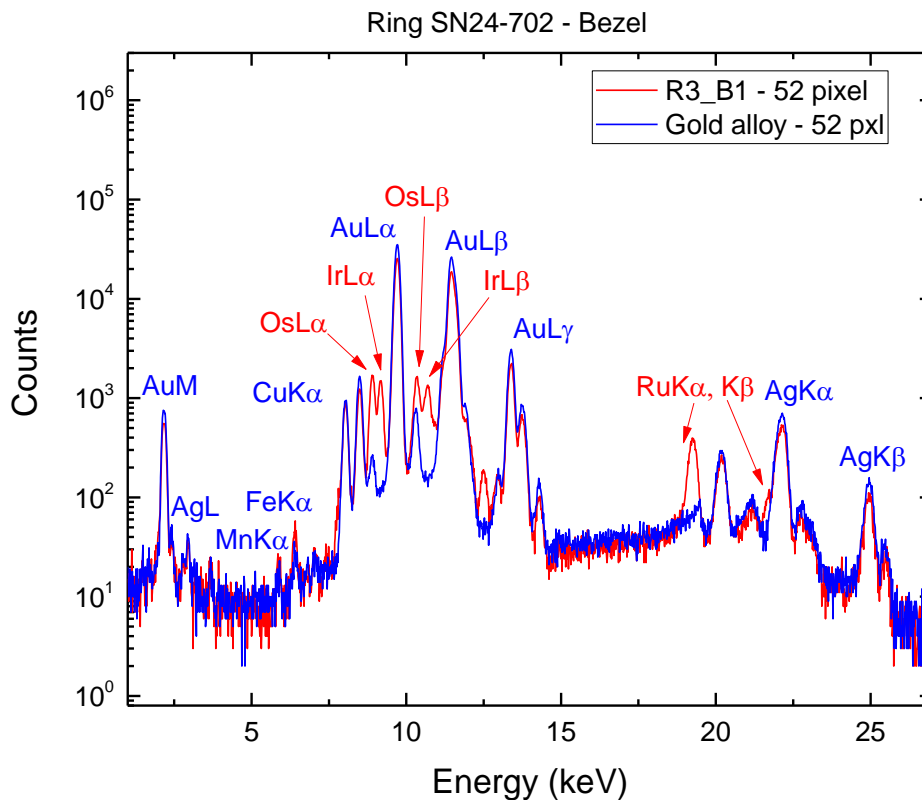


Εικόνα 4.22: Επιφανειακή κατανομή Os-L3 και οριοθέτηση του εγκλείσματος R3B1 της σφενδόνης του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) με βάση τον κανόνα 3σ.

Μέσω του εργαλείου ROI imaging του προγράμματος PyMca, μπορεί να επιλεγθεί και να εξαχθεί το φάσμα μόνο της περιοχής του εγκλείσματος. Στην Εικόνα 4.23, συγκρίνονται τα φάσματα με φίλτρο για το κράμα χρυσού και του πλατινοειδούς εγκλείσματος R3B1, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixels, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ των περιεχόμενων πλατινοειδών στοιχείων (οι αντίστοιχες ενέργειες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9)

Πίνακας 4.9: Ενέργειες χαρακτηριστικών κορυφών των στοιχείων των εγκλεισμάτων πλατινοειδών στοιχείων.

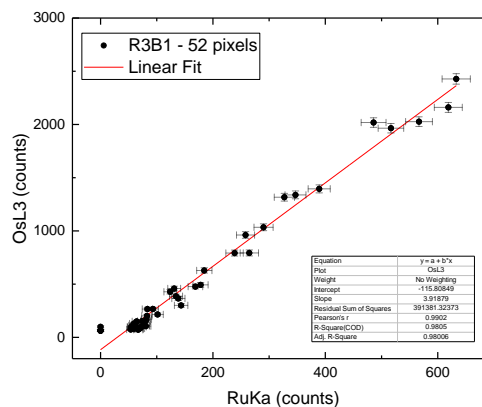
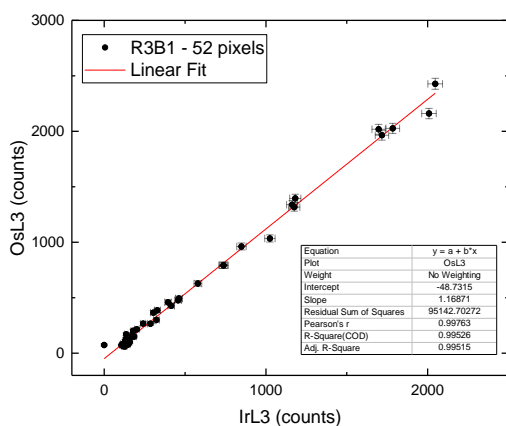
Χαρακτηριστικές ακτίνες Χ	Ενέργεια (keV)	Χαρακτηριστικές ακτίνες Χ	Ενέργεια (keV)
Os-Lα	8.9045	Os-Lβ	10.5973
Ir-Lα	9.1673	Ir-Lβ	10.9184
Ru-Kα	19.2345	Ru-Kβ	21.6495

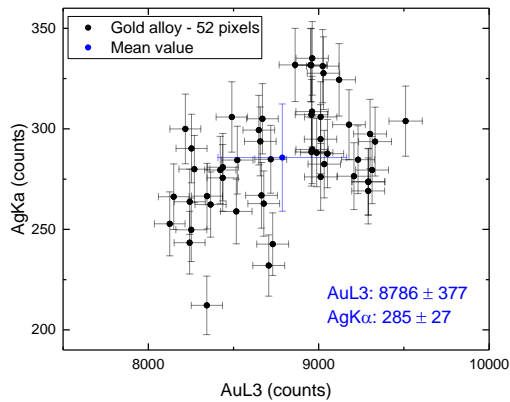
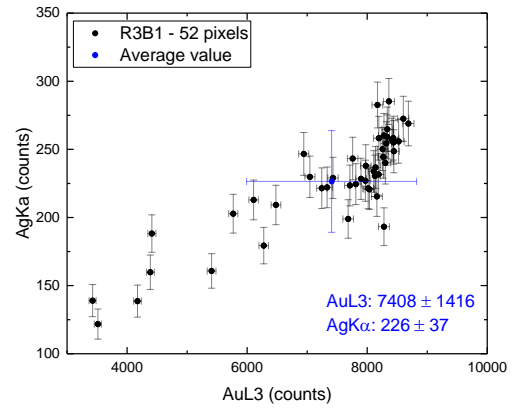
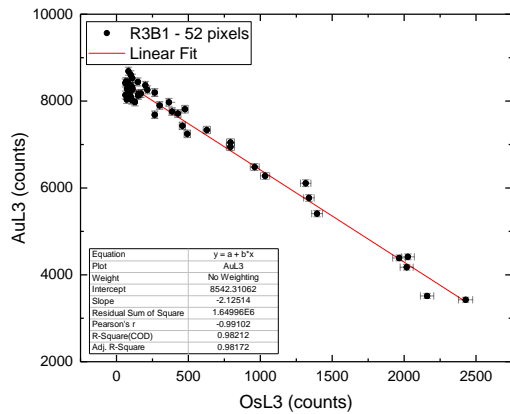


Εικόνα 4.23: Φάσματα με φίλτρο μέσω της τεχνικής MA-XRF για το κράμα χρυσού και του πλατινοειδούς εγκλείσματος R3B1, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixels.

Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X

Μελετώντας τα καταγεγραμμένα γεγονότα των χαρακτηριστικών ακτίνων-X των στοιχείων ενδιαφέροντος για την περιοχή του εγκλείσματος R3B1, παρουσιάζεται μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3. Όσον αφορά στα στοιχεία του εγκλείσματος, η παρουσία τους είναι αλληλένδετη και αυτό αποδεικνύεται με τις γραμμικές προσαρμογές που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.24. Στην περίπτωση των χαρακτηριστικών ακτίνων X των Ag και Au, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες συσχετίσεις από την περιοχή του εγκλείσματος και από παρόμοιου μεγέθους περιοχή του κράματος χρυσού. Για την αξιολόγηση της ποιότητας της γραμμικής προσαρμογής των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων εξετάζεται ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (*R-squared, COD*), μέσω του οποίου, ανάλογα με την τιμή του, λαμβάνονται πληροφορίες για την εξάρτηση των υπό μελέτη στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, για εύρος τιμών του συντελεστή $R^2=0.85-1$, υποδηλώνεται πως οι εντάσεις είναι στατιστικά όμοιες και η εξάρτησή τους μπορεί να εκφραστεί μέσω της γραμμικής σχέσης $y=x$, για εύρος $R^2=0.70-1$, υποδηλώνεται πως οι εντάσεις είναι στατιστικά διαφορετικές και η εξάρτησή τους μπορεί να εκφραστεί μέσω της γραμμικής σχέσης $y=mx+c$, ενώ για εύρος $R^2<0.70$, οι εντάσεις είναι στατιστικά διαφορετικές [33]. Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι συντελεστές R^2 για τη συσχέτιση των εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X των στοιχείων ενδιαφέροντος για το έγκλεισμα R3B1.





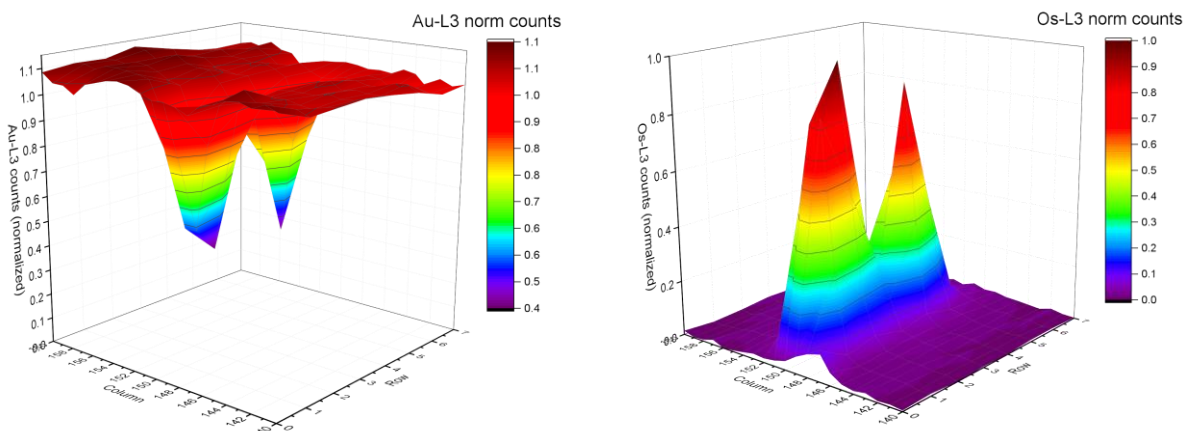
Εικόνα 4.24: Συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X Os-Lα - Ir-Lα, Os-Lα - Ru-Kα, Au-Lα - Os-Lα και Ag-K - Au-Lα για το έγκλεισμα R3B1 και των χαρακτηριστικών ακτίνων X Ag-K - Au-Lα του κράματος χρυσού, από περιοχές που περιέχουν τον ίδιο αριθμό pixels.

Πίνακας 4.10: Συντελεστής προσδιορισμού R^2 για τη συσχέτιση των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X για τα στοιχεία Os, Ir, Ru, Au.

Συσχέτιση εντάσεων	Συντελεστής R^2
Os-L3 - Ir-L3	0.99
Os-L3 - Ru-Kα	0.98
Au-L3 - Os-L3	0.98

Με βάση το προαναφερθέν κριτήριο, η εξάρτηση των στοιχείων Os-Ir, Os-Ru και Os-Au είναι άκρως γραμμική. Για το κράμα, η κατανομή των γεγονότων δεν παρουσιάζει γραμμικότητα, αλλά μία στατιστικού χαρακτήρα διακύμανση. Για τα στοιχεία Ag και Au έχει εξαχθεί ο μέσος όρος των γεγονότων και παρατηρείται πως παρουσιάζει μείωση στην περιοχή του εγκλείσματος.

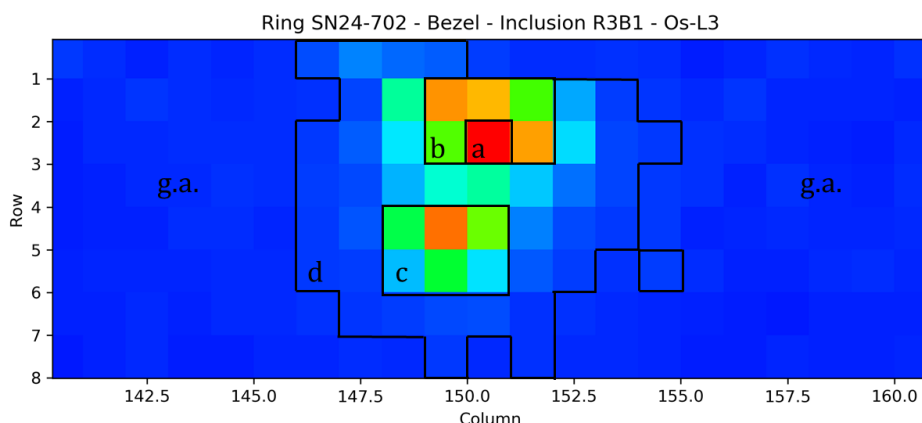
Συγκρίνοντας τις εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Au-L3 – Os-L3, εμφανίζεται αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά, που υποδηλώνει την μείωση καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La στην περιοχή του εγκλείσματος. Αυτή η συμπεριφορά, παρουσιάζεται επίσης στην Εικόνα 4.25, όπου μέσω του προγράμματος OriginPro, απεικονίζεται η δισδιάστατη (2D) χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές ακτίνες Au-La και Os-La. Η κανονικοποίηση για τον χρυσό έγινε ως προς τη μέση τιμή της έντασης της Au-La από μία εκτεταμένη περιοχή «καθαρού» κράματος χρυσού, ενώ, η κανονικοποίηση για το όσμιο έγινε ως προς την αντίστοιχη μέγιστη μετρούμενη ένταση της Os-La. Μέσω αυτής της τρισδιάστατης απεικόνισης αναδεικνύονται τα δύο κέντρα βάρους του πλατινοειδούς εγκλείσματος. Παρόλο που παρουσιάζει αυτή τη μορφή, θεωρείται ένα έγκλεισμα, αλλά είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένο στο κράμα χρυσού.



Εικόνα 4.25: Χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές γραμμές Au-La και Os-La.

Τοπολογία εγκλεισμάτων

Εφαρμόζοντας την μεθοδολογία της παραγράφου 4.2 για την διερεύνηση της τοπολογίας ενός πλατινοειδούς εγκλείσματος προσδιορίστηκαν οι λόγοι εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-La/Os-Lβ, Ir-La/Ir-Lβ, Au-La/Au-Lβ και Au-La/Au-Mαβ, για διαφορετικές περιοχές του εγκλείσματος, ενώ οι σχετικές εντάσεις Au-La συγκρίνονται με τους αντίστοιχους λόγους για περιοχές του καθαρού κράματος χρυσού. Στην Εικόνα 4.26 παρουσιάζονται οι διαφορετικές περιοχές μελέτης του εγκλείσματος R3B1 και στον Πίνακα 4.11 παρατίθενται οι σχετικές εντάσεις. Τα στατιστικά σφάλματα για τους λόγους εντάσεων Au-La προκύπτουν από την περιοχή του κράματος, ενώ για τις εντάσεις Os-La και Ir-La, από την περιοχή μελέτης d του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.26: Διαφορετικές περιοχές μελέτης για το έγκλεισμα R3B1. Η περιοχή g.a. απευθύνεται στο «καθαρό» κράμα χρυσού.

Πίνακας 4.11: Λόγοι εντάσεων $La/L\beta$ και $La/Ma\beta$ των καταγεγραμμένων γεγονότων των επιμέρους περιοχών του εγκλείσματος R3B1.

R3B1	Αριθμός pixels	$\frac{Os - La}{Os - L\beta}$	$\frac{Ir - La}{Ir - L\beta}$	$\frac{Au - La}{Au - L\beta}$	$\frac{Au - La}{Au - Ma\beta}$	$\frac{Ag - K}{Ag - L}$
		± 0.013	± 0.013	± 0.001	± 0.18	± 17
Κράμα χρυσού (g.a.)	469			0.992	58.12	140
R3B1 a	1	0.926	0.942	0.959	94.81	
R3B1 b	6	0.925	0.980	1.002	53.14	
R3B1 c	6	0.907	0.988	0.986	54.02	
R3B1 d	52	0.915	0.953	0.973	57.44	180

Όπως παρατηρείται, οι λόγοι $Au-La/Au-L\beta$ και $Au-La/Au-Ma\beta$ δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ των τιμών του κράματος και του εγκλείσματος. Η μόνη διαφοροποίηση φαίνεται στην περίπτωση της περιοχής a, όπου παρατηρείται αυξημένη τιμή του λόγου $Au-La/Au-Ma\beta$ που όμως οφείλεται στη μικρή στατιστική καταγραφής γεγονότων για την «οικογένεια» κορυφών $Ma\beta$. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις σχετικές εντάσεις των κραμάτων χρυσού (Πίνακας 4.5) παρατηρείται μείωση στην τιμή του λόγου $Au-La/Au-Ma\beta$, η οποία θα μπορούσε να ερμηνευτεί από τον εμπλουτισμό σε χρυσό της επιφάνειας του κράματος του δακτυλιδιού.

Μελετώντας τα τρία σενάρια της παραγράφου 4.2, η υπόθεση ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές Au να εκπέμπονται κάτω από το έγκλεισμα απορρίπτεται, καθώς αυτό θα συνεπαγόταν απορρόφηση των χαρακτηριστικών κορυφών $Au-L\beta$, άρα και διαφοροποίηση στον λόγο εντάσεων $Au-La/Au-L\beta$. Επίσης, σε περίπτωση που το έγκλεισμα καλύπτονταν

με επιφανειακό στρώμα χρυσού, θα αναμενόταν διαφοροποίηση στον λόγο Au-La/Au-Mαβ, καθώς οι Au-La, λόγω του μεγαλύτερου βάθους από το οποίο ανιχνεύονται θα παρουσίαζαν σχετικά μικρότερη ένταση. Άρα, εν τέλει, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές του χρυσού, προέρχονται από την περιοχή γύρω από το έγκλεισμα, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους της δέσμης, τουλάχιστον σε μια διεύθυνση.

■ Διαστάσεις εγκλεισμάτων

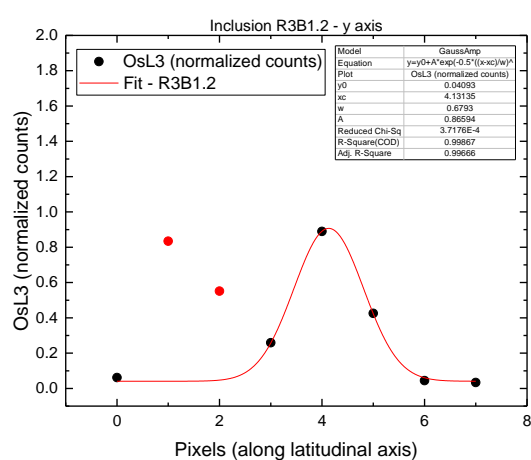
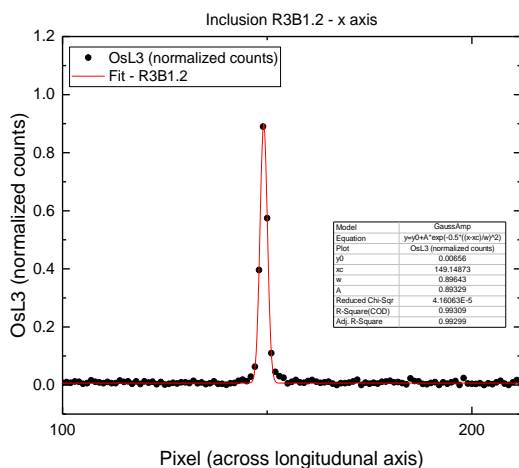
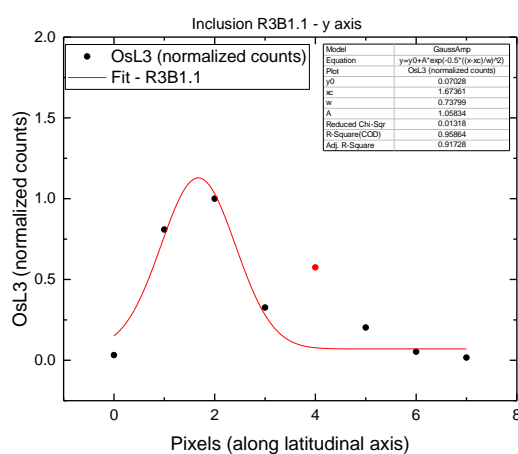
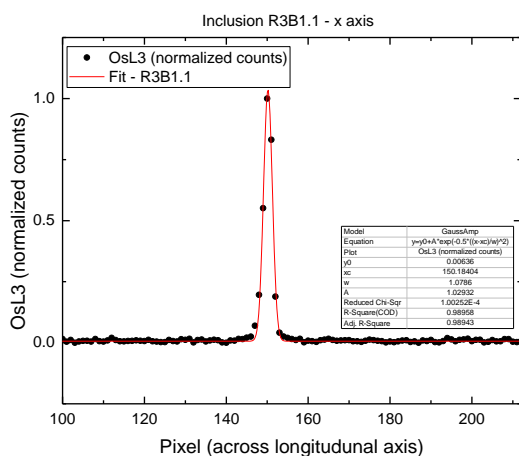
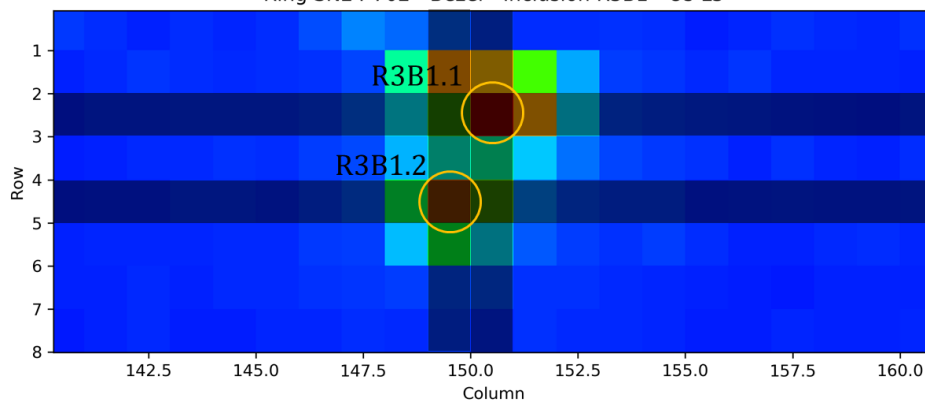
Οι τρισδιάστατες κατανομές (Εικόνα 4.25) αποκαλύπτουν ένα ασύμμετρο δισδιάστατο γκαουσιανό προφίλ, μέσω του οποίου μπορεί να εξαχθεί μία πρώτη εκτίμηση των χωρικών διαστάσεων των εγκλεισμάτων. Μέσω του εργαλείου RGB Correlator του προγράμματος PyMca, εξάγονται οι εντάσεις της χαρακτηριστικής Os-L3 στη γραμμή (row, x-axis) και στήλη (column, y-axis) που διέρχεται από το κεντρικό pixel κάθε εγκλείσματος, ως προς τη μέγιστη τιμή τους στον στοιχειακό χάρτη. Αυτή η διαδικασία, γίνεται με βάση τον απεικονιστικό χάρτη του Os, καθώς είναι το στοιχείο που ανιχνεύεται με την μεγαλύτερη σχετική ένταση από τα υπόλοιπα 2 πλατινοειδή στοιχεία. Μέσω του προγράμματος OriginPro, εφαρμόζεται γκαουσιανή προσαρμογή (GaussAmp) των γεγονότων για κάθε άξονα και μέσω της σχέσης

$$(FWHM) = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot w \quad (4.6)$$

προκύπτει το εύρος της καμπύλης της κάθε κατανομής, το οποίο αντιστοιχεί στα pixel που καταλαμβάνει κάθε έγκλεισμα, $(FWHM)_{\text{pixel}}$. Στη συνέχεια, γνωρίζοντας ότι οι διαστάσεις κάθε pixel για αυτή τη σάρωση είναι $60 \times 50 \mu\text{m}$, υπολογίζεται το $(FWHM)_{\text{exp}}$. Μέσω της σχέσης (4.7) θεωρώντας ότι οι διαστάσεις της δέσμης είναι $70 \pm 10 \mu\text{m}$, μπορούν να υπολογιστούν οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων (Πίνακας 4.12). Στην περίπτωση του εγκλείσματος R3B1, εξετάζονται τα δύο κέντρα ξεχωριστά.

$$\begin{aligned} (FWHM)_{\text{exp}}^2 &= (FWHM)_{\text{beam}}^2 + (FWHM)_{\text{PGM}}^2 \Rightarrow \\ (FWHM)_{\text{PGM}} &= \sqrt{(FWHM)_{\text{exp}}^2 - (FWHM)_{\text{beam}}^2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Ring SN24-702 - Bezel - Inclusion R3B1 - Os-L3

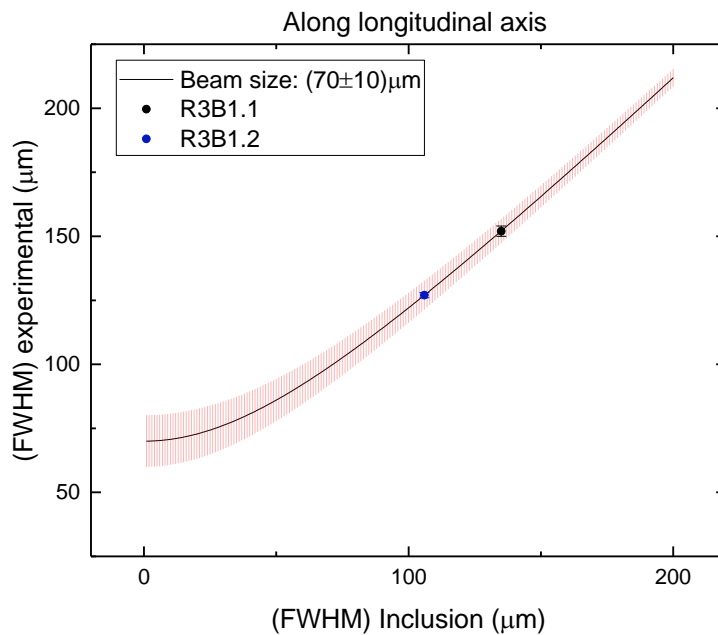


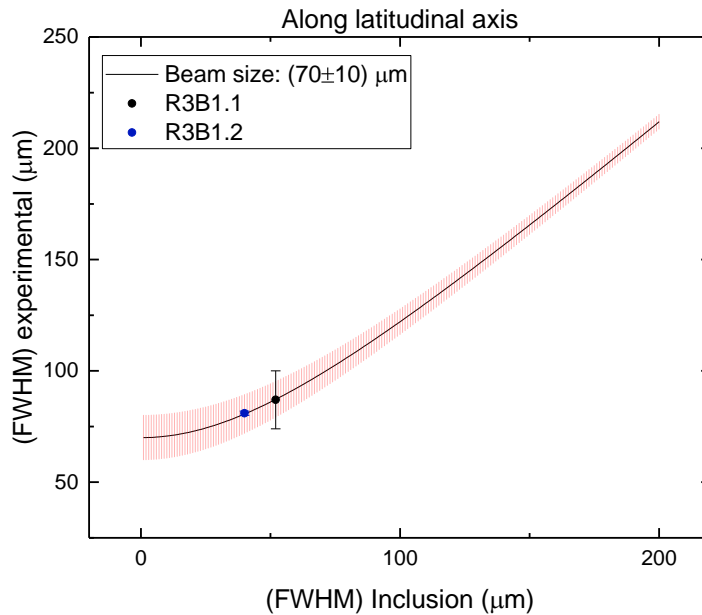
Εικόνα 4.27: Γκαουσιανή προσαρμογή των προβολών των κανονικοποιημένων γεγονότων για τις γραμμές και τις στήλες των κεντρικών pixel του εγκλείσματος R3B1.

Πίνακας 4.12: Αριθμός των pixel και διαστάσεις (μm) του εγκλείσματος R3B1 στις κάθετες διευθύνσεις αναφοράς.

PGE	axis	w	(FWHM) _{pixel}	(FWHM) _{exp} (μm)	(FWHM) _{beam} (μm)	(FWHM) _{PGE} (μm)
R3B1.1	x	1.08 ± 0.01	2.5	152 ± 2	70 ± 10	135 ± 4
	y	0.74 ± 0.124	1.7	87 ± 15	70 ± 10	52 ± 13
R3B1.2	x	0.90 ± 0.01	2.1	127 ± 1	70 ± 10	106 ± 5
	y	0.68 ± 0.02	1.6	80 ± 2	70 ± 10	39 ± 7

Στην περίπτωση της κατανομής στον κάθετο άξονα του εγκλείσματος R3B1.1, τα δεδομένα περιλαμβάνουν και γεγονότα που αντιστοιχούν στο κέντρο του R3B1.2 (κόκκινα σημεία) και δεν λαμβάνονται υπόψιν στην προσαρμογή. Το αντίστοιχο συμβαίνει και για την κατανομή του εγκλείσματος R3B1.2. Όμως, η αβεβαιότητα στον ακριβή προσδιορισμό της δέσμης, παράγει μεγάλο σφάλμα στο $(FWHM)_{exp}$, το οποίο μπορεί να μεταφραστεί σε ένα μεγάλο εύρος πιθανών διαστάσεων του εγκλείσματος. Μέσω της σχέσης (4.7), υπολογίζεται ένα θεωρητικό $(FWHM)_{exp}$ το οποίο προκύπτει για συγκεκριμένη εκτίμηση στο μέγεθος της διαμέτρου της δέσμης και για αυξανόμενες διαστάσεις εγκλείσματος (Εικόνα 4.27). Στη θεωρητική καμπύλη του $(FWHM)_{exp}$ παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές, όπως έχουν προκύψει από τη γκαουσιανή προσαρμογή των κανονικοποιημένων γεγονότων των Os-La στις 2 κάθετες διευθύνσεις ξεχωριστά.

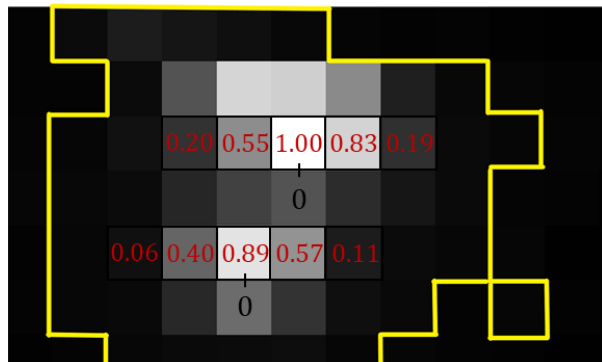
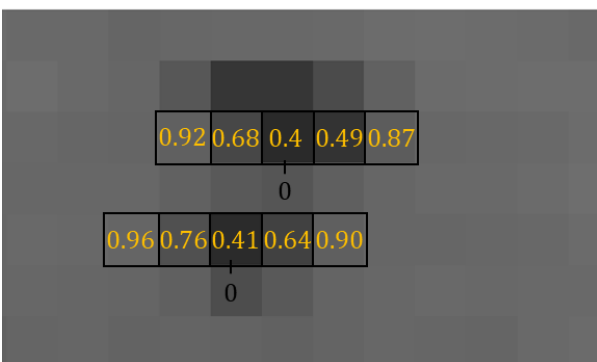




Εικόνα 4.28: Θεωρητική προσέγγιση $(FWHM)_{exp}$ για $(FWHM)_{δέσμης} = (70 \pm 10) \mu m$. Ο υπολογισμός έχει γίνει για εκτιμώμενο $(FWHM)_{PGE}$ από 0 μm έως 200 μm ,

Με σκοπό να ερμηνευτεί η καταγραφή των χαρακτηριστικών ακτίνων X του χρυσού ακόμα και στο κεντρικό pixel του εγκλείσματος αναπτύχθηκε ένα μοντέλο προσομοίωσης των καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La και Os-La στο κεντρικό και στα γειτονικά pixels που καταγράφεται η παρουσία των πλατινοειδών στοιχείων. Η προσομοίωση αυτή μέσω της σύγκρισης με τα πειραματικά δεδομένα μπορεί επίσης να βοηθήσει περαιτέρω στην πιο ασφαλή και περιοριστική εκτίμηση των διαστάσεων των εγκλεισμάτων.

Πιο αναλυτικά, στην Εικόνα 4.29 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες τιμές των καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La και Os-La σε 2 οριζόντιες (x) διευθύνσεις για τα εγκλείσματα R3B1.1 και R3B1.2. Στο κεντρικό pixel των 2 διευθύνσεων (pixel 0) παρουσιάζεται η χαμηλότερη κανονικοποιημένη ένταση Au-La (και αντίστοιχα, η υψηλότερη κανονικοποιημένη ένταση Os-La). Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι η θεωρητική προσέγγιση της μετρούμενης κατανομής των εντάσεων Au-La και του Os-La.



Έγκλεισμα	Pixel	Μέσος όρος εντάσεων	
		Au	Os
R3B1.1	±2	0.89 ± 4%	0.19 ± 4%
	±1	0.58 ± 23%	0.69 ± 29%
	0	0.4 ± 10%	1.00
R3B1.2	±2	0.93 ± 5%	0.085 ± 41%
	±1	0.70 ± 12%	0.48 ± 25%
	0	0.41 ± 10%	0.89

Εικόνα 4.29: Κανονικοποιημένες εντάσεις Au-La και Os-La για το κεντρικό pixel των εγκλεισμάτων και τα γειτονικά τους.

Θεωρώντας πως η κατανομή του μεγέθους της δέσμης σε μία διάσταση περιγράφεται από μια γκαουσιανή κατανομή (σχέση (4.8))

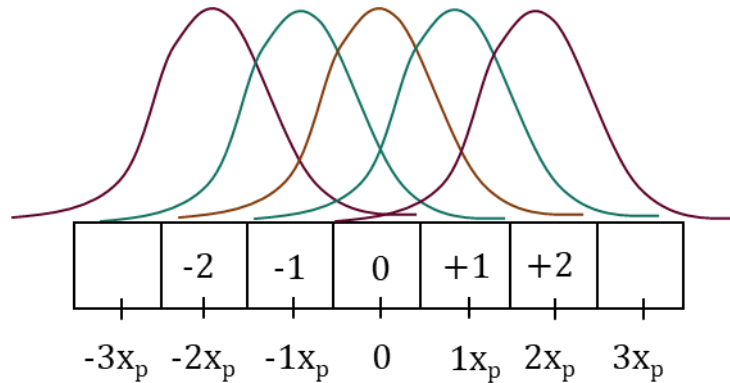
$$f(x) = e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.8)$$

όπου

- x Ανεξάρτητη μεταβλητή που εκφράζει την απόσταση σε σχέση με το pixel 0
- x_c Η απόσταση του κεντροειδούς της κατανομής σε σχέση με το κέντρο του pixel 0
- σ η τυπική απόκλιση του του μεγέθους της δέσμης

εκτιμάται θεωρητικά η σχετική παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας σε διάφορα pixels που κατανέμονται συμμετρικά στην οριζόντια διεύθυνση από το pixel αναφοράς (0), καθώς η δέσμη διέρχεται διαδοχικά από διαφορετικές θέσεις. Πιο συγκεκριμένα, γνωρίζοντας το μέγεθος ενός pixel κατά τον οριζόντιο άξονα (x_p=60μm), υπολογίζεται η σχετική κατανομή της έντασης πέντε γκαουσιανών που έχουν κεντροειδή στα εξεταζόμενα

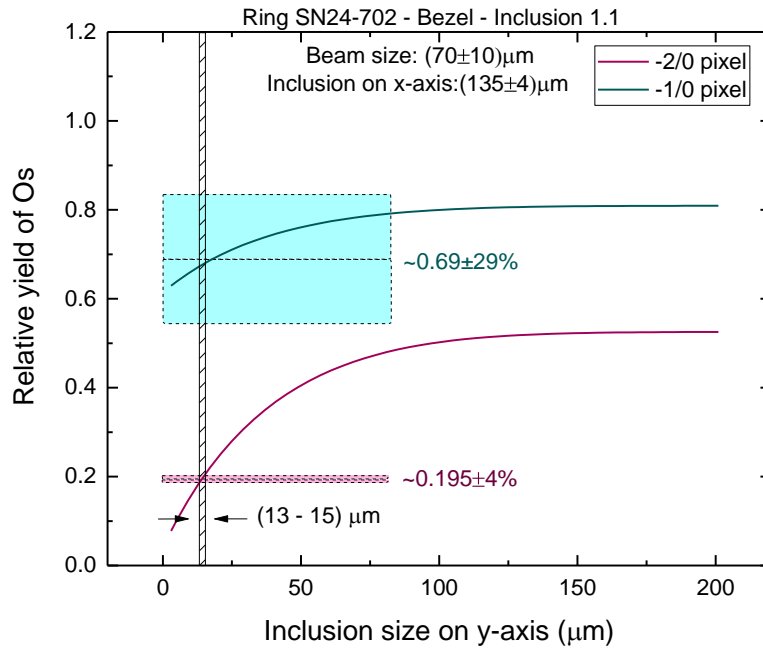
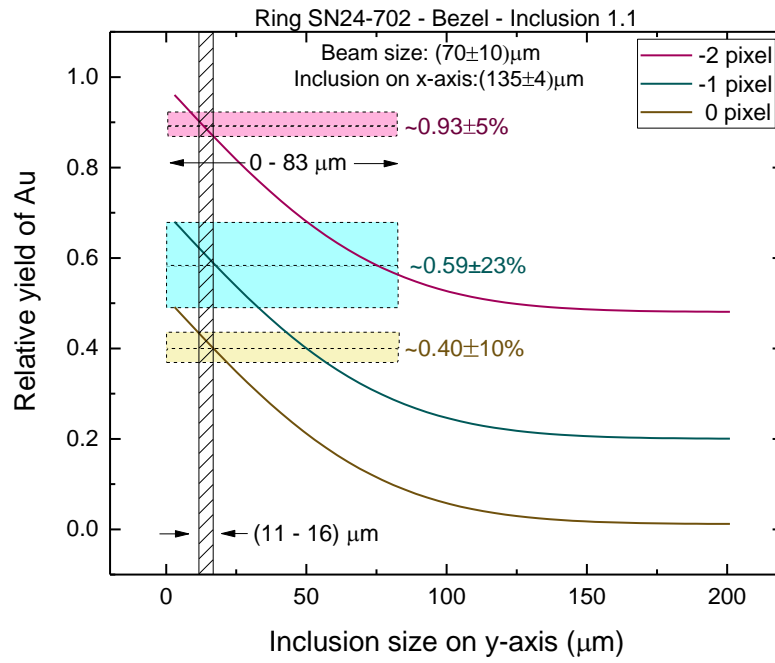
pixels και προσδιορίζεται κάθε φορά το ποσοστό της δέσμης που αλληλεπιδρά είτε με το πλατινοειδές έγκλεισμα, είτε με το κράμα χρυσού στην επιφάνεια που δεν καλύπτεται από το έγκλεισμα (Εικόνα 4.30).



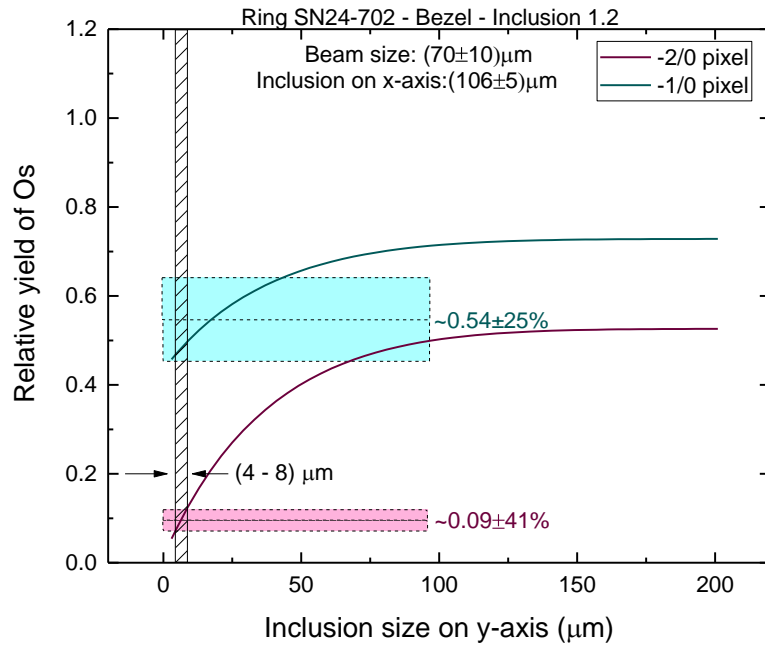
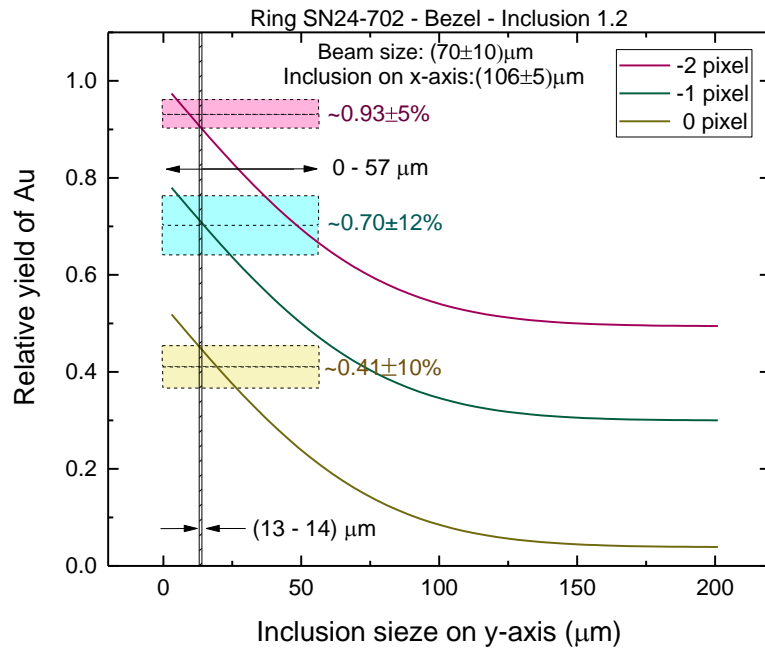
Εικόνα 4.30: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής της δέσμης, όπως διέρχεται από τη σειρά των pixel.

Για να λάβουμε υπόψη το μέγεθος του εγκλείσματος στην κάθετη διεύθυνση, για κάθε οριζόντιο pixel ($-2, -1, 0, 1, 2$) εφαρμόζεται ένας γραμμικός συνδυασμός δύο μονοδιάστατων γκαουσιανών (κατά τον άξονα-x στο αντίστοιχο pixel και μία δεύτερη κατά τον άξονα-y συμμετρική ως προς τον οριζόντια διεύθυνση), που εκφράζουν την δισδιάστατη κατανομή του μεγέθους της δέσμης.

Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται οι θεωρητικές εκτιμήσεις των σχετικών εντάσεων Au-La και Os-La (στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται η σχετική κατανομή έντασης των pixel -2 και -1 ως προς pixel 0). Σε αυτές τις θεωρητικές καμπύλες, προστίθενται ο μέσος όρος των πειραματικών δεδομένων από τα pixels $\pm 2, \pm 1$ και 0 , με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις τους. Ο κοινός τόπος των καμπυλών προσδιορίζει το εύρος των διαστάσεων των εγκλεισμάτων στον άξονα-y. Στον πίνακα, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι εκτιμώμενες διαστάσεις των εγκλεισμάτων R3B1.1 και R3B1.2 με βάση τις θεωρητικές εκτιμήσεις των σχετικών εντάσεων Au-La και Os-La στους δύο άξονες και συγκρίνονται με τις διαστάσεις, όπως έχουν εξαχθεί από τις γκαουσιανές προσαρμογές της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-La.



Εικόνα 4.31: Κατανομή Au και Os για τα pixel -2, -1, 0 για το έγκλεισμα R3B1.1 και εύρος διαστάσεων κατά τον y-άξονα.



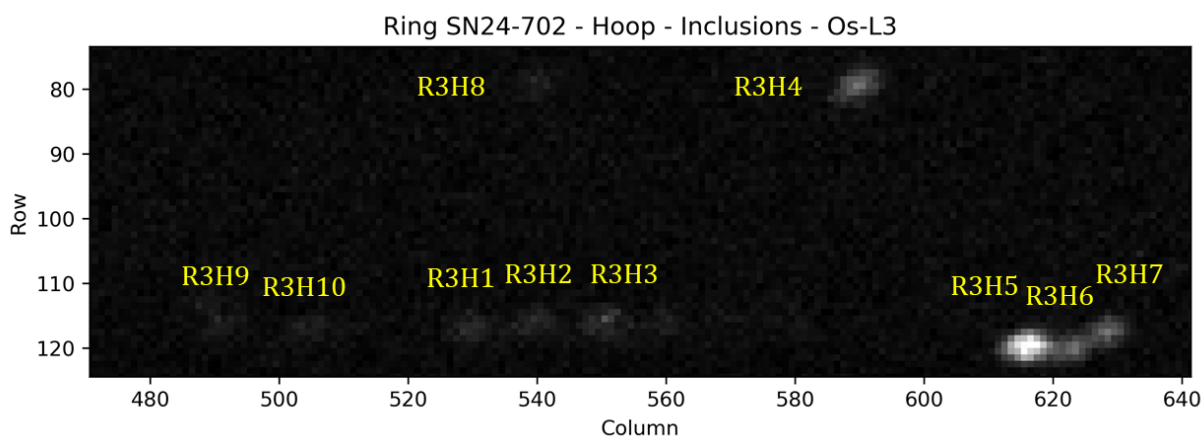
Εικόνα 4.32: Κατανομή Au και Os για τα pixel -2, -1, 0 για το έγκλεισμα R3B1.2 και εύρος διαστάσεων κατά τον y -άξονα.

Πίνακας 4.13: Εκτίμηση των διαστάσεων των εγκλεισμάτων μέσω των δύο προσεγγιστικών μεθόδων. Μέθοδος 1: Μέσω γκαουσιανών προσαρμογών στην ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-La. Μέθοδος 2: Μέσω της θεωρητικής εκτίμησης των σχετικών εντάσεων Au-La και Os-La.

Έγκλεισμα	Εύρος εκτιμώμενων διαστάσεων (μm)				
	x		y		
	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	
R3B1.1	135 ± 4	128 – 140	52 ± 13	Au	11 – 16
				Os	13 – 15
R3B1.2	106 ± 5	98 – 114	39 ± 7	Au	13 – 14
				Os:	4 – 8

4.5.2 Τα εγκλείσματα του κρίκου

Στον κρίκο του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) εντοπίστηκαν δέκα (10) εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων, εκ των οποίων τα 8 εμφανίζονται σε γραμμική διάταξη. Στην Εικόνα 4.33 παρουσιάζεται ο χάρτης της στοιχειακής κατανομής του Os, επικεντρωμένος στην περιοχή των πλατινοειδών εγκλεισμάτων του κρίκου, όπως έχει εξαχθεί από τη σάρωση 3.2.



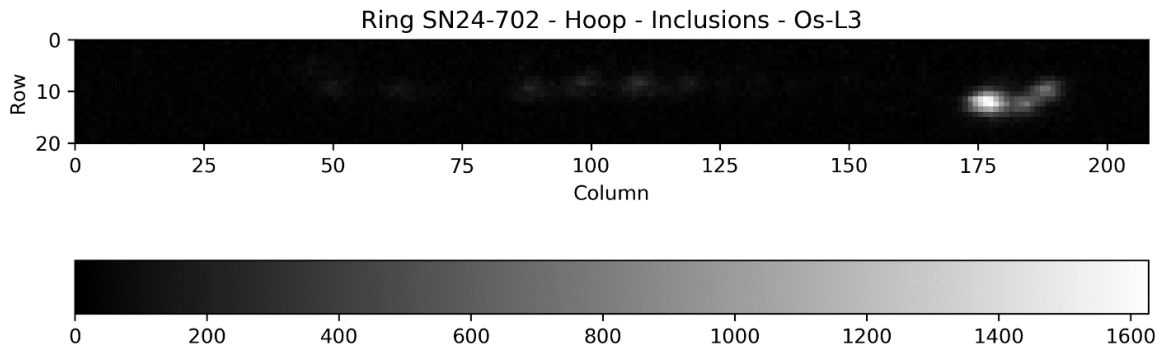
Εικόνα 4.33: Δακτυλίδι 3 (SN24-702). Τα εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων του κρίκου και η διακριτική ονομασία τους. Ο απεικονιστικός χάρτης έχει εξαχθεί από τη σάρωση 3.2.

Για την πιο λεπτομερή ανάλυση των εγκλεισμάτων, λήφθηκαν επιπλέον σαρώσεις επικεντρωμένες στις περιοχές τους. Τα εγκλείσματα R3H1, R3H2 και R3H3 μελετήθηκαν μέσω της σάρωσης 3.5, ενώ τα εγκλείσματα R3H5, R3H6 και R3H7 από τη σάρωση 3.7.

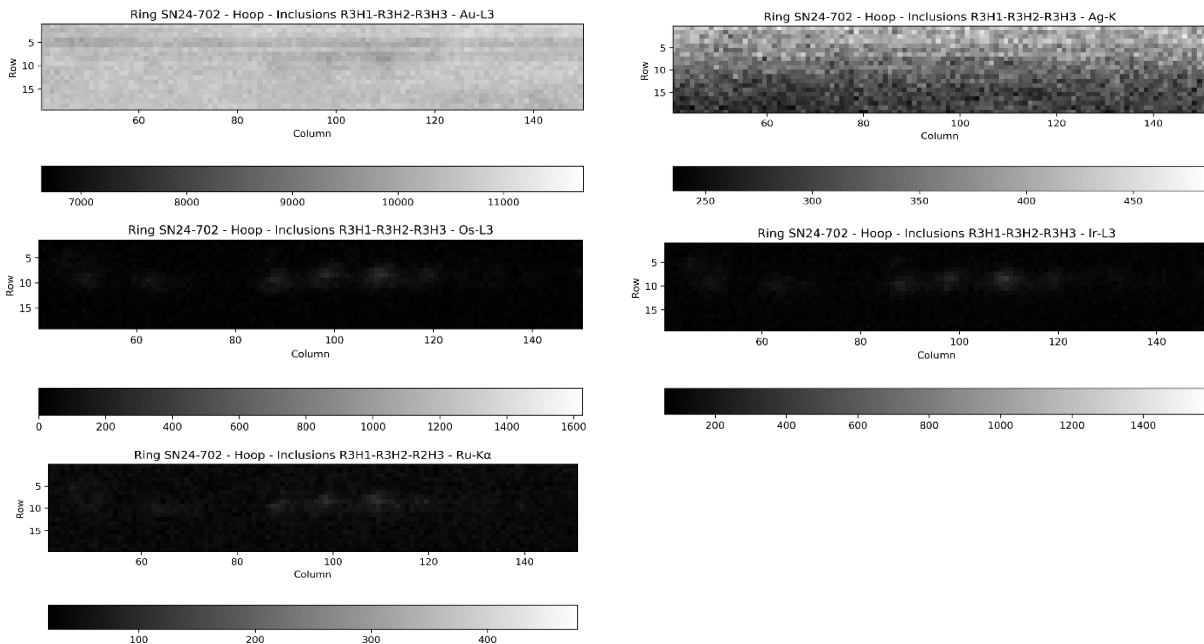
Τα εγκλείσματα R3H1 – R3H2 – R3H3

Στην Εικόνα 4.34 παρουσιάζεται ενδεικτικά ο χάρτης της στοιχειακής κατανομής του Οσμίου, όπως εξάχθηκε από την σάρωση 3.5. Στην Εικόνα 4.35 απεικονίζεται μεγεθυμένη η

περιοχή των εγκλεισμάτων R3H1 – R3H2 – R3H3 όπως προέκυψε από την ένταση των L3- χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Au, Ag, Os, Ir και Ru.

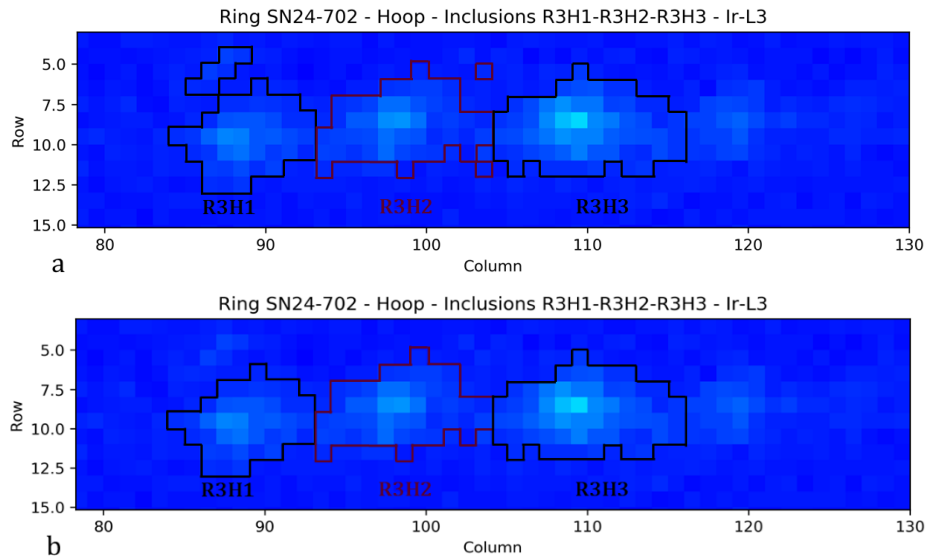


Εικόνα 4.34: Πλήρης απεικονιστικός χάρτης στοιχειακής κατανομής της κορυφής Os-L της σάρωσης 3.5.



Εικόνα 4.35: Χάρτες στοιχειακής κατανομής των στοιχείων Au, Ag, Os, Ir και Ru στην περιοχή των εγκλεισμάτων R3H1, R3H2 και R3H3 όπως προέκυψαν από τη σάρωση 3.5.

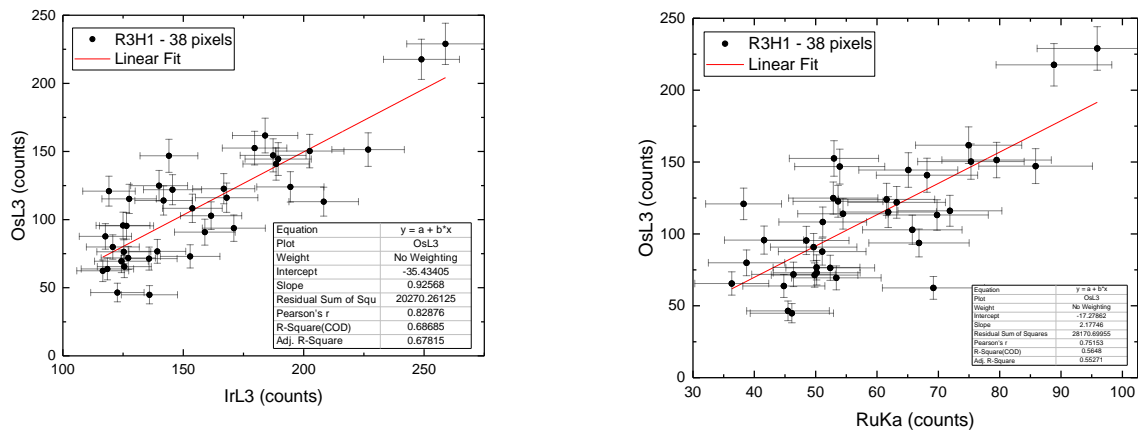
Μέσω της σχέσης (4.5) δημιουργείται η οριοθέτηση των εγκλεισμάτων, η οποία έγινε με βάση το Ir, καθώς είναι το στοιχείο με τον μεγαλύτερο απόλυτο αριθμό ανιχνευόμενων γεγονότων (Εικόνα 4.36a). Με μικρές εξαιρέσεις δημιουργήθηκαν στη συνέχεια τα συγκεντρωτικά φάσματα των αντίστοιχων περιοχών των εγκλεισμάτων R3H1, R3H2 και R3H3 (Εικόνα 4.36b) με τη χρήση του εργαλείου ROI Imaging του προγράμματος PyMca. Έτσι λοιπόν, το έγκλεισμα R3H1 καταλαμβάνει μία περιοχή 38 pixels, το R3H2 46 pixels και το R3H3 59 pixels.

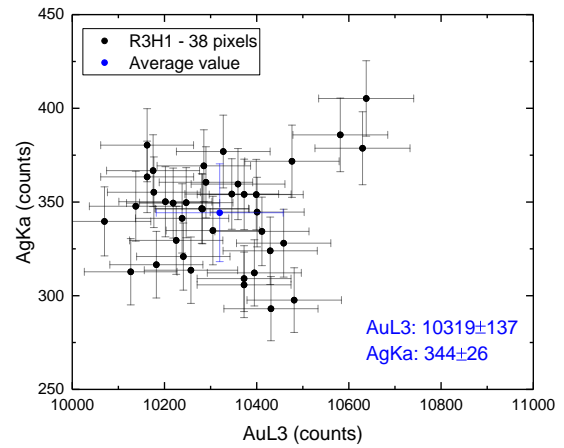
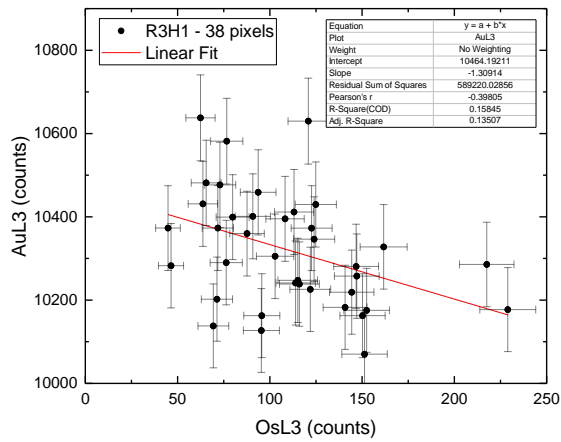


Εικόνα 4.36: (a) Τα εγκλείσματα R3H1, R3H2 και R3H3 του κρίκου του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) με βάση τον κανόνα 3σ. (b) Οι περιοχές από τις οποίες εξάγονται τα προς ανάλυση φάσματα.

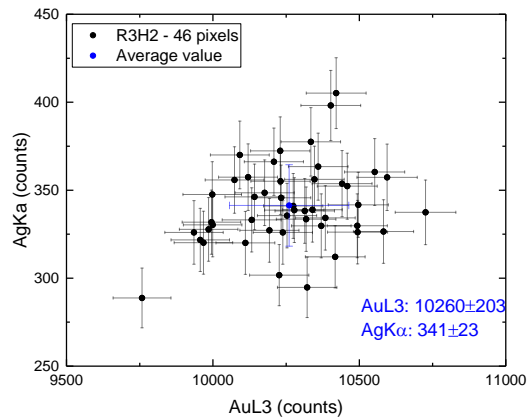
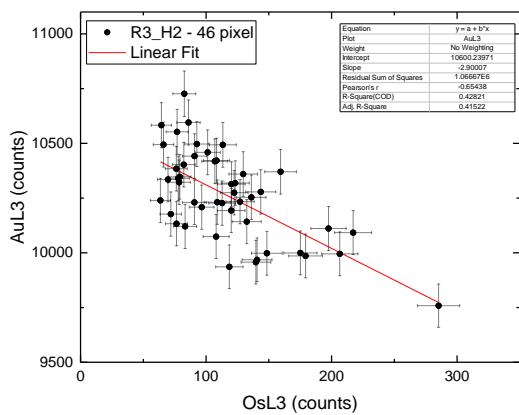
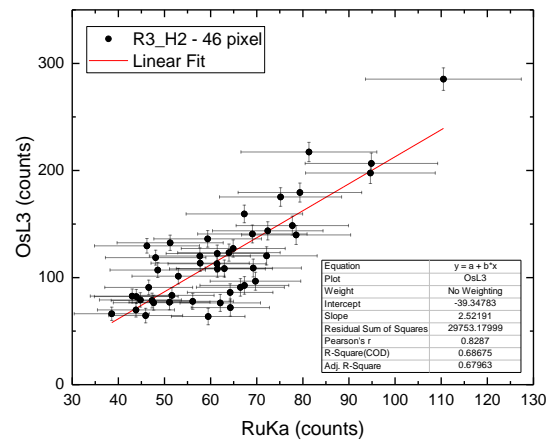
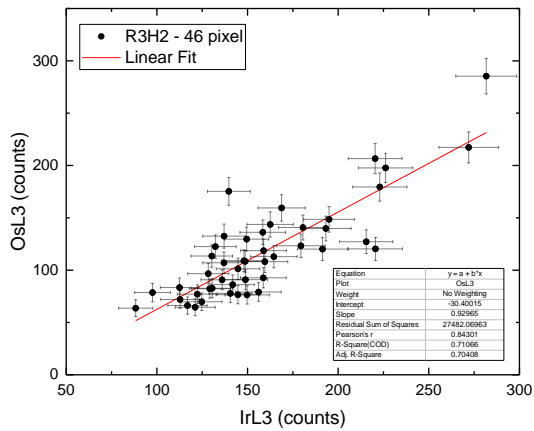
4.5.2.1.1 Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X

Για την διερεύνηση της φύσης των χωρικών συσχετίσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων, γραφήματα συσχέτισης των καταγεγραμμένων ακτίνων X ανά pixel παρουσιάζονται για τα διάφορα στοιχεία στις εικόνες 4.37-4.39, ενώ τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα στον Πίνακα 4.14.

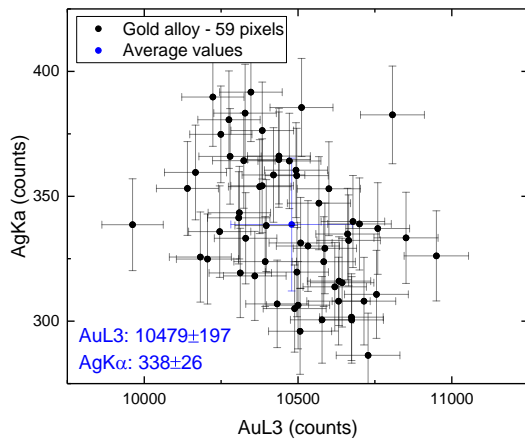
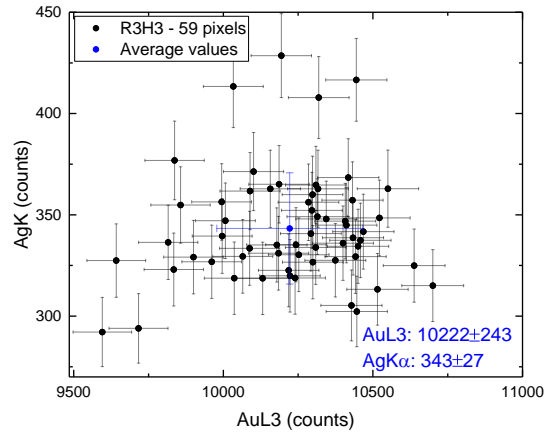
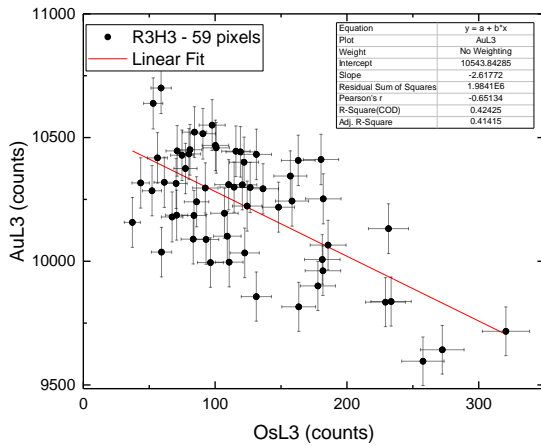
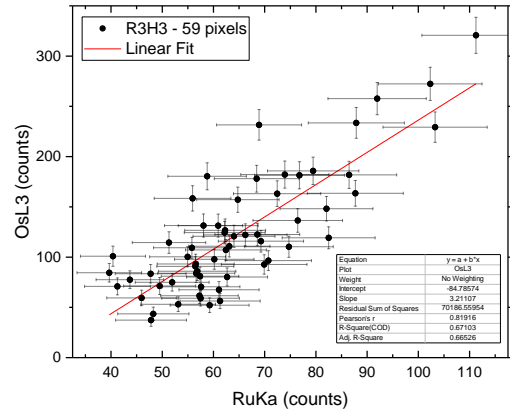
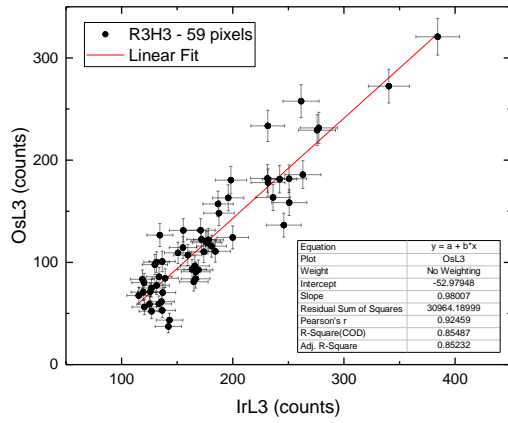




Εικόνα 4.37: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H1.



Εικόνα 4.38: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H2.



Εικόνα 4.39: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H3.

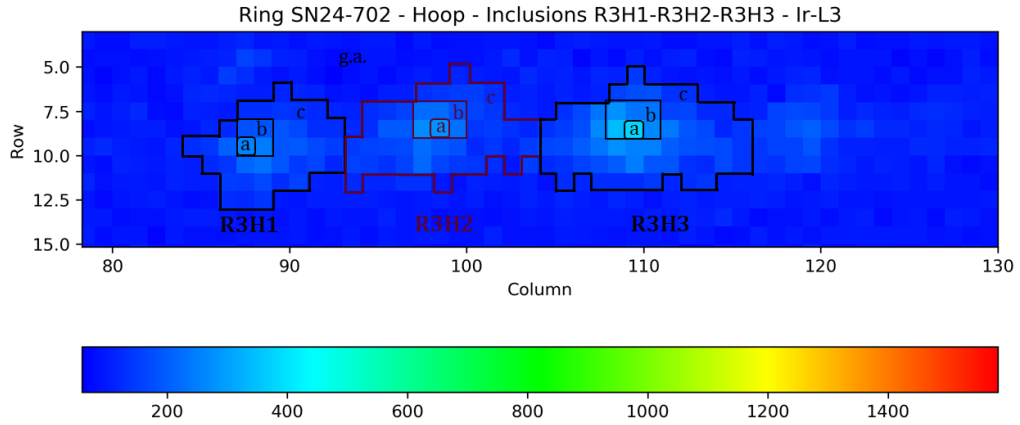
Πίνακας 4.14: Συντελεστής προσδιορισμού R^2 για τη συσχέτιση των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X για τα στοιχεία Os, Ir, Ru, Au για τα εγκλείσματα R3H1, R3H2 και R3H3.

Συσχέτιση εντάσεων Έγκλεισμα	Συντελεστής R^2		
	Os-L3/Ir-L3	Os-L3/Ru-Kα	Au-L3/Os-L3
R3H1	0.69	0.75	0.16
R3H2	0.71	0.69	0.43
R3H3	0.75	0.67	0.42

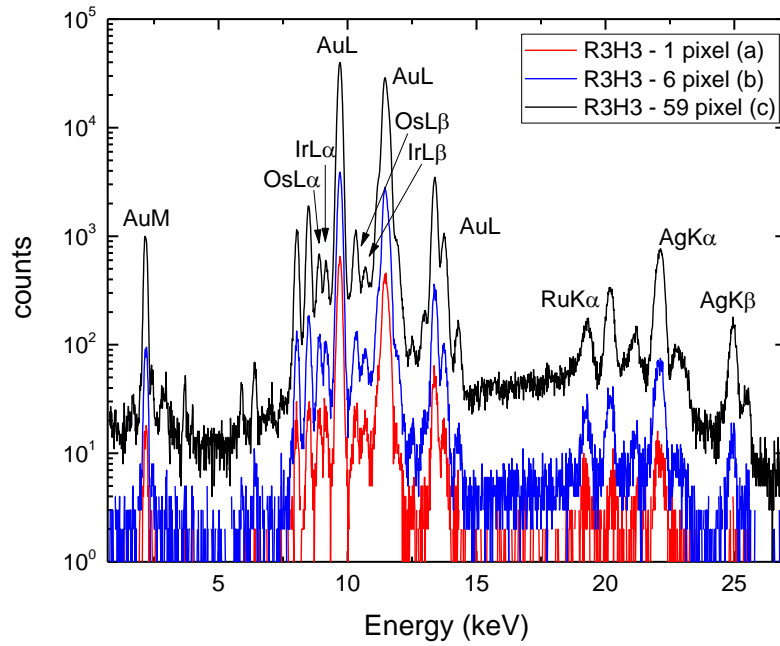
Με βάση το κριτήριο που αναφέρεται στην παράγραφο 4.5.1.1, παρουσιάζεται μία οριακά γραμμική συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων Os-L3/Ir-L3 και Os-L3/Ru-Kα, ενώ τα στοιχεία Au και Os είναι στατιστικά διαφορετικά. Για το κράμα, η κατανομή των γεγονότων δεν παρουσιάζει γραμμικότητα, αλλά μία στατιστικού χαρακτήρα διακύμανση. Για τα στοιχεία Ag και Au έχει εξαχθεί ο μέσος όρος των γεγονότων από την περιοχή των εγκλεισμάτων και από το κράμα για περιοχή ίση σε μέγεθος με το έγκλεισμα R3H3 (Εικόνα 4.39). Συγκρίνοντας τις τιμές, παρατηρείται πως ο μέσος όρος καταγεγραμμένων γεγονότων δεν παρουσιάζει σημαντική διακύμανση.

4.5.2.1.2 Τοπολογία εγκλεισμάτων

Εφαρμόζοντας την μεθοδολογία της παραγράφου 4.2 για την διερεύνηση της τοπολογίας ενός πλατινοειδούς εγκλείσματος προσδιορίστηκαν οι λόγοι εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-Lα/Os-Lβ, Ir-Lα/Ir-Lβ, Au-Lα/Au-Lβ και Au-Lα/Au-Mαβ, για διαφορετικές περιοχές του εγκλείσματος, ενώ οι σχετικές εντάσεις Au-Lα συγκρίνονται με τους αντίστοιχους λόγους για περιοχές του καθαρού κράματος χρυσού. Στην Εικόνα 4.40 φαίνονται οι επιμερίσεις κάθε εγκλείσματος και στην Εικόνα 4.41 ενδεικτικά για το έγκλεισμα R3H3, παρουσιάζονται τα φάσματα από αυτές τις περιοχές. Η διαφορά στον αριθμό γεγονότων οφείλεται στον διαφορετικό χρόνο λήψης κάθε φάσματος, δηλαδή ο χρόνος του φάσματος για το 1 pixel είναι 0.5s, για τα 6 pixel 3s και τα 59 pixel 29.5s. Για το κράμα χρυσού, οι τιμές των λόγων στους πίνακες είναι η μέση τιμή των λόγων που προέκυψαν από κάθε περιοχή, ξεχωριστά για τα τρία εγκλείσματα. Τα στατιστικά σφάλματα για τους λόγους του Au προκύπτουν από την περιοχή του κράματος, ενώ για τα στοιχεία Os και Ir, έχει εξαχθεί ενδεικτικά το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής από τις περιοχές c των εγκλεισμάτων R3H1, R3H2, R3H3.



Εικόνα 4.40: Διαφορετικές περιοχές μελέτης για τα εγκλείσματα R3H1, R3H2 και R3H3.



Εικόνα 4.41: Σύγκριση φασμάτων των περιοχών a, b και c για το εγκλείσμα R3H3.

Πίνακας 4.15: Λόγοι εντάσεων $L\alpha/L\beta$ και $L\alpha/M\alpha\beta$ για τα καταγεγραμμένα γεγονότα των επιμέρους περιοχών των εγκλεισμάτων R3H1, R3H2 και R3H3.

R3H1	Αριθμός pixels	$\frac{Os - L\alpha}{Os - L\beta}$	$\frac{Ir - L\alpha}{Ir - L\beta}$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - L\beta}$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - M\alpha\beta}$	$\frac{Ag - K}{Ag - L}$
R3H2		± 0.09	± 0.06	± 0.001	± 0.13	± 24
R3H3						
Κράμα χρυσού (g.a.)	465			1.014	51.03	167
R3H1 a	1	1.04	0.99	1.036	54.39	
R3H1 b	4	1.09	1.18	1.024	52.17	
R3H1 c	38	1.34	1.13	1.012	54.13	
R3H2 a	1	0.94	0.87	1.026	57.01	
R3H2 b	6	1.03	0.93	1.022	54.43	
R3H2 c	46	1.20	1.07	1.013	52.53	
R3H3 a	1	1.12	1.02	1.043	53.10	
R3H3 b	6	1.14	1.04	1.013	54.34	
R3H3 c	59	1.22	1.07	1.015	54.01	

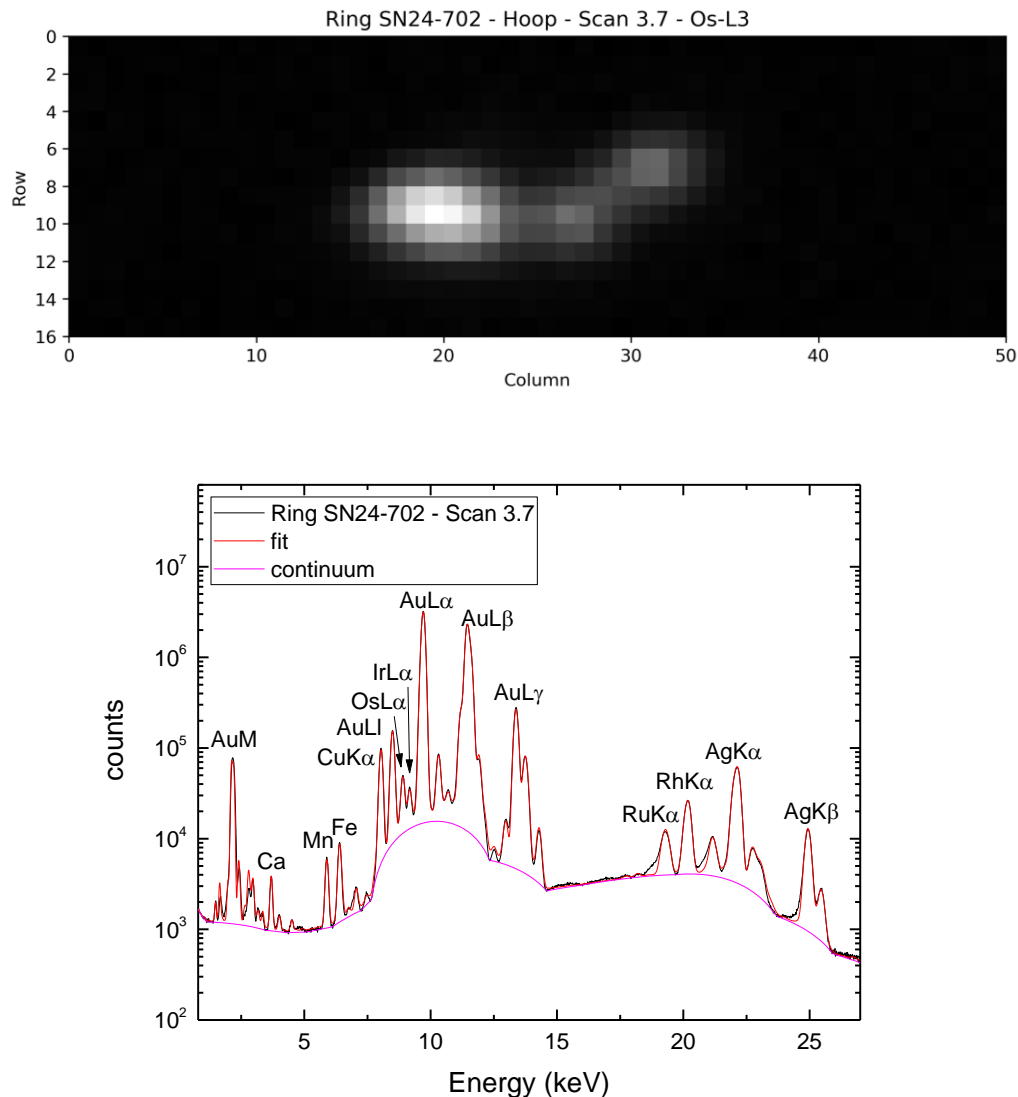
Όπως παρατηρείται, οι λόγοι εντάσεων $Au-L\alpha/Au-L\beta$ και $Au-L\alpha/Au-M\alpha\beta$ δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ των τιμών του κράματος και του εγκλείσματος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις σχετικές εντάσεις των κραμάτων χρυσού (Πίνακας 4.5) παρατηρείται σχετική μείωση στην τιμή του λόγου $Au-L\alpha/Au-M\alpha\beta$, η οποία οφείλεται πιθανότατα στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος του δακτυλιδιού σε Au.

Μελετώντας τα τρία σενάρια της παραγράφου 4.2, η υπόθεση ότι οι ανιχνευόμενες ακτίνες X του Au εκπέμπονται από την περιοχή του κράματος που καλύπτεται επιφανειακά από το έγκλεισμα απορρίπτεται, καθώς αυτό θα συνεπαγόταν επιλεκτική απορρόφηση των χαρακτηριστικών κορυφών $Au-L\beta$, άρα και διαφοροποίηση στον λόγο εντάσεων $Au-L\alpha/Au-L\beta$. Επίσης, σε περίπτωση που το έγκλεισμα καλύπτονταν με επιφανειακό στρώμα χρυσού, θα αναμενόταν μια έντονη διαφοροποίηση στον λόγο $Au-L\alpha/Au-M\alpha\beta$, καθώς οι ακτίνες X του $Au-L\alpha$, λόγω του μεγαλύτερου βάθους από το οποίο ανιχνεύονται θα ανιχνεύονταν με σχετικά μικρότερη ένταση. Άρα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανιχνευόμενες ακτίνες X του χρυσού, προέρχονται από την περιοχή περιφερειακά του εγκλείσματος, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους της δέσμης, τουλάχιστον σε μια διεύθυνση.

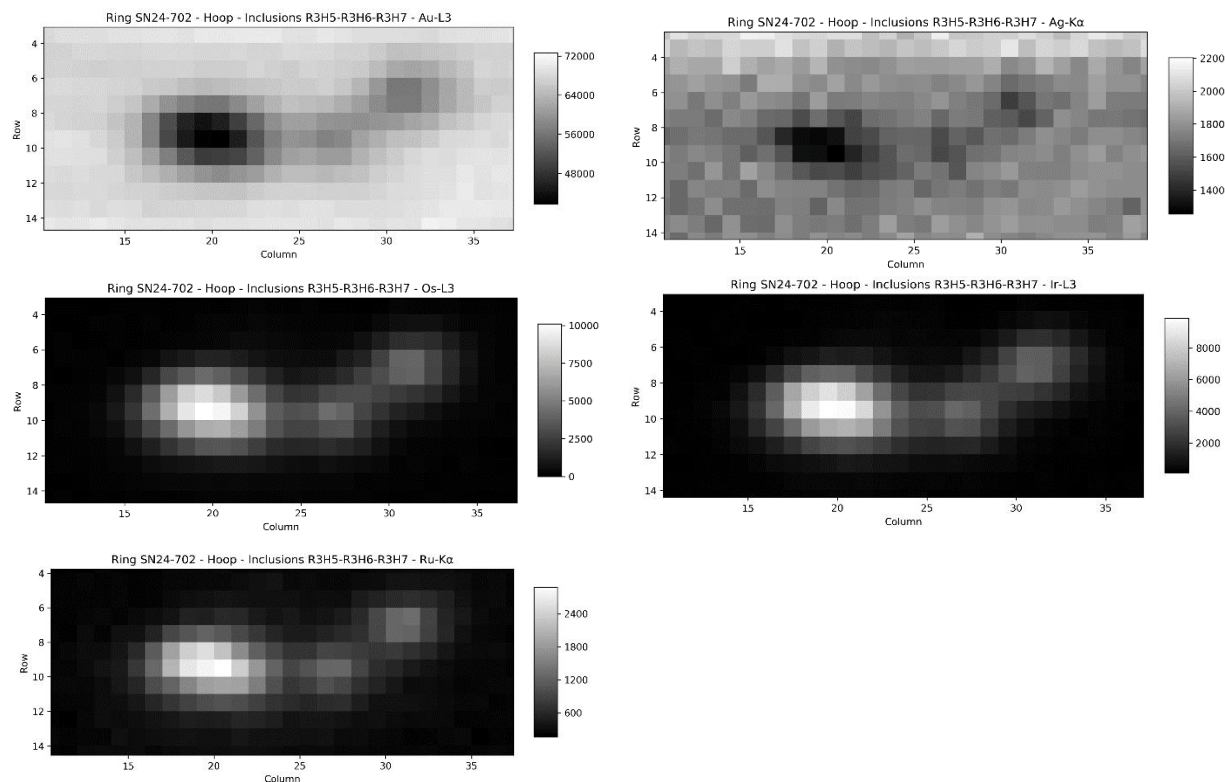
Τα εγκλείσματα R3H5 - R3H6 - R3H7

Τα δεδομένα για την ανάλυση των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6 και R3H7 λήφθηκαν από το την σάρωση 3.7 (Πίνακας 3.5). Στην Εικόνα 4.42 παρουσιάζεται ενδεικτικά ο χάρτης της

στοιχειακή κατανομή του Οσμίου (Os-L3) από την σάρωση 3.7. Επίσης, παρατίθεται το αθροιστικό φάσμα και η προσαρμογή του, όπου σε αντίθεση με το αθροιστικό φάσμα του εγκλείσματος της σφενδόνης (Εικόνα 4.20), λόγω της μικρής περιοχής σάρωσης και του σχετικά υψηλού χρόνου λήψης φασμάτων, οι κορυφές των στοιχείων Os, Ir και Ru είναι περισσότερο ευδιάκριτες. Στην Εικόνα 4.43 παρουσιάζεται η περιοχή των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6 και R3H7 όπως απεικονίζεται με βάση τις καταγεγραμμένες χαρακτηριστικές ακτίνες X των στοιχείων Au, Ag, Os, Ir και Ru (Au-L3, Ag-K α , Os-L3, Ir-L3 και Ru-K α).

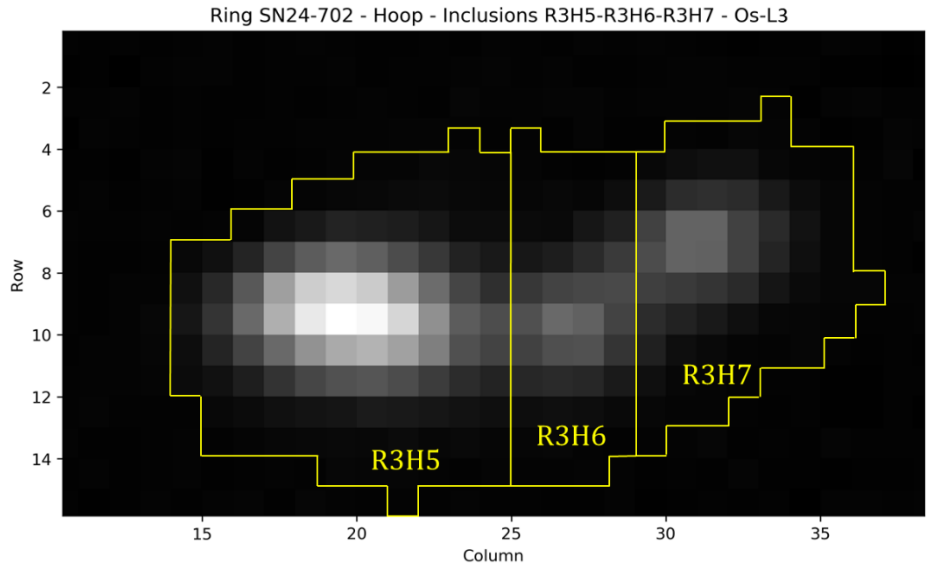


Εικόνα 4.42: Χάρτης κατανομής του οσμίου από την σάρωση 3.7 και το αντίστοιχο αθροιστικό φάσμα.

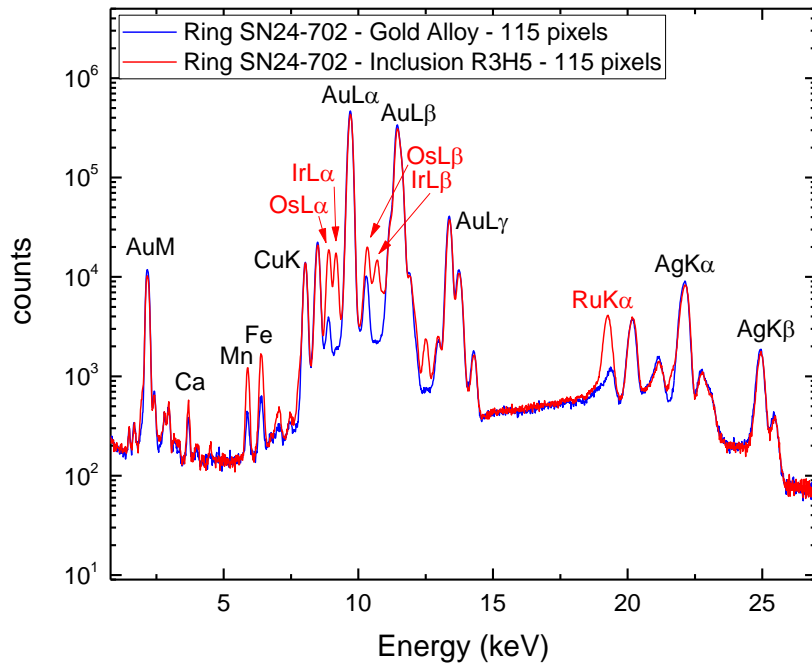


Εικόνα 4.43: Χάρτες της στοιχειακής κατανομής των στοιχείων Au, Ag, Os, Ir και Ru στην περιοχή των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6 και R3H7 από τη σάρωση 3.7.

Με βάση την σχέση 4.5 έγινε οριοθέτηση της παρουσίας των πλατινοειδών εγκλεισμάτων. Η συνολική περιοχή καταλαμβάνει 225 pixels και η οριοθέτηση έχει γίνει με βάση το Os, καθώς είναι το στοιχείο με τον μεγαλύτερο απόλυτο αριθμό γεγονότων. Ο διαχωρισμός των εγκλεισμάτων, γίνεται με βάση τα τρία «κέντρα βάρους» που παρατηρούνται. Πιο συγκεκριμένα, το έγκλεισμα R3H5 αντιστοιχεί σε 115 pixels, το R3H6 44 pixels και το R3H7 62 pixels. Στην Εικόνα 4.45 παρουσιάζεται, ενδεικτικά για το έγκλεισμα R3H5, η σύγκριση φασμάτων του εγκλείσματος και του κράματος χρυσού, για το ίδιο αριθμό pixels.



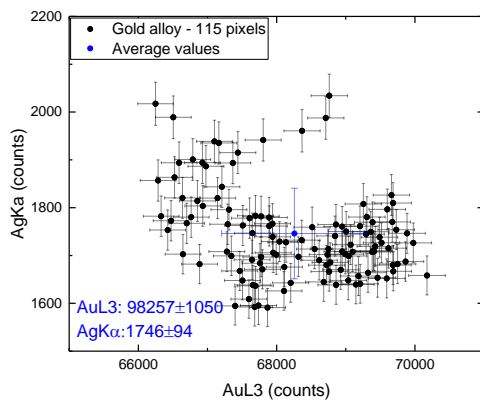
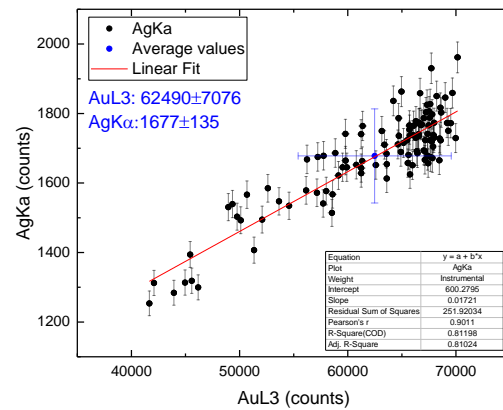
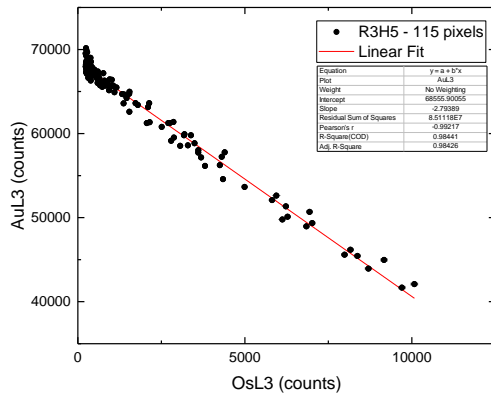
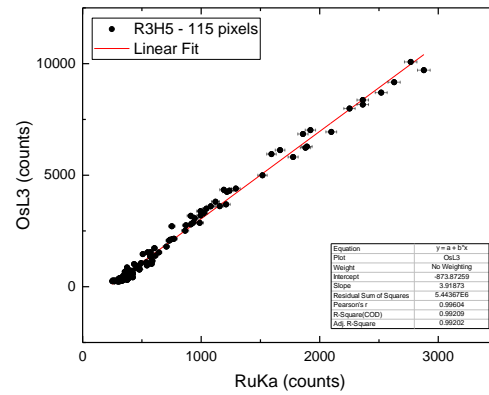
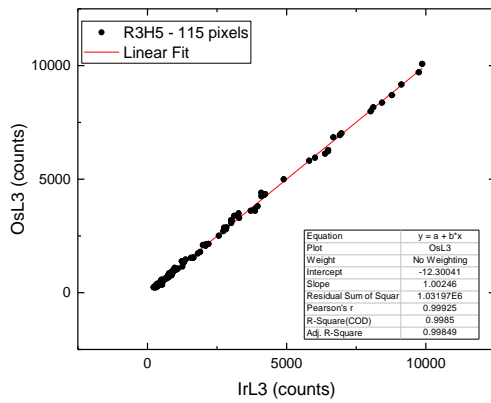
Εικόνα 4.44: Τα εγκλείσματα R3H5, R3H6 και R3H7 του κρίκου του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) με βάση τον κανόνα 3σ.



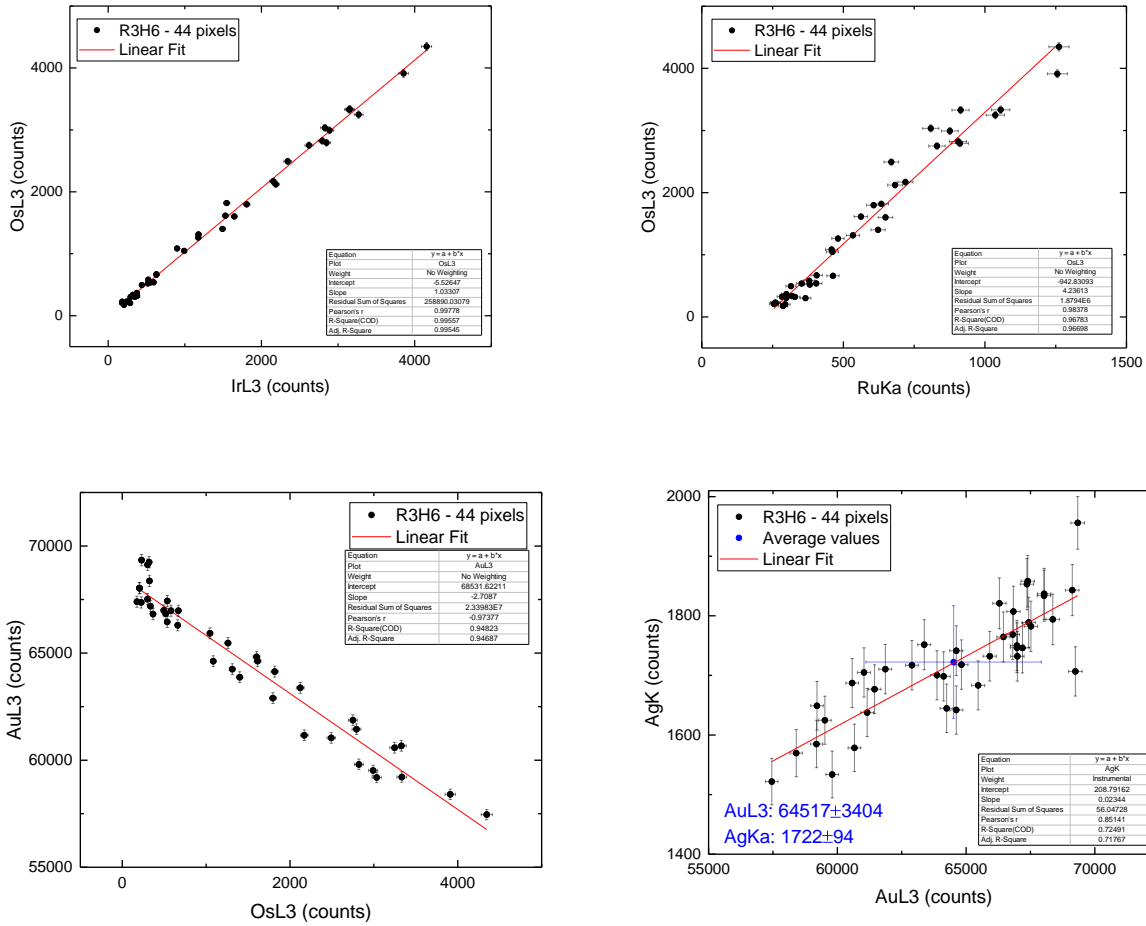
Εικόνα 4.45: Φάσματα MA-XRF για το κράμα χρυσού και του πλατινοειδούς εγκλείσματος R3H5, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixels, από τη σάρωση 3.7 (Πίνακας 3.5).

4.5.2.2.1 Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X

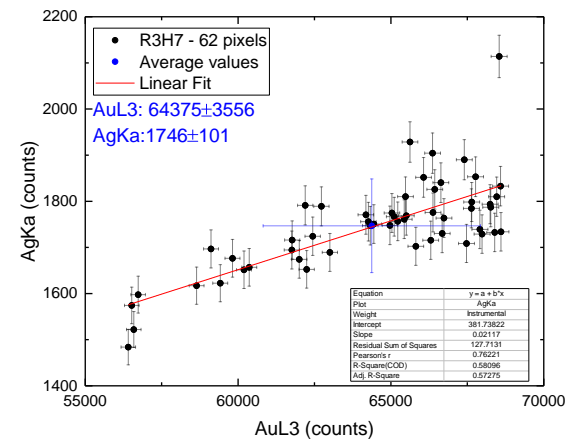
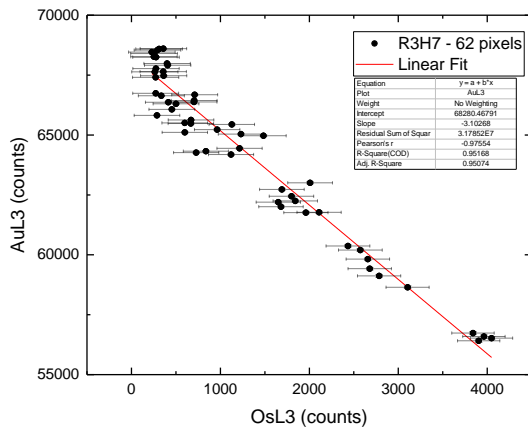
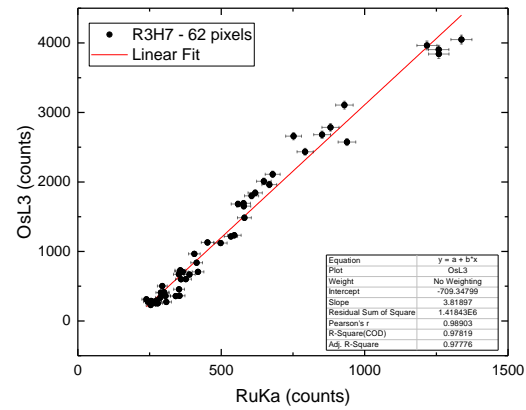
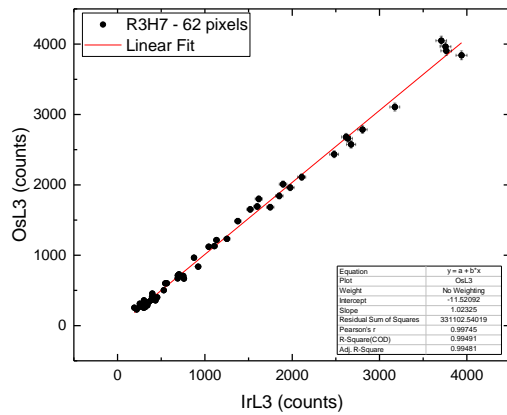
Για την διερεύνηση της φύσης των χωρικών συσχετίσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων, γραφήματα συσχέτισης των καταγεγραμμένων ακτίνων X ανά pixel παρουσιάζονται για τα διάφορα στοιχεία στις εικόνες 4.46-4.48, ενώ τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα στον Πίνακας 4.16.



Εικόνα 4.46: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H5.



Εικόνα 4.47: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H6.



Εικόνα 4.48: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Κα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Κα - Au-L3) για το έγκλεισμα R3H7.

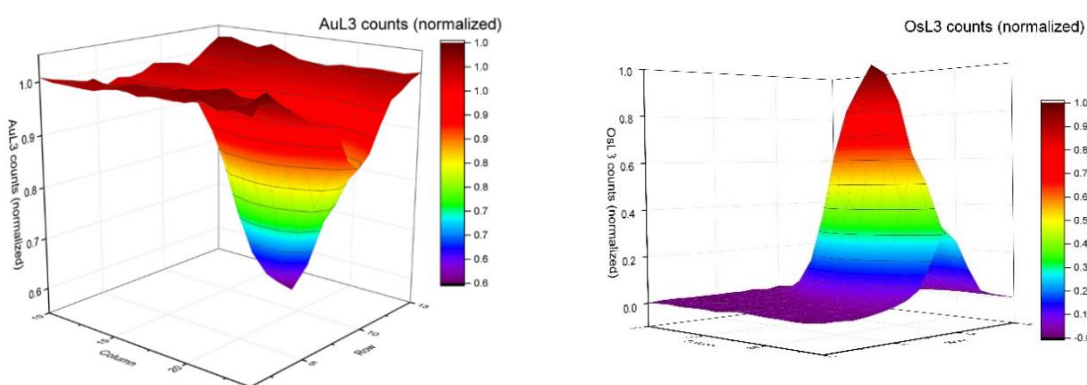
Πίνακας 4.16: Συντελεστής προσδιορισμού R^2 για τη συσχέτιση των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων X για τα στοιχεία Os, Ir, Ru, Au.

Συσχέτιση εντάσεων Έγκλεισμα	Συντελεστής R^2			
	Os-L3/Ir-L3	Os-L3/Ru-Κα	Au-L3/Os-L3	Ag-Κα - Au-L3
R3H5	0.99	0.99	0.98	0.81
R3H6	0.99	0.97	0.95	0.71
R3H7	0.99	0.97	0.95	0.58

Με βάση το κριτήριο που αναφέρεται στην παράγραφο 4.5.1.1, όσον αφορά στα εγκλείσματα, η εξάρτηση των στοιχείων Os-Ir, Os-Ru και Os-Au είναι άκρως γραμμική, ενώ για τα στοιχεία Ag- Au παρουσιάζεται γραμμικότητα για τα εγκλείσματα R3H5 και R3H6.

Για το κράμα, η κατανομή των γεγονότων δεν παρουσιάζει γραμμικότητα, αλλά μία στατιστικού χαρακτήρα διακύμανση. Για τα στοιχεία Ag και Au έχει εξαχθεί ο μέσος όρος των γεγονότων και παρατηρείται πως παρουσιάζει μείωση στην περιοχή του εγκλείσματος.

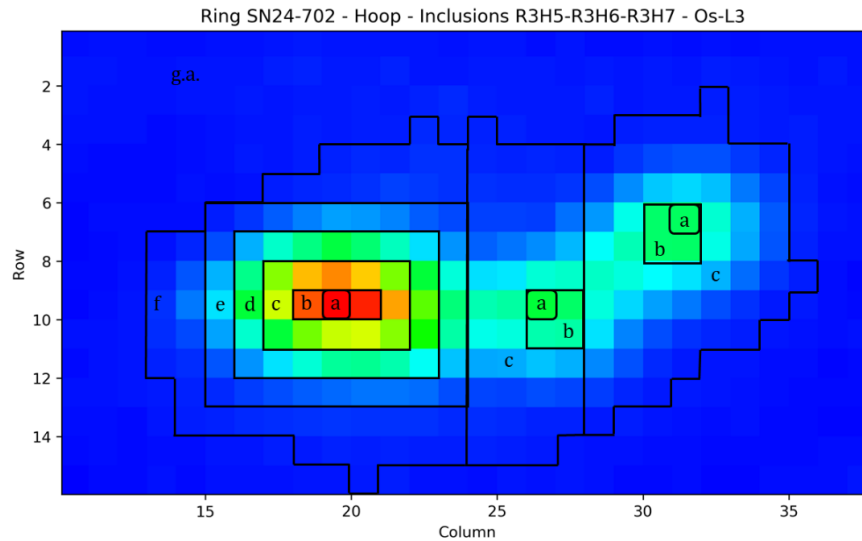
Συγκρίνοντας τις εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Au-L α – Os-L α , εμφανίζεται η αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά τους, που υποδηλώνει την μείωση καταγεγραμμένων γεγονότων Au-L α στην περιοχή των εγκλεισμάτων. Αυτή η συμπεριφορά, είναι επίσης εμφανής στην Εικόνα 4.49, όπου, απεικονίζεται η δισδιάστατη (2D) χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές ακτίνες-X Au-L α και Os-L α για το έγκλεισμα R3H5 (που εμφανίζεται με το μεγαλύτερο σχετικά μέγεθος).



Εικόνα 4.49: Χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές γραμμές Au-L α και Os-L α για το έγκλεισμα R3H5.

4.5.2.2 Τοπολογία εγκλεισμάτων

Εφαρμόζοντας την μεθοδολογία της παραγράφου 4.2 για την διερεύνηση της τοπολογίας ενός πλατινοειδούς εγκλείσματος προσδιορίστηκαν οι λόγοι εντάσεων Os-L α /Os-L β , Ir-L α /Ir-L β , Au-L α /Au-L β και Au-L α /Au-M $\alpha\beta$ από διαφορετικές περιοχές των εγκλεισμάτων και οι λόγοι Au-L α /Au-L β και Au-L α /Au-M $\alpha\beta$ από αντίστοιχου μεγέθους περιοχές του κράματος χρυσού. Στην Εικόνα 4.50 φαίνονται οι επιμερίσεις κάθε εγκλείσματος. Για το έγκλεισμα R3H5, λήφθηκαν τα φάσματα από περιοχές που σχηματίζουν ομόκεντρους τετραγωνικούς δακτυλίους, ώστε να εξεταστεί το πως κατανέμονται οι εντάσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος, σε περιοχές που απομακρύνονται από το κέντρο. Αυτή η επιμέριση έγινε μόνο σε αυτό το έγκλεισμα καθώς είναι αρκετά έντονο και είναι το πιο εκτενές. Τα στατιστικά σφάλματα για τους λόγους του Au προκύπτουν από την περιοχή του κράματος, ενώ για τα στοιχεία Os και Ir, εξάγεται ο μέσος όρος από τις περιοχές R3H5 f, R3H6 c και R3H7 c.



Εικόνα 4.50: Διαφορετικές περιοχές μελέτης για τα εγκλείσματα R3H5, R3H6 και R3H7.

Πίνακας 4.17: Λόγοι εντάσεων $L\alpha/L\beta$ και $L\alpha/M\alpha\beta$ για τα καταγεγραμμένα γεγονότα των επιμέρους περιοχών των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6 και R3H7.

R3H5	Αριθμός pixels	$\frac{Os - L\alpha}{Os - L\beta}$	$\frac{Ir - L\alpha}{Ir - L\beta}$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - L\beta}$	$\frac{Au - L\alpha}{Au - M\alpha\beta}$	$\frac{Ag - K}{Ag - L}$
R3H6		± 0.01	± 0.01	± 0.001	± 0.12	± 18
R3H7						
Κράμα χρυσού (g.a.)	115			1.017	52.57	156
R3H5 a	1	0.97	1.02	1.043	62.74	
R3H5 b	3	0.97	1.02	1.040	56.20	
R3H5 c	12	0.99	1.03	1.031	55.19	
R3H5 d	20	1.01	1.05	1.019	54.47	
R3H5 e	28	1.02	1.02	1.019	56.48	
R3H5 f	115	1.01	1.04	1.019	55.48	156
R3H6 a	1	1.03	1.02	1.037	49.07	
R3H6 b	4	1.04	1.05	1.034	54.31	
R3H7 c	44	1.07	1.06	1.022	52.97	152
R3H7 a	1	1.00	1.03	1.019	55.32	
R3H7 b	4	0.98	1.02	1.027	52.18	
R3H7 c	62	1.06	1.06	1.019	52.60	107

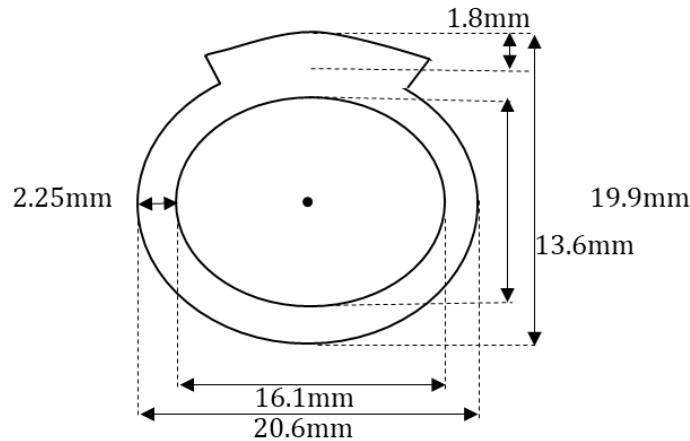
Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.17 οι λόγοι εντάσεων Au-La/Au-Lβ και Au-La/Au-Mαβ δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ των τιμών του κράματος και του εγκλείσματος. Οι περιοχές που παρουσιάζουν διαφοροποίηση είναι η περιοχή a του εγκλείσματος R3H5 και επίσης η περιοχή a του εγκλείσματος R3H6 και μάλιστα με αντίθετη συμπεριφορά. Η αύξηση του λόγου Au-La/Au-Mαβ για το έγκλεισμα R3H5 οφείλεται στη μειωμένη στατιστική καταγραφής των M κορυφών. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις σχετικές εντάσεις των κραμάτων χρυσού (Πίνακας 4.5) παρατηρείται μείωση στην τιμή του λόγου Au-La/Au-Mαβ, η οποία οφείλεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος του δακτυλιδιού σε Au.

Μελετώντας τα τρία σενάρια της παραγράφου 4.2, η υπόθεση ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές Au να εκπέμπονται κάτω από το έγκλεισμα απορρίπτεται, καθώς αυτό θα συνεπαγόταν απορρόφηση των χαρακτηριστικών κορυφών Au-Lβ, άρα και διαφοροποίηση στον λόγο εντάσεων Au-La/Au-Lβ. Επίσης, σε περίπτωση που το έγκλεισμα καλύπτονταν με επιφανειακό στρώμα χρυσού, θα αναμενόταν διαφοροποίηση στον λόγο Au-La/Au-Mαβ, καθώς οι Au-La, λόγω του μεγαλύτερου βάθους από το οποίο ανιχνεύονται θα παρουσίαζαν σχετικά μικρότερη ένταση. Άρα, εν τέλει, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές του χρυσού, προέρχονται από την περιοχή γύρω από το έγκλεισμα, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους της δέσμης, τουλάχιστον σε μια διεύθυνση.

4.5.2.2.3 Διαστάσεις εγκλεισμάτων

Οι τρισδιάστατες κατανομές (Εικόνα 4.49) αποκαλύπτουν ένα ασύμμετρο δισδιάστατο γκαουσιανό προφίλ, μέσω του οποίου μπορεί να εξαχθεί μία πρώτη εκτίμηση των χωρικών διαστάσεων των εγκλεισμάτων. Από τις πειραματικές τιμές που προκύπτουν για το εύρος των χωρικών κατανομών σε δύο διαστάσεις (Πίνακας 4.18) προκύπτει ότι στην περίπτωση που το μέγεθος της δέσμης (FWHM)_{δέσμης} είναι (70 ± 10) μm θα έπρεπε η ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων X του χρυσού στο κεντρικό pixel των εγκλεισμάτων να είναι σχεδόν μηδενική, γεγονός το οποίο δεν συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα, καθώς για το έγκλεισμα R3H5, για παράδειγμα, η κανονικοποιημένη ένταση της Au-La έχει την τιμή 0.6. Η πιο πιθανή εξήγηση για την ασυμφωνία που παρατηρείται είναι ότι αφενός μεν το πλατινοειδές έγκλεισμα έχει πράγματι μεγάλο σχετικά μέγεθος στην μία ή και στις δύο κάθετες διευθύνσεις αναφοράς, αφετέρου δε και η προσπίπτουσα δέσμη έχει μεγαλύτερο μέγεθος από την αρχικά εκτιμώμενη, επιτρέποντας ακόμα και στο κεντρικό pixel του εγκλείσματος να καταγράφονται χαρακτηριστικές ακτίνες X του Au προερχόμενες από περιφερειακά pixels που δεν καταλαμβάνονται από το έγκλεισμα. Το μέγεθος της δέσμης θα μπορούσε να είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση που κατά την διάρκεια της σάρωσης του κρίκου του δακτυλιδιού, η απόσταση μεταξύ της εξόδου του φακού εστίασης και της εξεταζόμενης επιφάνειας είχε αυξηθεί σχετικά με την απόσταση από την σφενδόνη, λόγω της ασυμμετρίας του σχήματος του δακτυλιδιού ως προς τον άξονα περιστροφής που

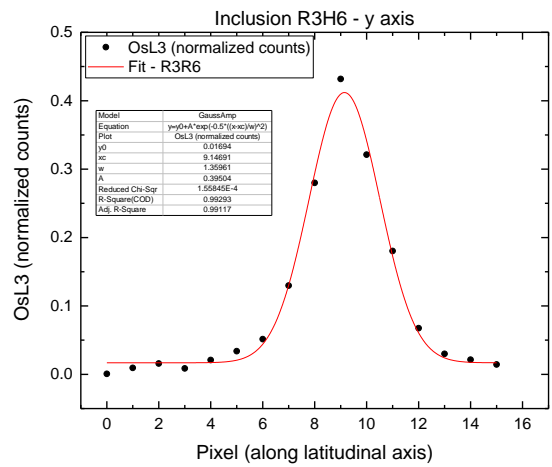
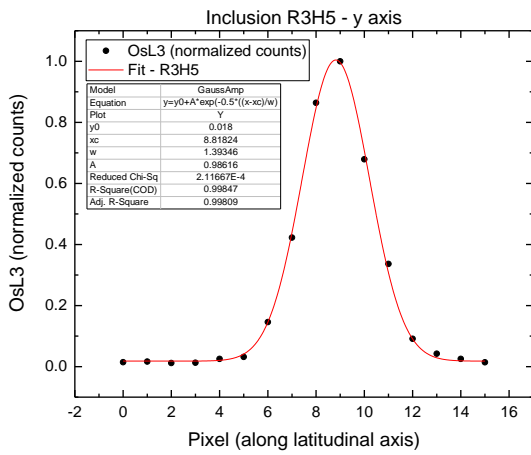
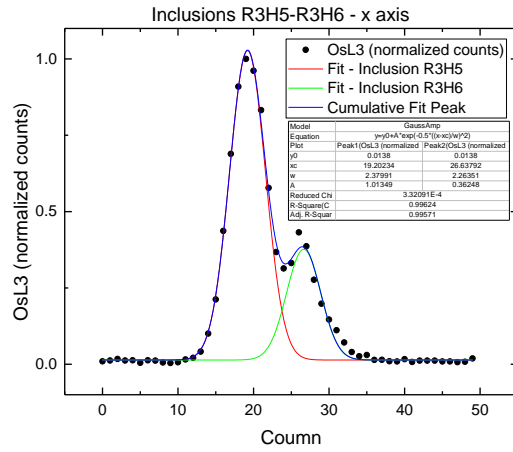
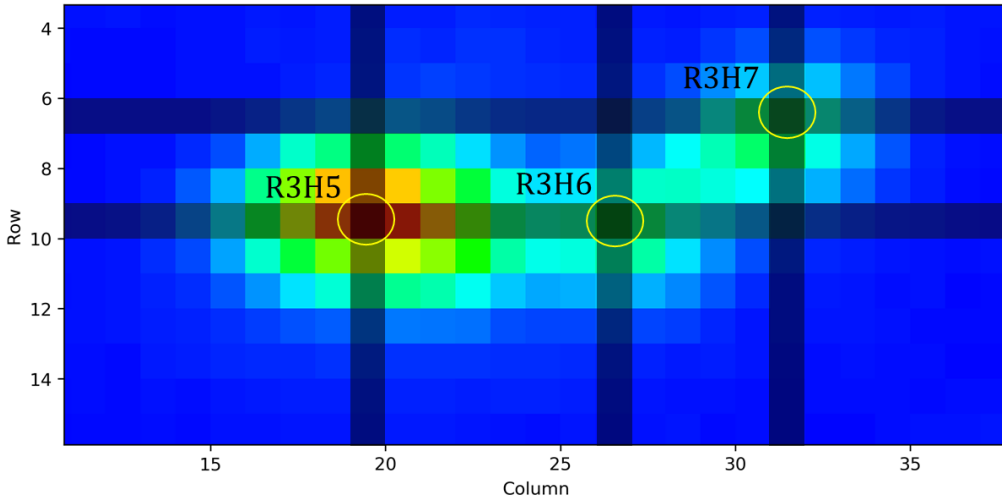
διέρχεται από το κέντρο του κρίκου. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη σάρωση του κρίκου, η απόσταση μεταξύ της εξόδου του φακού και της αναλυόμενης επιφάνειας προσαυξάνεται κατά 1.8mm, που αντιστοιχεί στο πάχος της σφενδόνης του δακτυλιδιού (Εικόνα 4.51). Με αυτόν τον τρόπο, η απόσταση μεταξύ της εξόδου του φακού και της επιφάνειας του δείγματος εκτιμάται ότι θα ήταν $(16.1 \pm 0.1)\text{mm}$, το οποίο αντιστοιχεί σε μέγεθος δέσμης περίπου $(\text{FWHM})_{\text{beam}} = (255 \pm 11)\mu\text{m}$. Αυτός είναι ένας κατ'εκτίμηση υπολογισμός δεδομένου ότι εφ'ένός μεν τα εγκλείσματα βρίσκονται περίπου στην αντιδιαμετρική θέση από το σημείο που έγινε η μέτρηση της απόστασης μεταξύ της εξόδου του φακού και της σφενδόνης, ενώ αφ'ετέρου είναι πιθανόν να υπάρχουν αποκλίσεις σχετικά με τη θέση του άξονα περιστροφής στο κέντρο του κρίκου. Όμως, επειδή το μικρότερο μετρούμενο εύρος της χωρικής κατανομής των τριών εγκλεισμάτων στην κάθετη διεύθυνση είναι $(\text{FWHM})_{\text{exp}} = (160 \pm 15)\mu\text{m}$, λόγω της σχέσης (4.7), η τιμή $(\text{FWHM})_{\text{beam}} = (255 \pm 11)\mu\text{m}$ δεν είναι αποδεκτή.

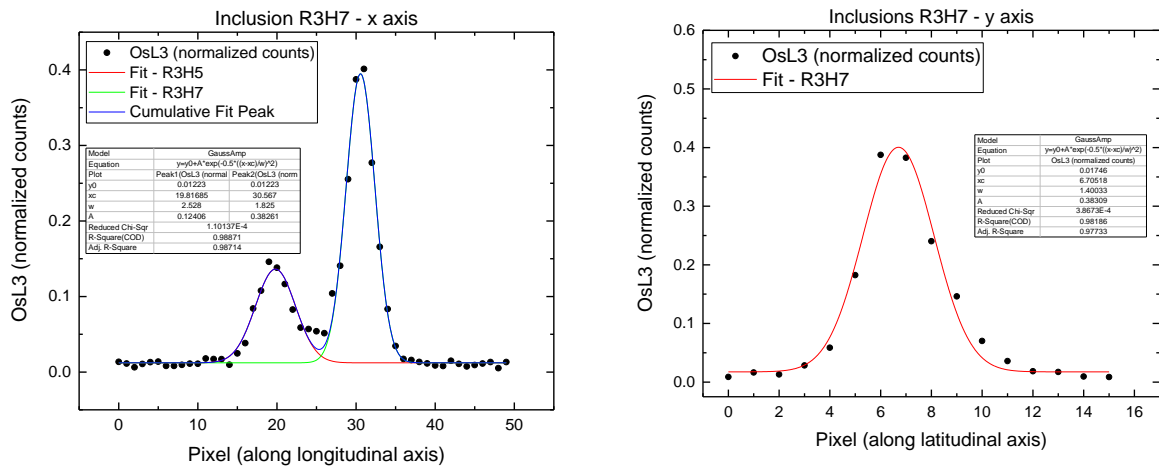


Εικόνα 4.51: Γραμμικό σχέδιο πλάγιας όψης του δακτυλιδιού SN24-702

Για αυτό το λόγο, με βάση το μικρότερο μετρούμενο εύρος της χωρικής κατανομής ενός εγκλείσματος στην κάθετη διεύθυνση ($160 \pm 15\mu\text{m}$), μπορούμε να υποθέσουμε σε πρώτη προσέγγιση ότι αυτό εκφράζει και το μέγεθος της δέσμης, θεωρούμε δηλαδή ότι το μέγεθος του εγκλείσματος στην διεύθυνση αυτή είναι αρκετά μικρότερο $\ll 160\mu\text{m}$.

Ring SN24-702 - Hoop - Inclusions R3H5-R3H6-R3H7 - Os-L3



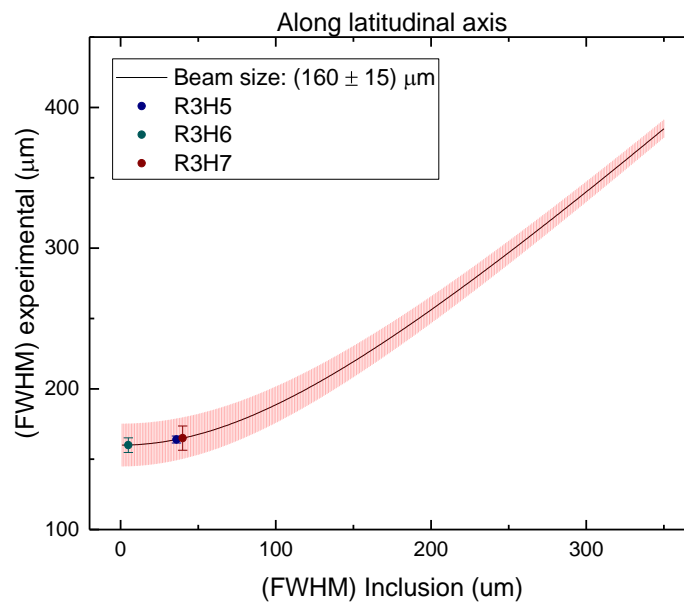
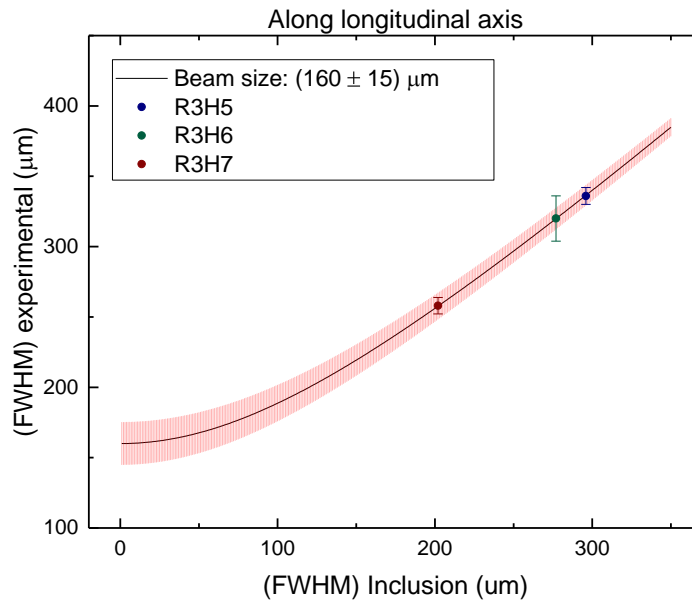


Εικόνα 4.52: Γκαουσιανή προσαρμογή των προβολών των κανονικοποιημένων γεγονότων για τις γραμμές και τις στήλες των κεντρικών pixel των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6, R3H7.

Πίνακας 4.18: Αριθμός pixel και εκτιμώμενες διαστάσεις (μm) των εγκλεισμάτων R3H5, R3H6 και R3H7 στις κάθετες διευθύνσεις αναφοράς.

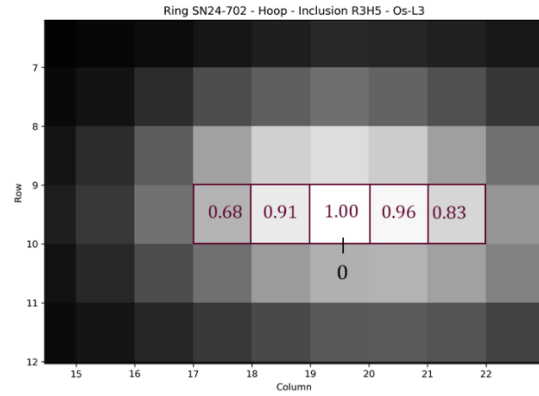
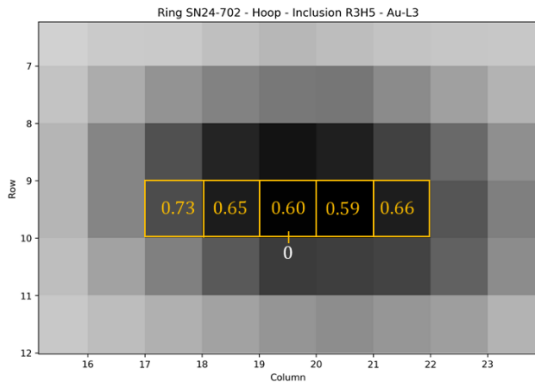
PGE	axis	w	(FWHM) _{pixel}	(FWHM) _{exp} (μm)	(FWHM) _{beam} (μm)	(FWHM) _{PGE} (μm)
R3H5	x	2.38 ± 0.04	5.6	336 ± 6	160 ± 15	296 ± 8
	y	1.39 ± 0.02	3.3	164 ± 2	160 ± 15	36 ± 11
R3H6	x	2.26 ± 0.11	5.3	320 ± 16	160 ± 15	277 ± 16
	y	1.36 ± 0.04	3.2	160 ± 5	160 ± 15	0 ± 11
R3H7	x	1.83 ± 0.04	4.3	258 ± 6	160 ± 15	202 ± 9
	y	1.40 ± 0.07	3.3	165 ± 9	160 ± 15	40 ± 12

Το προφίλ των εγκλεισμάτων R3H5 και R3H6 στον οριζόντιο άξονα είναι μία διπλή γκαουσιανή κατανομή, αφού τα κεντρικά τους pixels βρίσκονται στην ίδια γραμμή. Στην περίπτωση της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων Os-La στον οριζόντιο άξονα του εγκλείσματος R3H7 παράγεται επίσης διπλή γκαουσιανή, καθώς στα δεδομένα περιλαμβάνονται και γεγονότα που αντιστοιχούν στο έγκλεισμα R3H5 και για αυτό το λόγο, δεν λαμβάνονται υπόψιν. Συνυπολογίζοντας την αβεβαιότητα στο μέγεθος της δέσμης μέσω της σχέσης (4.7) και την θεωρητική εκτίμηση του αναμενόμενου σε κάθε περίπτωση εύρους (FWHM) των γκαουσιανών κατανομών (Εικόνα 4.53), μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος των εγκλεισμάτων που είναι συμβατό με τα πειραματικές τιμές (FWHM)_{exp}. Για την περίπτωση του R3H5 είναι 286-305 μm και 0-84 μm αντιστοίχως στις δύο κάθετες διευθύνσεις.



Εικόνα 4.53: Θεωρητική προσέγγιση $(FWHM)_{\text{exp}}$ για $(FWHM)_{\text{δέσμης}} = (160 \pm 15) \mu\text{m}$. Ο υπολογισμός έχει γίνει για $(FWHM)_{\text{PGE}}$ από 0 μm έως 350 μm .

Στην Εικόνα 4.54 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες τιμές των καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La και Os-La στην οριζόντια (x) διεύθυνση για το έγκλεισμα R3H5.



Έγκλεισμα
R3H5

Pixel
 ± 2
 ± 1
0

Μέσος όρος εντάσεων

Au

Os

$0.70 \pm 7\%$

$0.76 \pm 14\%$

$0.62 \pm 5\%$

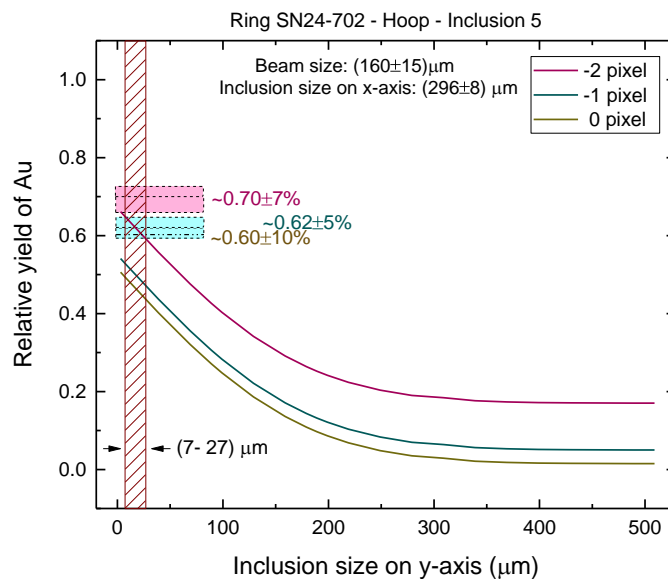
$0.93 \pm 4\%$

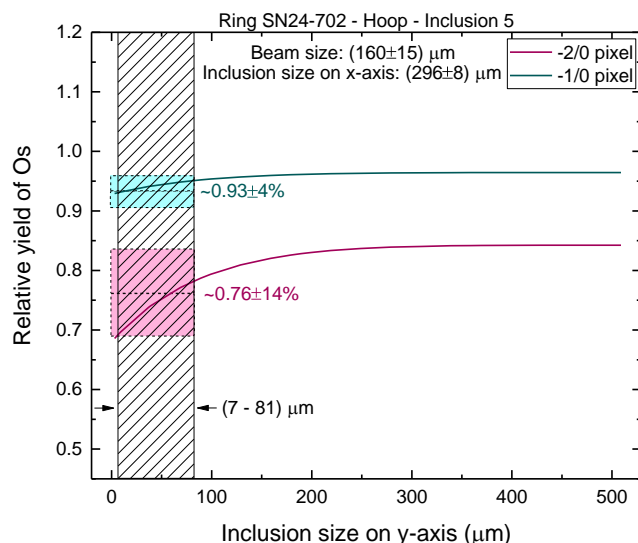
$0.60 \pm 10\%$

1.00

Εικόνα 4.54: Κανονικοποιημένες εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Au-L και Os-L για το κεντρικό pixel του εγκλείσματος και τα γειτονικά του.

Στην Εικόνα 4.55 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της σχετικής έντασης του Au και του Os του εγκλείσματος. Σε αυτές τις θεωρητικές καμπύλες, προστίθενται ο μέσος όρος των πειραματικών δεδομένων από τα pixel ± 2 , ± 1 και 0, με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις τους και στον Πίνακα 4.19 παρουσιάζεται το εκτιμώμενο εύρος των διαστάσεων του εγκλείσματος.





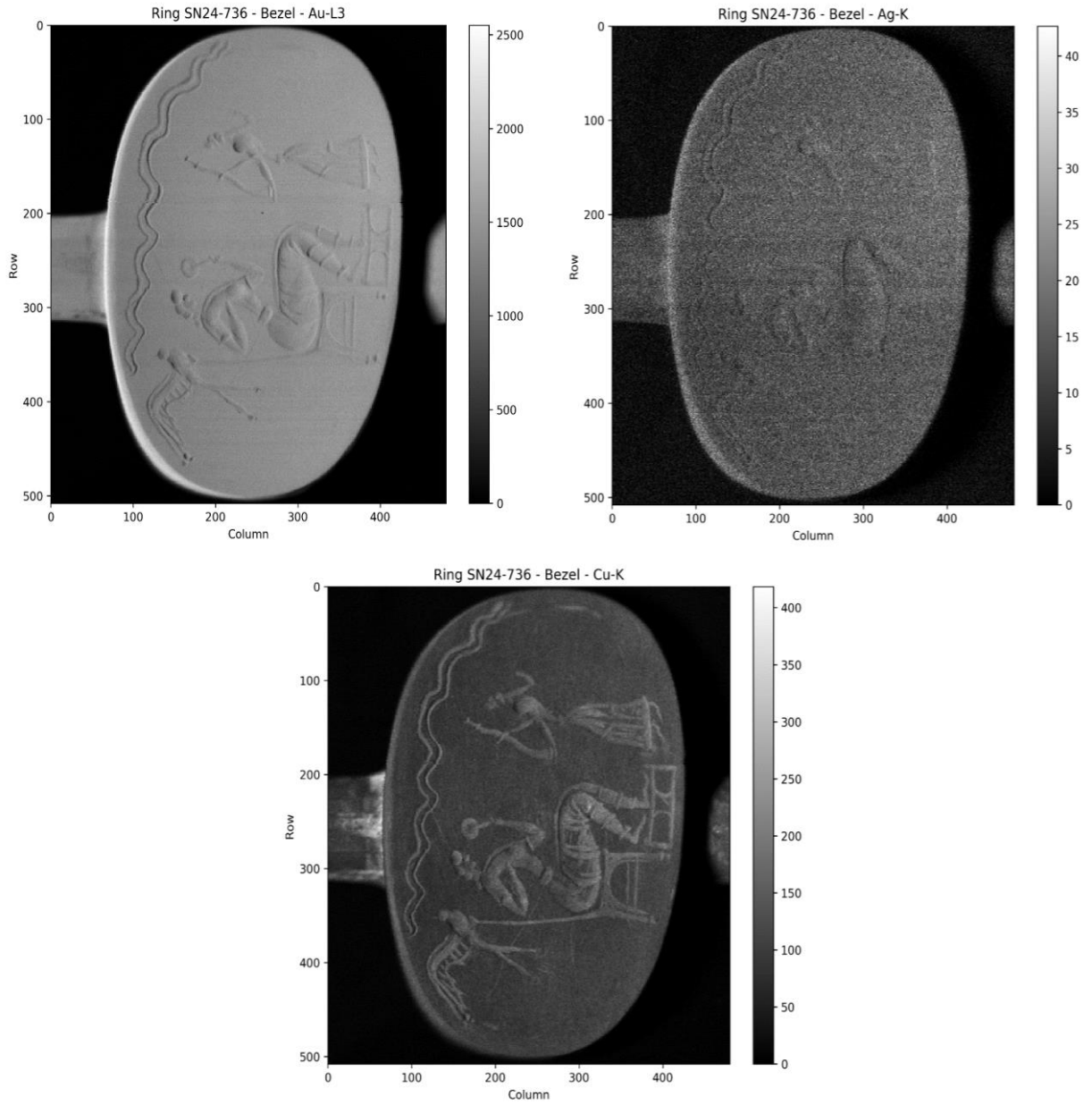
Εικόνα 4.55: Κατανομή Au και Os για τα pixel -2, -1, 0 για το έγκλεισμα R3H5 και εύρος διαστάσεων κατά τον y-άξονα.

Πίνακας 4.19: Εκτίμηση των διαστάσεων του εγκλείσματος μέσω των δύο προσεγγιστικών μεθόδων. Μέθοδος 1: Μέσω γκαουσιανών προσαρμογών στην ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-La. Μέθοδος 2: Μέσω της θεωρητικής εκτίμησης των σχετικών εντάσεων Au-La και Os-La.

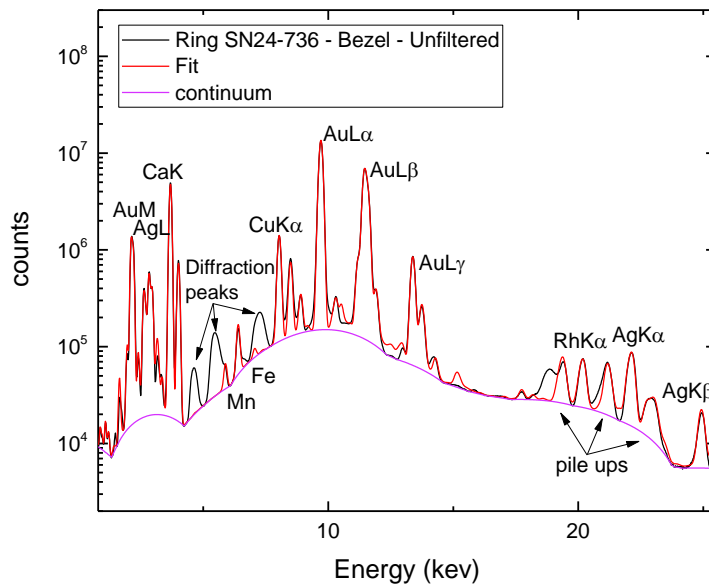
Έγκλεισμα	Εύρος εκτιμώμενων διαστάσεων (μm)				
	x		y		
	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	
R3H5	296 ± 8	281 - 311	36 ± 11	Au	7 - 27
				Os	7 - 81

4.6 ΤΟ ΧΡΥΣΟ ΣΦΡΑΓΙΣΤΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΔΙ 4 - SN24-736

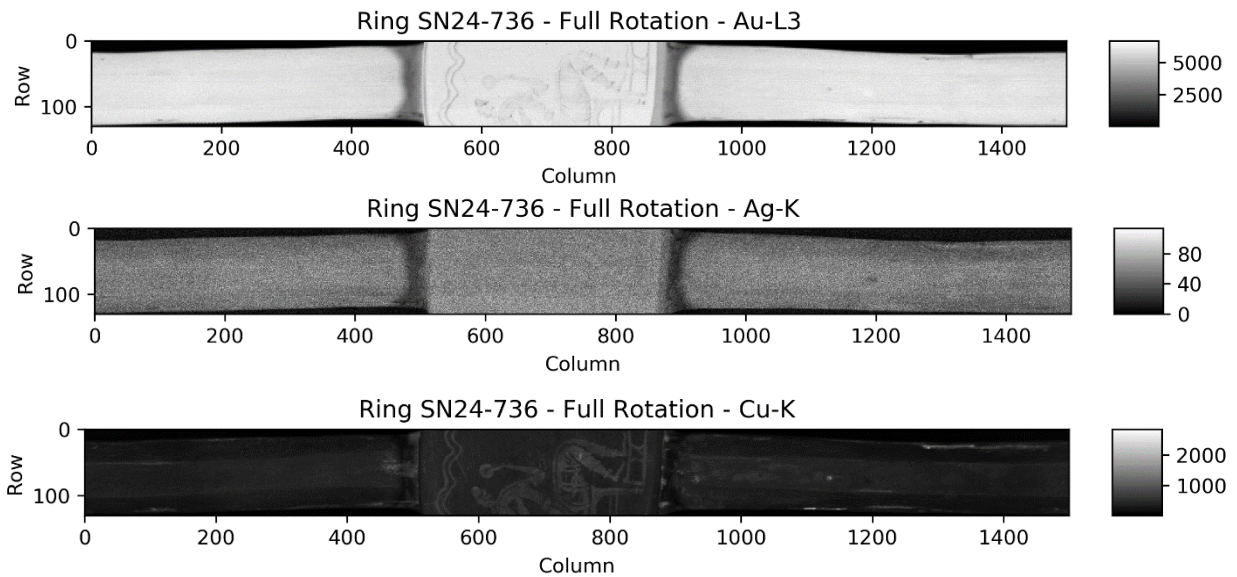
Οι παράμετροι της σάρωσης του δακτυλιδιού 4 (SN24-7036) αναφέρονται στον Πίνακα 3.5. Η σάρωση 4.2 πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δακτυλιδιού, προσφέροντας έτσι απεικονιστικούς χάρτες 360°. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες και απεικονίζουν την κατανομή της έντασης του χρυσού (Au), του αργύρου (Ag) και του χαλκού (Cu) της πλήρους σάρωσης της σφενδόνης και του κρίκου του δακτυλιδιού. Επίσης, παρουσιάζεται το αθροιστικό φάσμα της σάρωσης 4.1 και η προσαρμογή του.



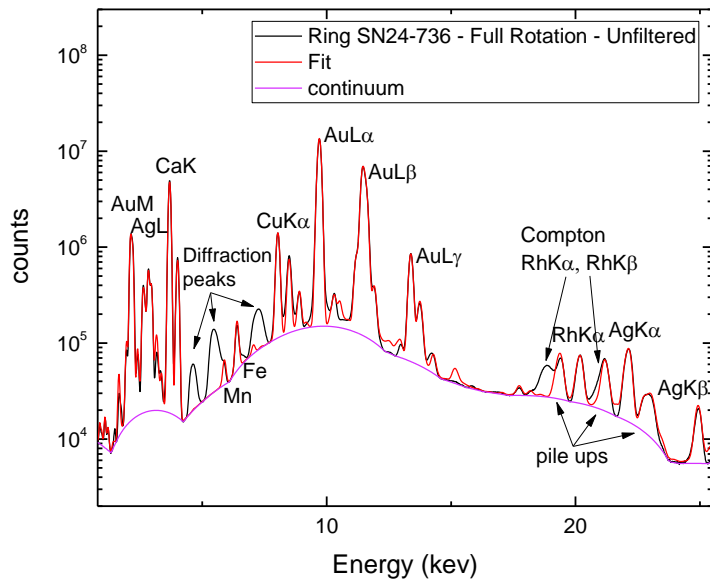
Εικόνα 4.56: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L, Ag-K και Cu-K για τη σφενδόνη του δακτυλιδιού 4 (SN24-736).



Εικόνα 4.57: Αθροιστικό φάσμα της σάρωσης της σφενδόνης, σάρωση 4.1.



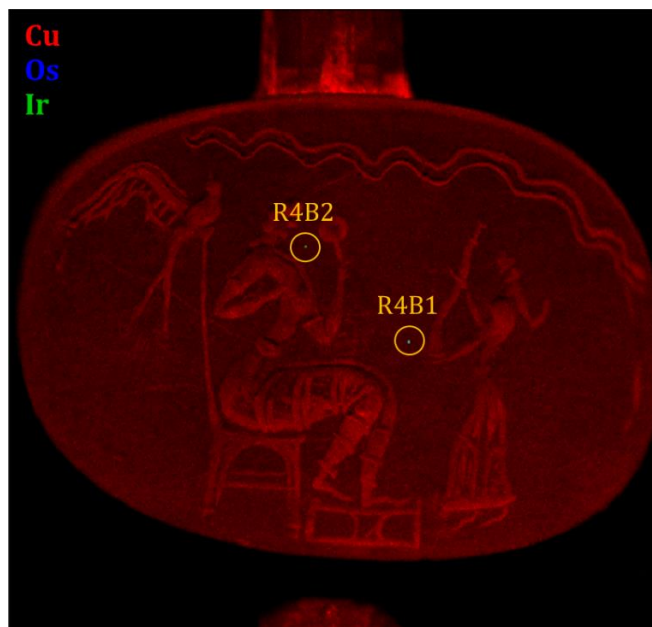
Εικόνα 4.58: Χάρτες κατανομής των κορυφών Au-L3, Ag-K και Cu-K της πλήρους περιστροφικής σάρωσης 4.2 του δακτυλιδιού 4 (SN24-736), από τα συνδυαστικά καταγεγραμμένα γεγονότα και των δύο ανιχνευτών.



Εικόνα 4.59: Αθροιστικό φάσμα της πλήρους σάρωσης 4.2 του δακτυλιδιού SN24-736.

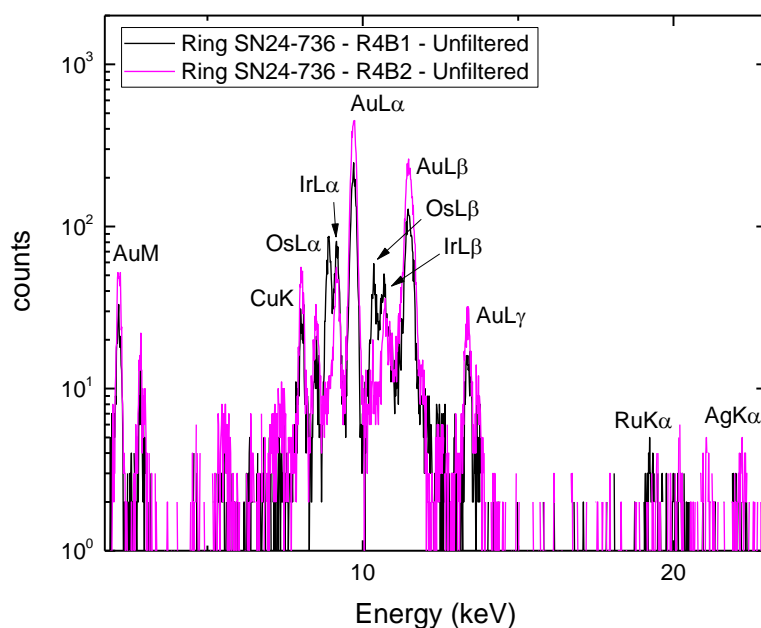
4.6.1 Τα εγκλείσματα της σφενδόνης

Στην σφενδόνη του δακτυλιδιού 4 (SN24-736) εντοπίστηκαν δύο (2) εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων (Εικόνα 4.60). Μέσω του συνδυαστικού χάρτη των κορυφών Cu-K, Os-L3 και Ir-L3, η παρουσία των εγκλεισμάτων γίνεται εμφανής.



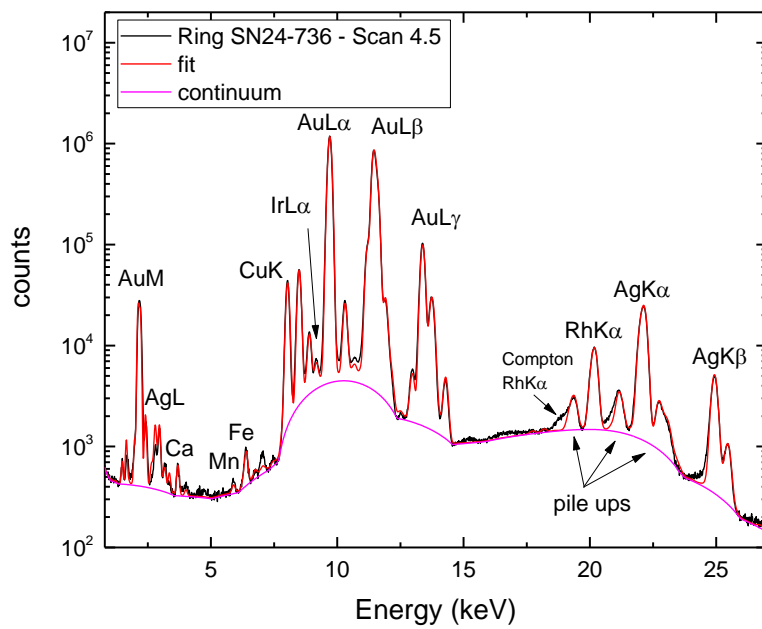
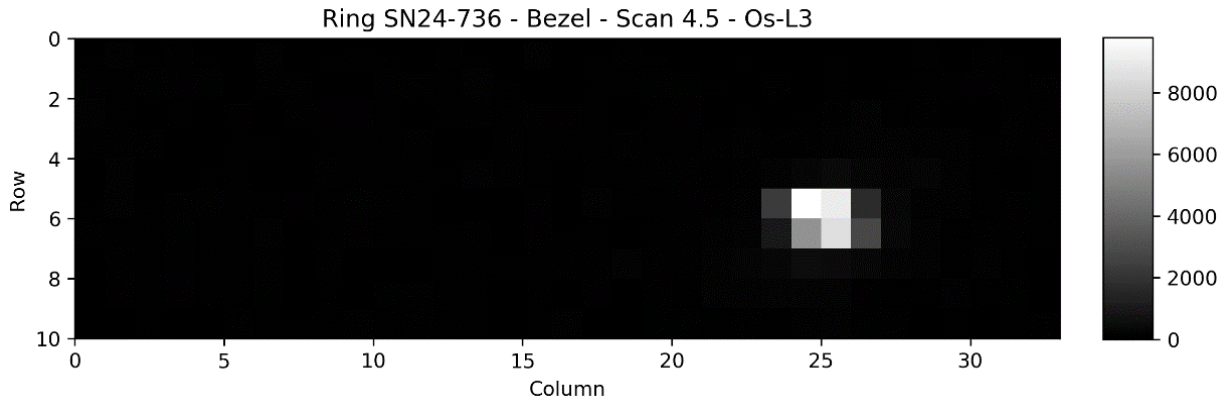
Εικόνα 4.60: Δακτυλίδι 4 (SN24-736). Τα εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων της σφενδόνης και η διακριτική ονομασία τους.

Σύμφωνα με τους απεικονιστικούς χάρτες της σάρωσης 4.1 για τη σφενδόνη του δακτυλιδιού 4 (SN24-736), το έγκλεισμα R4B2 διακρίνεται μόνο στον χάρτη στοιχειακής κατανομής του ιριδίου (Ir). Για να διευκρινιστεί καλύτερα η σύσταση των δύο εγκλεισμάτων στην Εικόνα 4.61 παρουσιάζονται δύο συγκεντρωτικά φάσματα από τη σάρωση 1, μεγέθους 4 pixels το κάθε ένα, από κάθε έγκλεισμα. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα παρατηρείται ότι το R4B2 αποτελείται κυρίως από Ir, ενώ το R4B1 από Os, Ir και Ru (εκτός φυσικά από τις αναμενόμενες χαρακτηριστικές ακτίνες X των περιεχομένων στοιχείων στο κράμα του χρυσού). Αυτό είναι το μοναδικό έγκλεισμα ιριδίου που εντοπίστηκε και καταγράφηκε στην παρούσα μελέτη.

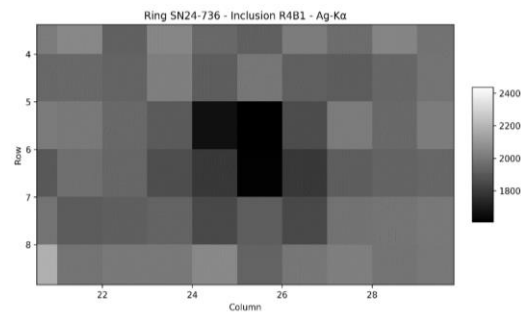
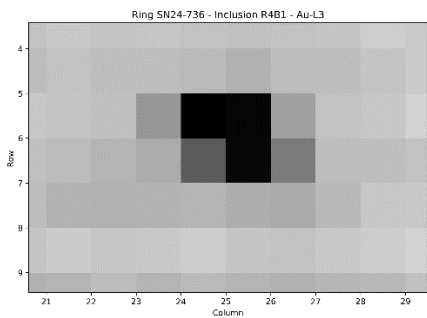


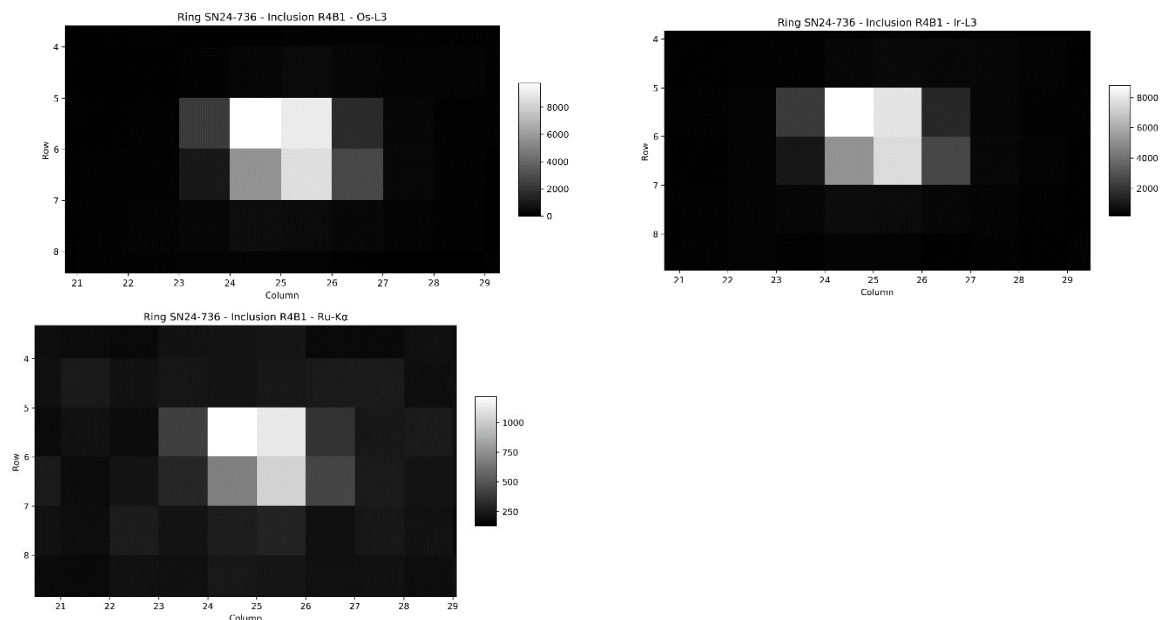
Εικόνα 4.61: Σύγκριση φασμάτων των δύο εγκλεισμάτων, R4B1 και R4B2, της σφενδόνης του δακτυλιδιού 4 (SN24-736). Το έγκλεισμα R4B1 αποτελείται κυρίως από Ir.

Για την ανάλυση του εγκλείσματος R4B1 χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα της σάρωσης 4.5. Στην Εικόνα 4.62, παρουσιάζεται ο χάρτης στοιχειακής κατανομής για το ενεργειακό εύρος των γραμμών Os-L3 και το αθροιστικό φάσμα της πλήρους σάρωσης.



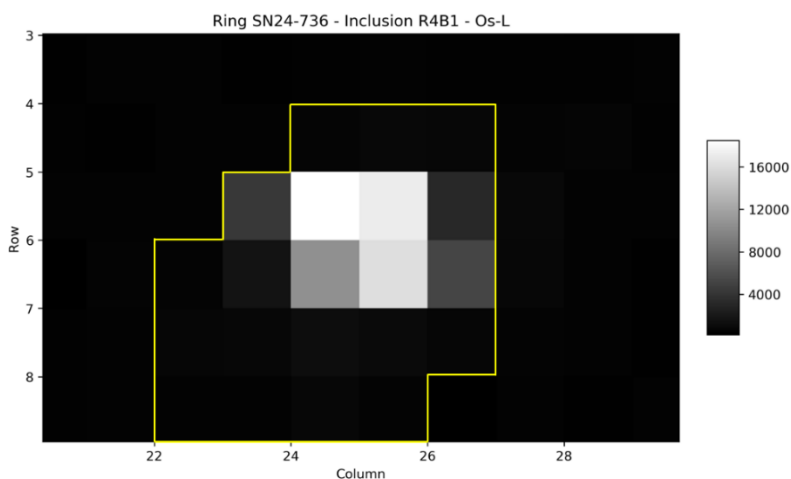
Εικόνα 4.62: Χάρτης στοιχειακής κατανομής για το ενεργειακό εύρος των γραμμών Os-L3 και το αθροιστικό φάσμα της πλήρους σάρωσης 4.5 του δακτυλιδιού 4 (SN24-736).



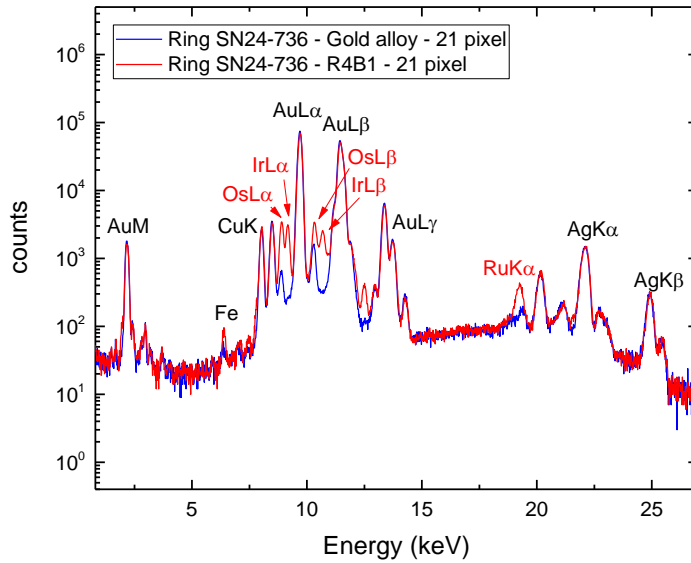


Εικόνα 4.63: Μεγέθυνση των χαρτών στοιχειακής κατανομής των κορυφών Au-L3, Ag-Kα, Os-L3, Ir-L3 και Ru-Kα στην περιοχή του εγκλείσματος R3B1, από τη σάρωση 4.5.

Με βάση τον χάρτη στοιχειακής κατανομής του Os και μέσω της σχέσης (4.5) οριοθετείται το έγκλεισμα R4B1, το οποίο όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.64 καταλαμβάνει μία περιοχή 21 pixels. Στην Εικόνα 4.65 συγκρίνονται τα φάσματα από την περιοχή του εγκλείσματος και από αντιστοίχου μεγέθους περιοχής του κράματος χρυσού.



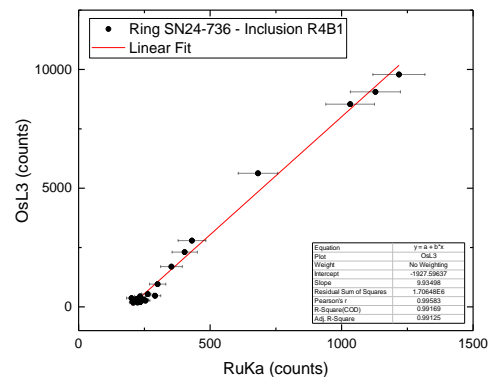
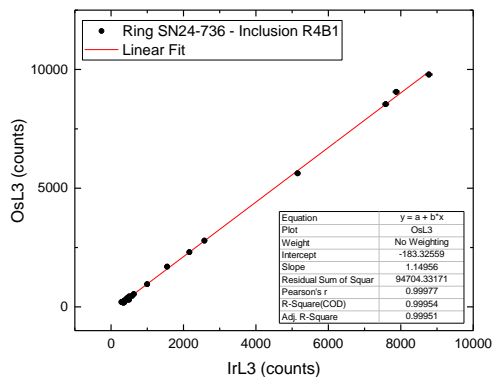
Εικόνα 4.64: Το έγκλεισμα R4B1 της σφενδόνης του δακτυλιδιού 4(SN24-736) με βάση τον κανόνα 3σ.

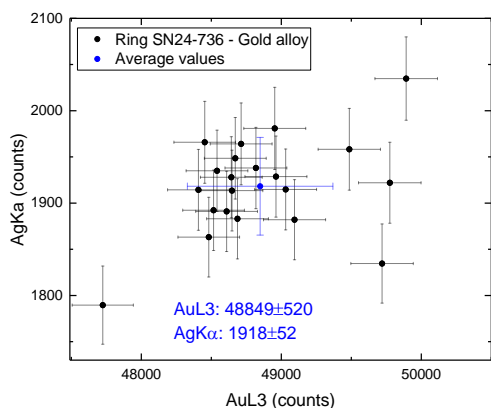
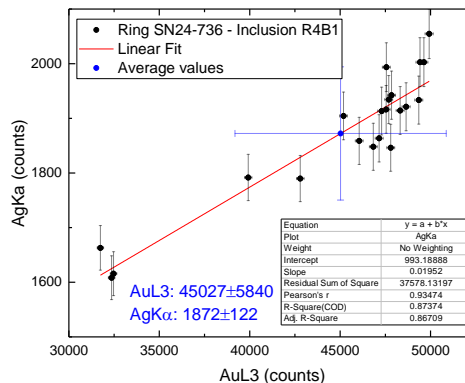
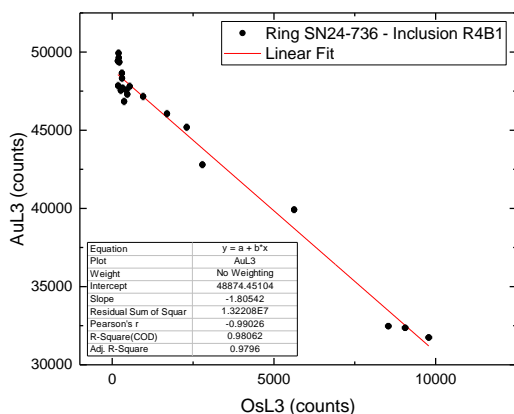


Εικόνα 4.65: Φάσματα με φίλτρο μέσω της τεχνικής MA-XRF για το κράμα χρυσού και του πλατινοειδούς εγκλεισματος R4B1, καταγεγραμμένα για τον ίδιο αριθμό pixels.

Συσχέτιση εντάσεων χαρακτηριστικών ακτίνων-X

Για την διερεύνηση της φύσης των χωρικών συσχετίσεων των ανιχνευόμενων στοιχείων, γραφήματα συσχέτισης των καταγεγραμμένων ακτίνων X ανά pixel παρουσιάζονται για τα διάφορα στοιχεία στην Εικόνα 4.66, ενώ τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα στον Πίνακας 4.20.





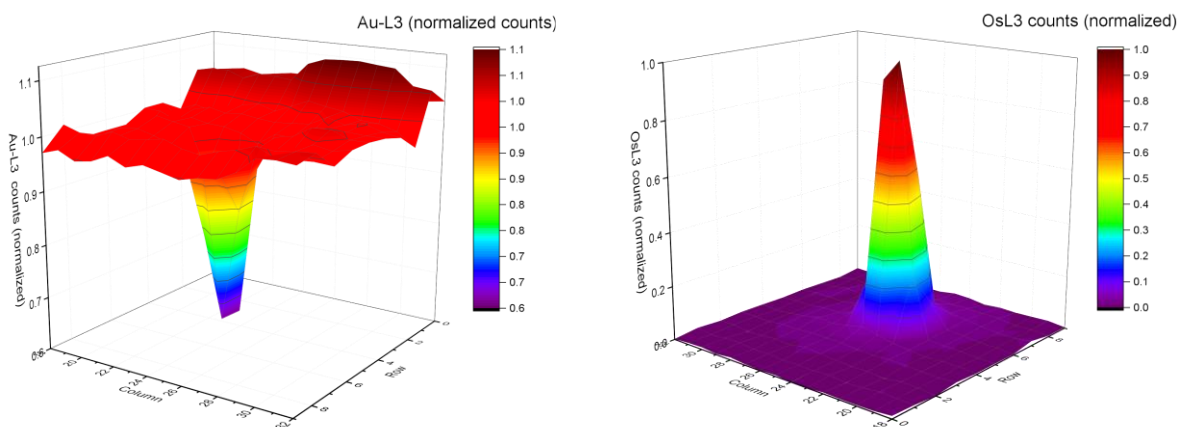
Εικόνα 4.66: Συσχέτιση μεταξύ των καταγεγραμμένων γεγονότων ανά pixel των κύριων χαρακτηριστικών ακτίνων X των στοιχείων Os, Ir, Ru, Au και Ag (Os-L3 - Ir-L3, Os-L3 - Ru-Kα, Au-L3 - Os-L3 και Ag-Kα - Au-L3) για το έγκλεισμα R4B1.

Πίνακας 4.20: Συντελεστής προσδιορισμού R^2 για τη συσχέτιση των εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X για τα στοιχεία Os, Ir, Ru, Au.

Συσχέτιση εντάσεων	Συντελεστής R^2
Os-L3 - Ir-L3	0.99
Os-L3 - Ru-Kα	0.99
Au-L3 - Os-L3	0.98
Ag-Kα - Au-L3	0.87

Με βάση το κριτήριο που αναφέρεται στην παράγραφο 4.5.1.1, όσον αφορά στο έγκλεισμα, η εξάρτηση των στοιχείων Os-Ir, Os-Ru, Os-Au και Ag-Au είναι άκρως γραμμική. Για το κράμα, η κατανομή των γεγονότων δεν παρουσιάζει γραμμικότητα, αλλά μία στατιστικού χαρακτήρα διακύμανση. Για τα στοιχεία Ag και Au έχει εξαχθεί ο μέσος όρος των γεγονότων και παρατηρείται πως παρουσιάζει μείωση στην περιοχή του εγκλείσματος.

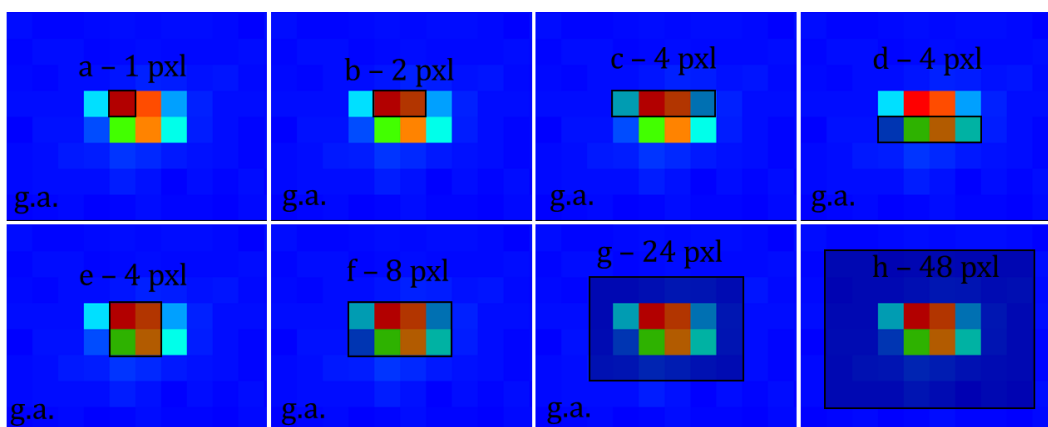
Συγκρίνοντας τις εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Au-La – Os-La, εμφανίζεται η αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά τους, που υποδηλώνει την μείωση καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La στην περιοχή των εγκλεισμάτων. Αυτή η συμπεριφορά, είναι επίσης εμφανής στην Εικόνα 4.67, όπου, απεικονίζεται η δισδιάστατη (2D) χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές ακτίνες-X Au-La και Os-La για το έγκλεισμα R4B1.



Εικόνα 4.67: Χωρική κατανομή των κανονικοποιημένων εντάσεων για τις χαρακτηριστικές γραμμές Au-La και Os-La.

■ Τοπολογία εγκλείσματος

Εφαρμόζοντας την μεθοδολογία της παραγράφου 4.2 για την διερεύνηση της τοπολογίας ενός πλατινοειδούς εγκλείσματος προσδιορίστηκαν οι λόγοι εντάσεων των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-La/Os-Lβ, Ir-La/Ir-Lβ, Au-La/Au-Lβ και Au-La/Au-Mαβ, για διαφορετικές περιοχές του εγκλείσματος, ενώ οι σχετικές εντάσεις Au-La συγκρίνονται με τους αντίστοιχους λόγους για περιοχές του καθαρού κράματος χρυσού (Πίνακας 4.15). Στην Εικόνα 4.68 φαίνονται οι διαφορετικές οριοθετήσεις του εγκλείσματος. Τα στατιστικά σφάλματα για τους λόγους του Au προκύπτουν από την περιοχή του κράματος χρυσού, ενώ για τα στοιχεία Os και Ir, από την περιοχή μελέτης h του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.68: Διαφορετικές περιοχές μελέτης για το έγκλεισμα R4_B1.

Πίνακας 4.21: Λόγοι εντάσεων $La/L\beta$ και $La/Ma\beta$ για τα καταγεγραμμένα γεγονότα των επιμέρους περιοχών του εγκλείσματος R4B1.

R4B1	Αριθμός pixels	$\frac{Os - La}{Os - L\beta}$	$\frac{Ir - La}{Ir - L\beta}$	$\frac{Au - La}{Au - L\beta}$	$\frac{Au - La}{Au - Ma\beta}$	$\frac{Ag - K}{Ag - L}$
		± 0.013	± 0.011	± 0.001	± 0.10	± 33
Κράμα χρυσού (g.a.)	200			1.009	53.65	254
R4B1 a	1	1.00	1.10	0.997	54.59	
R4B1 b	2	1.00	1.07	1.017	57.96	
R4B1 c	4	1.02	1.06	1.018	58.03	
R4B1 d	4	1.06	1.10	1.016	58.31	
R4B1 e	4	1.01	1.08	1.199	57.26	
R4B1 f	8	1.04	1.08	1.018	57.44	
R4B1 g	24	1.05	1.07	1.011	56.63	190
R4B1 h	48	1.08	1.04	1.008	56.73	240

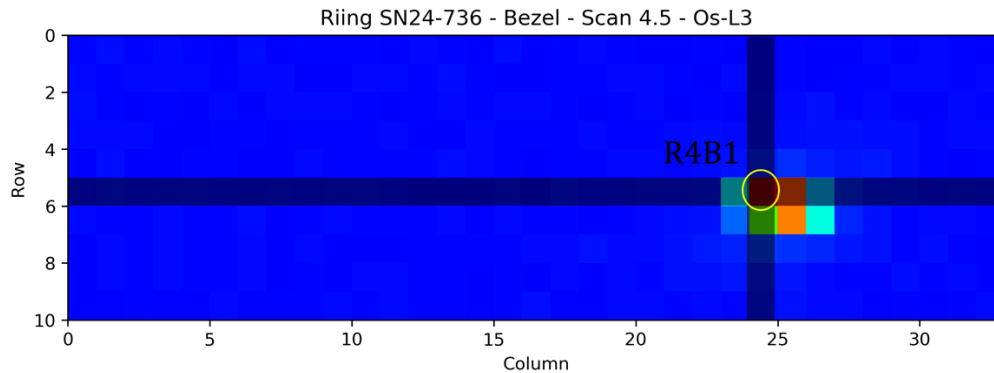
Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.21 οι λόγοι εντάσεων $Au-La/Au-L\beta$ και $Au-La/Au-Ma\beta$ δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ των τιμών του κράματος και του εγκλείσματος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις σχετικές εντάσεις των κραμάτων χρυσού (Πίνακας 4.5) παρατηρείται μείωση στην τιμή του λόγου $Au-La/Au-Ma\beta$, η οποία οφείλεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του κράματος του δακτυλιδιού σε Au.

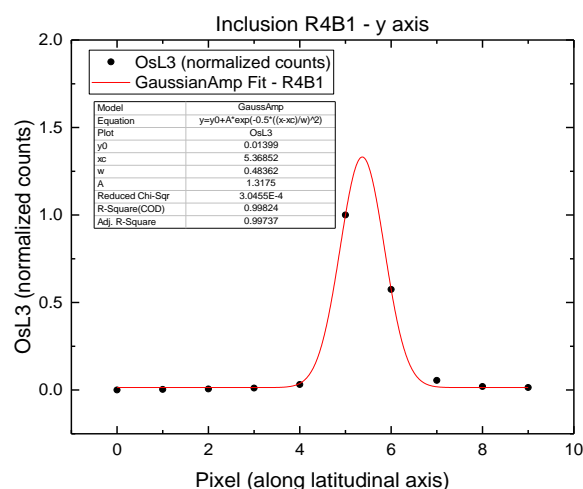
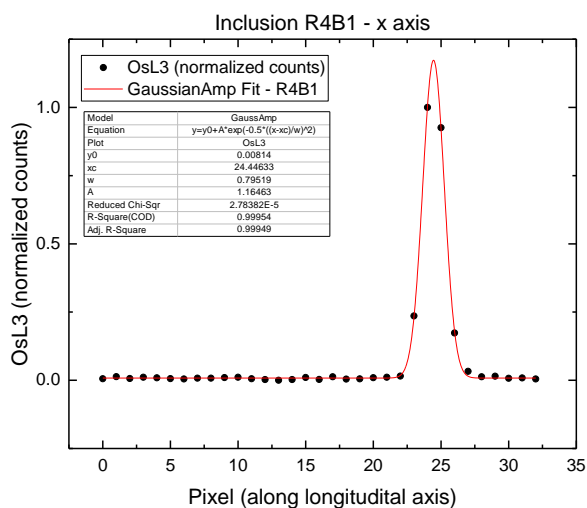
Μελετώντας τα τρία σενάρια για την ανίχνευση των χαρακτηριστικών κορυφών, η υπόθεση ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές Au να εκπέμπονται κάτω από το έγκλεισμα απορρίπτεται, καθώς αυτό θα συνεπαγόταν απορρόφηση των χαρακτηριστικών κορυφών $Au-L\beta$, άρα και διαφοροποίηση στον λόγο εντάσεων $Au-La/Au-L\beta$. Επίσης, σε περίπτωση που το έγκλεισμα καλύπτονταν με επιφανειακό στρώμα χρυσού, θα αναμενόταν

διαφοροποίηση στον λόγο Au-La/Au-Maβ, καθώς οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X Au-La, λόγω του βάθους από το οποίο ανιχνεύονται θα παρουσίαζαν μειωμένη ένταση. Άρα, εν τέλει, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανιχνευόμενες κορυφές του χρυσού, προέρχονται από την περιοχή γύρω από το έγκλεισμα, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους της δέσμης, τουλάχιστον σε μια διεύθυνση.

■ Διαστάσεις εγκλείσματος

Οι τρισδιάστατες κατανομές (Εικόνα 4.67) αποκαλύπτουν το ασύμμετρο δισδιάστατο γκαουσιανό προφίλ του εγκλείσματος R4B1. Μέσω των καταγεγραμμένων γεγονότων Os-La στη γραμμή (row, x-axis) και στήλη (column, y-axis) που διέρχεται από το κεντρικό pixel, υπολογίζονται οι πειραματικές τιμές του $(FWHM)_{exp}$. (Πίνακας 4.22). Από τις πειραματικές τιμές που προκύπτουν για το εύρος των χωρικών κατανομών σε δύο διαστάσεις προκύπτει ότι στην περίπτωση που το μέγεθος της δέσμης $(FWHM)_{δέσμης}$ ήταν (70 ± 10) μm δεν θα μπορούσε να εξαχθεί κάποια αριθμητική εκτίμηση με βάση τη σχέση (4.7), καθώς το $(FWHM)_{δέσμης}$ είναι μεγαλύτερο από το $(FWHM)_{exp}$. Αυτό το γεγονός, σε συνδυασμό με το μέγεθος του δακτυλιδιού, δηλαδή η εκτίμηση ότι η απόσταση μεταξύ της εξόδου του φακού εστίασης και της εξεταζόμενης επιφάνειας είχε μειωθεί σχετικά με την απόσταση από την σφενδόνη, λόγω της ασυμμετρίας του σχήματος του δακτυλιδιού ως προς τον άξονα περιστροφής που διέρχεται από το κέντρο του κρίκου, φέρει το συμπέρασμα ότι η προσπίπτουσα δέσμη έχει μέγεθος ίσο με το αρχικά εκτιμώμενο, δηλαδή $(FWHM)_{δέσμης} = (55 \pm 10)$ μm .





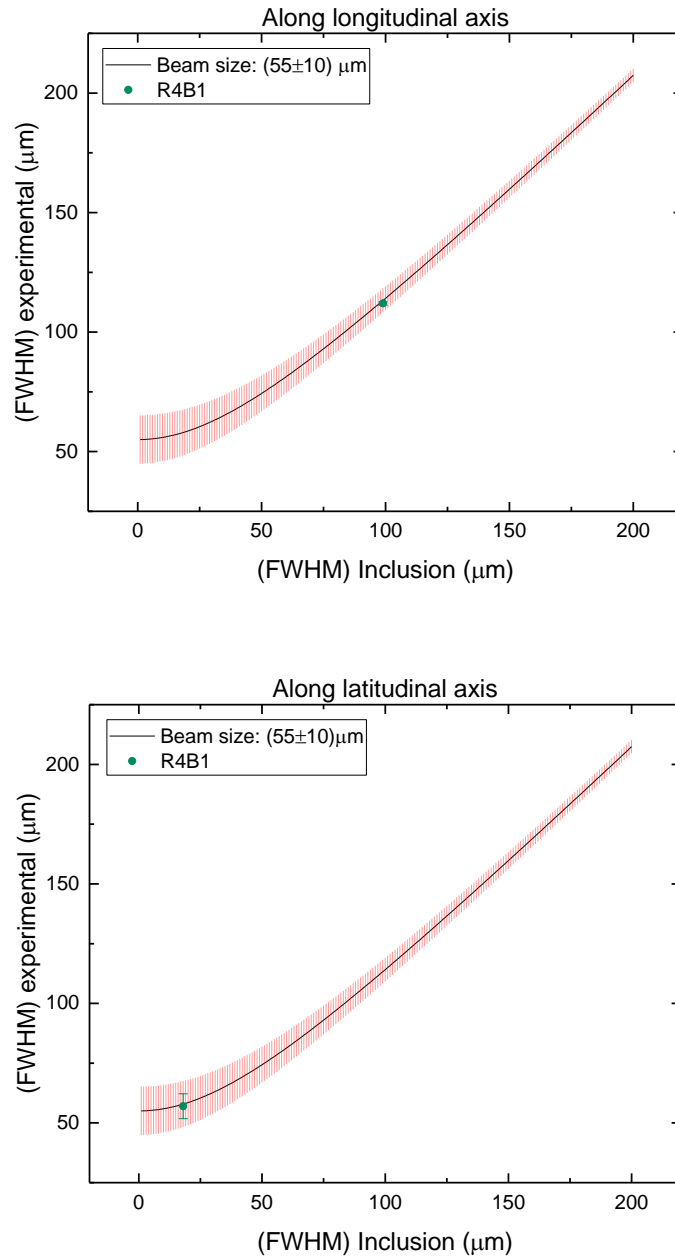
Εικόνα 4.69: Γκαουσιανή προσαρμογή των προβολών των κανονικοποιημένων γεγονότων για τις γραμμές και τις στήλες των κεντρικών pixel του εγκλείσματος R4B1.

Πίνακας 4.22: Αριθμός pixel και εκτιμώμενες διαστάσεις (μm) του εγκλείσματος R4B1 στις κάθετες διευθύνσεις αναφοράς.

PGE	axis	w	(FWHM) _{pixel}	(FWHM) _{exp} (μm)	(FWHM) _{beam} (μm)	(FWHM) _{PGE} (μm)
R4B1	x	0.80 ± 0.01	1.9	112 ± 1	55 ± 10	98 ± 4
	y	0.48 ± 0.04	1.1	57 ± 5	55 ± 10	15 ± 8

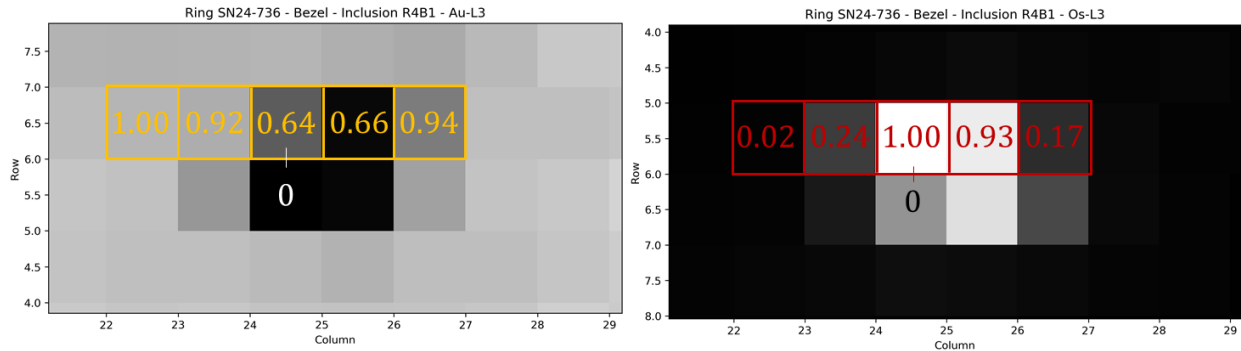
Συνυπολογίζοντας την αβεβαιότητα στο μέγεθος της δέσμης μέσω της σχέσης (4.7) και την θεωρητική εκτίμηση του αναμενόμενου σε κάθε περίπτωση εύρους (FWHM) των γκαουσιανών κατανομών (Εικόνα 4.70), μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος των εγκλεισμάτων

που είναι συμβατό με τις πειραματικές τιμές $(FWHM)_{exp}$. Για την περίπτωση του R4B1 είναι 91-105 μm και 0-45 μm αντιστοίχως στις δύο κάθετες διευθύνσεις.



Εικόνα 4.70: Θεωρητική προσέγγιση $(FWHM)_{exp}$ για $(FWHM)_{δέσμης} = (55\pm 10)\mu\text{m}$ και το πειραματικό $(FWHM)_{exp}$ για το έγκλεισμα R4B1. Ο υπολογισμός έχει γίνει για εκτιμώμενο $(FWHM)_{PGE}$ από 0 μm έως 200 μm .

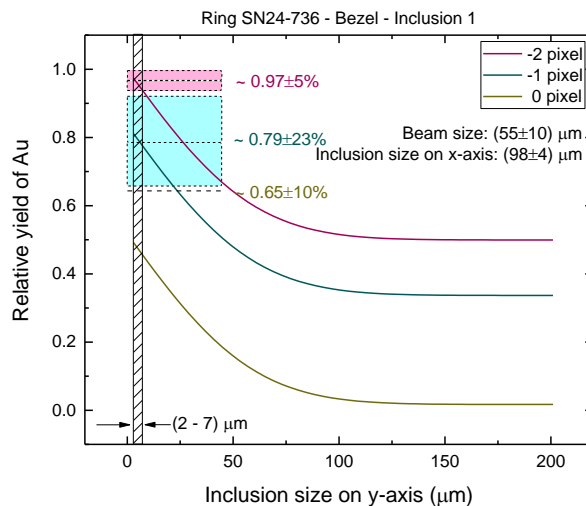
Στην Εικόνα 4.71 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες τιμές των καταγεγραμμένων γεγονότων Au-La και Os-La στην οριζόντια (x) διεύθυνση για το έγκλεισμα R4B1.

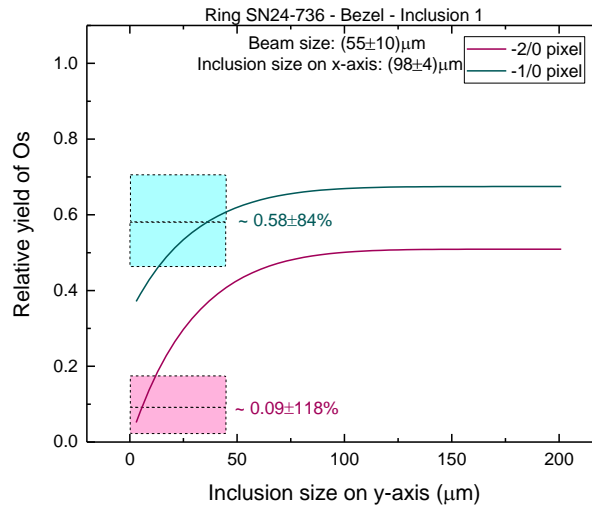


Έγκλεισμα	Pixel	Μέσος όρος εντάσεων	
		Au	Os
R3H5	± 2	$0.97 \pm 5\%$	$0.09 \pm 118\%$
	± 1	$0.79 \pm 23\%$	$0.58 \pm 84\%$
	0	$0.65 \pm 10\%$	1.00

Εικόνα 4.71: Κανονικοποιημένες εντάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Au-L και Os-L για το κεντρικό pixel του εγκλείσματος και τα γειτονικά του.

Στην Εικόνα 4.72 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της σχετικής έντασης του Au και του Os του εγκλείσματος. Σε αυτές τις θεωρητικές καμπύλες, προστίθενται ο μέσος όρος των πειραματικών δεδομένων από τα pixel ± 2 , ± 1 και 0, με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις τους και στον Πίνακα 4.23 **Error! Reference source not found.** παρουσιάζεται το εκτιμώμενο εύρος των διαστάσεων του εγκλείσματος. Για τις καμπύλες της σχετικής έντασης του Os δεν ορίζεται κοινός τύπος και για αυτό δεν προκύπτει κάποια εκτίμηση για το εύρος διαστάσεων του εγκλείσματος.





Εικόνα 4.72: Κατανομή Au και Os για τα pixel -2, -1, 0 για το έγκλεισμα R4B1 και εύρος διαστάσεων κατά τον y-άξονα.

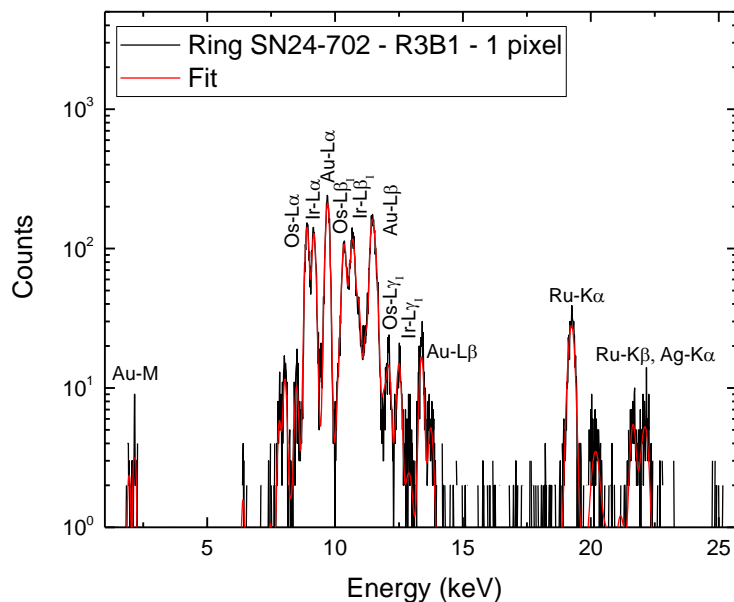
Πίνακας 4.23: Εκτίμηση των διαστάσεων του εγκλείσματος R4B1 μέσω των δύο προσεγγιστικών μεθόδων. Μέθοδος 1: Μέσω γκαουσιανών προσαρμογών στην ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων-X Os-L3. Μέθοδος 2: Μέσω της θεωρητικής εκτίμησης των σχετικών εντάσεων Au-La και Os-La.

Έγκλεισμα	Εύρος εκτιμώμενων διαστάσεων (μm)				
	x	y			
		Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 1	
R4B1	98 ± 4	91 – 105	15 ± 8	Au	2 – 7
				Os	-

4.7 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΛΑΤΙΝΟΕΙΔΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ

Ένα ακόμη βήμα σχετικά με τον αναλυτικό χαρακτηρισμό των πλατινοειδών εγκλεισμάτων είναι η εκτίμηση της στοιχειακής σύνθεσης που έχουν. Η ποσοτική ανάλυση των εγκλεισμάτων έγινε με βάση τα φάσματα που εξάχθηκαν μόνο από τα κεντρικά pixels. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.73 το φάσμα του κεντρικού pixel του εγκλείσματος της σφενδόνης του δακτυλιδιού 3 (SN24-702) και η αντίστοιχη προσαρμογή με το πρόγραμμα PyMca. Ο προσδιορισμός της στοιχειακής συγκέντρωσης των πλατινοειδών εγκλεισμάτων βασίστηκε στην υπόθεση ότι βρίσκονται στην επιφάνεια του κράματος χρυσού, μόνο τα στοιχεία Os, Ir και Ru και είναι «απείρου» πάχους. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Ru χρησιμοποιήθηκε ο διορθωτικός παράγοντας που είχε υπολογιστεί στην παράγραφο 3.1 για τον άργυρο (Z=47). Πρέπει να σημειωθεί πάντως ότι το Ru σε αντίθεση με τον Ag μπορεί να ιονιστεί, εκτός του φάσματος της συνεχούς ακτινοβολίας πέδησης στην ενεργειακή περιοχή που είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του K

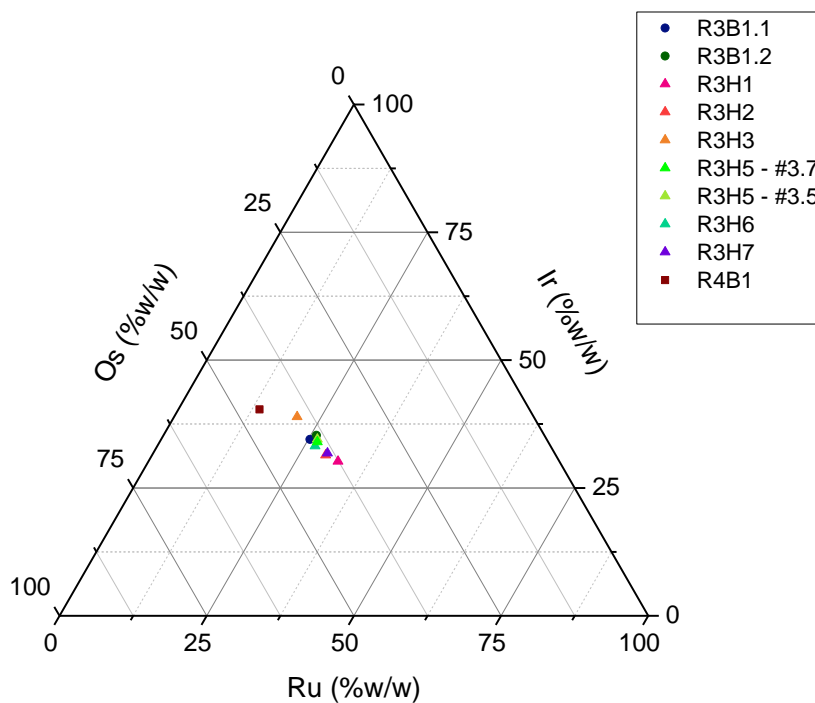
φλοιού του Ru ($E > 22.1172$ keV), και από την διακριτή συνιστώσα Rh-K β της διεγείρουσας δέσμης. Η χρησιμοποίηση του διορθωτικού συντελεστή που εξάχθηκε για τον Ag και για το στοιχείο Ru είναι μια ρεαλιστική προσέγγιση με δεδομένο και την απουσία πρότυπων κραμάτων με πιστοποιημένη την συγκέντρωση του συγκεκριμένου στοιχείου. Η προσέγγιση αυτή εισάγει επιπλέον αβεβαιότητα (εκτός της στατιστικής) για την συγκέντρωση του Ru, κατά εκτίμηση στο επίπεδο του 20%. Για την ποσοτικοποίηση της στοιχειακής σύστασης του πλατινοειδούς εγκλείσματος χρησιμοποιήθηκε η επιλογή “fit strategy” του PyMca που επιτρέπει τον επαναληπτικό προσδιορισμό της σύστασης της μήτρας του εγκλείσματος με βάση τις εκάστοτε προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις όπως προκύπτουν σε κάθε επαναληπτική διαδικασία. Οι κανονικοποιημένες στοιχειακές συγκεντρώσεις των πλατινοειδών εγκλεισμάτων των χρυσών δακτυλιδιών, καθώς και οι σαρώσεις από τις οποίες έχουν εξαχθεί τα φάσματα ανάλυσης, παρατίθενται στον Πίνακα 4.24. Στην Εικόνα 4.74 παρουσιάζεται το τριμερές διάγραμμα των συγκεντρώσεων των πλατινοειδών στοιχείων για τα εγκλείσματα που ανιχνεύτηκαν. Παρατηρείται πως τα πλατινοειδή εγκλείσματα έχουν παρόμοια σύσταση, με τη συγκέντρωση του Os να κυμαίνεται από 37.6% - 45.9%, του Ir από 30.2% - 40.4% και του Ru από 13.8% - 32.2%, οι οποίες εν γένει συμφωνούν με βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν χρυσά αντικείμενα και κοσμήματα της εποχής του χαλκού από την Αίγυπτο και την Ανατολία/Μικρά Ασία [28].



Εικόνα 4.73: Φάσμα και προσαρμογή του «κεντρικού» pixel του εγκλείσματος της σφενδόνης του δακτυλιδιού 3 (SN24-702).

Πίνακας 4.24: Κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των πλατινοειδών στοιχείων για τα εγκλείσματα των δακτυλιδιών.

Έγκλεισμα	#	Μετρούμενες συγκεντρώσεις (%w/w)		
		Os	Ir	Ru
R3B1.1	3.3	40.2 ± 2.5	34.5 ± 2.6	25.3 ± 4.4
R3B1.2	3.3	38.7 ± 2.6	35.3 ± 2.5	26.0 ± 4.4
R3H1	3.5	37.6 ± 10.9	30.2 ± 11.4	32.2 ± 14.5
R3H2	3.5	39.1 ± 8.6	31.4 ± 9.0	29.5 ± 13.1
R3H3	3.5	40.2 ± 8.3	38.9 ± 7.7	20.9 ± 16.4
R3H5	3.5	39.2 ± 3.1	34.0 ± 3.2	26.8 ± 5.2
R3H5	3.7	38.9 ± 1.2	34.5 ± 1.2	26.5 ± 2.0
R3H6	3.7	40.0 ± 1.9	33.2 ± 2.0	26.8 ± 3.3
R3H7	3.7	38.6 ± 2.0	31.8 ± 2.1	29.6 ± 3.1
R4B1	4.5	45.9 ± 1.2	40.4 ± 1.2	13.8 ± 3.6



Εικόνα 4.74: Τριμερές διάγραμμα συγκεντρώσεων των στοιχείων των πλατινοειδών εγκλεισμάτων των χρυσών δακτυλιδιών.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μορφολογική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ορυκτών εγκλεισμάτων των πλατινοειδών στοιχείων (Os, Ir, Ru) σε αρχαιολογικά κράματα χρυσού μέσω της απεικονιστικής φασματομετρίας μακροσκοπικού φθορισμού ακτίνων-X (MA-XRF).

Τα αντικείμενα μελέτης ήταν τέσσερα χρυσά σφραγιστικά δακτυλίδια, τα οποία ανακαλύφθηκαν στον τάφο του «Γρύπα Πολεμιστή», από την ερευνητική ομάδα υπό τους J. Davis και S. Stocker του τμήματος Κλασικών Σπουδών, του Πανεπιστημίου του Cincinnati, κοντά στο Ανάκτορο του Νέστορα, στην Πύλο της Μεσσηνίας. Η παρουσία των πλατινοειδών εγκλεισμάτων σε κράματα χρυσού υποδηλώνει πως η εξόρυξη του χρυσού έγινε από δευτερογενείς αποθέσεις που παράγονται μέσω της αποσάθρωσης και θρυμματισμού πετρωμάτων λόγω της ροής ύδατος σε ποτάμιο περιβάλλον και όχι από πρωτογενείς μεταλλοφόρες αποθέσεις χρυσού.

Η διεξαγωγή των μετρήσεων της σαρωτικής φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X επιτεύχθηκε με τη χρήση του πρωτότυπου φασματόμετρου LANDIS-X του εργαστηρίου LANDIS του INFN-LNS (Catania, Ιταλία). Ένα από τα πλεονεκτήματα του LANDIS-X είναι πως μπορεί να συνδυάσει συνεχή ('on the fly') περιστροφική σάρωση δημιουργώντας στοιχειακούς χάρτες που μπορούν να απεικονίσουν όλη τη μορφολογία των δακτυλιδιών από οπτική γωνία 360°.

Η ανάλυση των φασμάτων φθορισμού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού PyMca. Μέσω του λογισμικού εργαλείου ROI imaging του προγράμματος PyMca, εξάγονται οι στοιχειακοί χάρτες, όπως επίσης και συγκεντρωτικά φάσματα από επιλεγμένες περιοχές των στοιχειακών χαρτών, τα οποία βοηθούν στην περαιτέρω ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των εγκλεισμάτων. Η ορθότητα της ποσοτικής ανάλυσης επιβεβαιώθηκε μέσω της ανάλυσης πρότυπων κραμάτων χρυσού. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τις πιστοποιημένες τιμές.

Εντοπίστηκαν για πρώτη φορά σε Μυκηναϊκά χρυσά δακτυλίδια συνολικά 2 εγκλείσματα μολύβδου και 12 ορυκτά εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων.

Ειδικότερα, στο δακτυλίδι 1 (SN24-18) δεν εντοπίστηκαν εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων. Στον κρίκο του δακτυλιδιού 2 (SN24-30) εντοπίστηκαν 2 εγκλείσματα μολύβδου. Στο δακτυλίδι 3 (SN24-702) εντοπίστηκαν 6 εγκλείσματα Os-Ir-Ru στη σφενδόνη του δακτυλιδιού και 10 στον κρίκο. Στο δακτυλίδι 4 (SN24-736) εντοπίστηκαν 2 εγκλείσματα πλατινοειδών στοιχείων στη σφενδόνη του δακτυλιδιού. Το πρώτο έχει σύσταση Os-Ir-Ru, ενώ το δεύτερο αποτελείται μόνο από Ir, γεγονός που αναφέρεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία.

Επίσης, έγινε εξέταση της τοπολογίας, εκτίμηση των διαστάσεων και της στοιχειακής σύστασης των εγκλεισμάτων. Η εξέταση της τοπολογίας, δηλαδή αν τα εγκλείσματα χωροθετούνται στην επιφάνεια του κράματος ή είναι ενσωματωμένα σε κάποιο βάθος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων μέσα στο κράμα χρυσού, βασίστηκε στον προσδιορισμό των σχετικών εντάσεων $L\alpha/L\beta$ και $L\alpha/M\alpha\beta$ των χαρακτηριστικών ακτίνων X του οσμίου, ιριδίου και χρυσού. Το δεδομένο ότι ακόμα και στις περιοχές όπου υπάρχει παρουσία των ορυκτών εγκλεισμάτων και των περιεχομένων πλατινοειδών στοιχείων ανιχνεύονται και τα στοιχεία του κράματος (Au, Ag, Cu), ερμηνεύτηκε κατά περίπτωση ως ακολούθως: 1) τα εγκλείσματα έχουν μικρό μέγεθος σε σχέση με την διάσταση της δέσμης, τουλάχιστον σε μια διάσταση και 2) η δέσμη είχε μεγαλύτερο μέγεθος από το αναμενόμενο λόγω μεγαλύτερης εστιακής απόστασης (απόσταση της εξόδου του πολυτριχοειδούς φακού από την αναλυόμενη επιφάνεια). Επίσης, η αβεβαιότητα στο μέγεθος της δέσμης δεν επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό των διαστάσεων των εγκλεισμάτων αλλά δίνει ένα εύρος πιθανών διαστάσεων, το οποίο διαμορφώνεται με βάση την κανονικοποιημένες εντάσεις φθορισμού του χρυσού και του οσμίου στα γειτονικά από το κεντρικό pixel του εγκλείσματος. Τέλος, τα πλατινοειδή εγκλείσματα έχουν παρόμοια στοιχειακή σύσταση, με τη συγκέντρωση του Os να κυμαίνεται από 37.6% - 45.9%, του Ir από 30.2% - 40.4% και του Ru από 13.8% - 32.2%, σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα από αναλύσεις ορυκτών εγκλεισμάτων σε κράματα χρυσού της εποχής του χαλκού.

5.2 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η παρούσα εργασία ανέδειξε την ανάγκη για την ανάπτυξη αναλυτικών μεθοδολογιών, οι οποίες βελτιστοποιούν την εξέταση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Πιο συγκεκριμένα, είναι απαραίτητος ο «επιτόπιος», γρήγορος και αξιόπιστος χαρακτηρισμός του μεγέθους της διεγείρουσας δέσμης για την ορθή εκτίμηση των διαστάσεων των πλατινοειδών εγκλεισμάτων. Επίσης, είναι αναγκαία η βελτιωμένη περιγραφή της φασματικής κατανομής της διεγείρουσας δέσμης της λυχνίας, ιδιαίτερα στις υψηλές ενέργειες ($E > 15 \text{ keV}$), ώστε να εξαλειφθούν οι απορρέουσες συστηματικές αποκλίσεις στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης στοιχείων αυτής της ενεργειακής περιοχής. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, η ανάπτυξη χαρτών κατανομής της συγκέντρωσης στοιχείων για τα περιεχόμενα εγκλείσματα πεπερασμένου μεγέθους (συνθήκη κανονικοποίησης (=100%) ανά ιχνοστοιχείο) για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της στοιχειακής τους σύστασης. Ακόμα, η ποσοτικοποίηση του πιθανού εμπλουτισμού της επιφάνειας των κραμάτων χρυσού μέσω των δεδομένων MA-XRF, δηλαδή η εκτίμηση του πάχους εμπλουτισμού, η στοιχειακή σύσταση του εμπλουτισμένου στρώματος και η ανάπτυξη διαγνωστικών δεικτών, μπορεί να φέρει στο φως σημαντικές πληροφορίες για την

τεχνολογία της μεταλλουργίας και εκμετάλλευσης των κραμάτων χρυσού στην Μυκηναϊκή εποχή.

Τέλος, η παρούσα μελέτη συνέβαλε στην πρόταση για τη διεξαγωγή συμπληρωματικών αναλύσεων για την συστηματική απεικονιστική ανάλυση μέσω της τεχνικής MA-XRF χρυσών Μυκηναϊκών αντικειμένων από διαφορετικά αρχαιολογικά περιβάλλοντα με σκοπό την ανίχνευση πλατινοειδών εγκλεισμάτων και την σύγκριση με τα δεδομένα από τον τάφο του Πολεμιστή Γρύπα. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να αναπτυχθεί μία «βιβλιοθήκη» δεδομένων στην οποία περιλαμβάνονται η περιοχή εύρεσης των χρυσών αντικειμένων και η στοιχειακή σύσταση των πλατινοειδών εγκλεισμάτων, με βάση τα οποία μπορούν δυνητικά να εξαχθούν συμπεράσματα για την προέλευση του Μυκηναϊκού χρυσού.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Brouwer, "Theory of XRF," *Almelo: PANalytical BV*, 2010. .
- [2] R. Klockenkämper and A. von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition*, vol. 9781118460. Hoboken, New Jersey: Wiley Blackwell, 2015.
- [3] "Introduction to X-Ray Emission Spectrometry." [Online]. Available: <http://www.pt-nsil.com/xrs/topics/t2.4.html>. [Accessed: 23-Feb-2020].
- [4] G. R. Lachance and F. (Fernand) Claisse, *Quantitative X-ray fluorescence analysis : theory and application*. Wiley, 1995.
- [5] *X-Ray Fluorescence Analytical Background: X-ray Fluorescence Phenomenon*. 2011.
- [6] C. A. MacDonald, "Focusing polycapillary optics and their applications," *X-Ray Opt. Instrum.*, vol. 2010, no. 1, 2010, doi: 10.1155/2010/867049.
- [7] A. Guilherme, G. Buzanich, and M. L. Carvalho, "Focusing systems for the generation of X-ray micro beam: An overview," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 77, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.07.021.
- [8] A. Karydas, "Handheld and portable X-ray Fluorescence spectrometers: Conceptual design, Qualitative analysis, advantages and limitations," Presentation at ICTP 2019.
- [9] C. Caliri, S. Francesco, and P. Romano, "a Mobile Xrf Scanner for a Real-Time Elemental Imaging of Painted Artworks," 2017.
- [10] Π. Δ. Αναγνωστόπουλος Δ., Γουρνής Δ. Καρακασίδης Μ.Α., "Εργαστηριακές Ασκήσεις 'Φασματοσκοπία ακτίνων X,'" 2017.
- [11] "Amptek." [Online]. Available: <https://amptek.com/pdf/ansdd3.pdf>.
- [12] "Analysis & Measuring instruments | Fischer Technology." [Online]. Available: <https://www.fischer-technology.com/en/united-states/>. [Accessed: 18-Apr-2020].
- [13] J. Sherman, "Simplification of a formula in the correlation of fluorescent X-ray intensities from mixtures," *Spectrochim. Acta*, vol. 15, no. C, pp. 466–470, 1955, doi: 10.1016/s0371-1951(59)80341-6.
- [14] J. L. Davis and S. R. Stocker, "The lord of the gold rings: The Griffin Warrior of Pylos," *Hesperia*, vol. 85, no. 4. American School of Classical Studies at Athens, pp. 627–655, 01-Oct-2016, doi: 10.2972/hesperia.85.4.0627.
- [15] W. M. F. Petrie and J. E. Quibell, "Naqada and Ballas," *Bernard Quaritch, London*, 1896.
- [16] D. Harris and L. Cabri, "Nomenclature of Platinum-Group-Element alloys: Review and Revision," *Can. Mineral.*, vol. 29, pp. 231–237, 1991.
- [17] J. M. Ogden, "Platinum Group metal inclusions in Ancient Gold Artifacts," *J. Hist. Metall. Soc.*, pp. 53–72, 1977.
- [18] M. Jansen *et al.*, "Platinum group placer minerals in ancient gold artifacts - Geochemistry and osmium isotopes of inclusions in Early Bronze Age gold from Ur/Mesopotamia," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 68, pp. 12–23, 2016, doi: 10.1016/j.jas.2016.02.004.
- [19] W. I. Young, "The fabulous gold of the Pactalos Valley," *Bost. MUSEUM Bull. Bull. Museum Fine Arts*, vol. L, no. 3, 1972.

- [20] U. Zwicker, "An investigation of inclusions of platinum-group metals in ancient coinage," *Met. Numis.*, vol. 4, pp. 171–201, 1998.
- [21] J. M. Ogden, "The So-Called 'Platinum' Inclusions in Egyptian Goldwork," *J. Egypt. Archaeol.*, vol. 62, no. 1976, p. 138, 1976, doi: 10.2307/3856354.
- [22] N. D. Meeks and M. S. Tite, "The analysis of platinum-group element inclusions in gold antiquities," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 267–275, 1980, doi: 10.1016/S0305-4403(80)80029-X.
- [23] A. Moggiatti, N. D. Meeks, and S. J. Simpson, "A gold four-horse model chariot from the Oxus Treasure: a fine illustration of Achaemenid goldwork," *Br. Museum Tech. Res. Bull.*, vol. 4, 2010.
- [24] G. Miniaci, S. La Niece, M. F. Guerra, and M. Hacke, "Analytical study of the first royal Egyptian heart-scarab, attributed to a Seventeenth Dynasty king, Sobekemsaf," *Br. Museum Tech. Res. Bull.*, vol. 7, pp. 53–60, 2013.
- [25] L. G. Troalen, J. Tate, and M. F. Guerra, "Goldwork in Ancient Egypt: Workshop practices at Qurneh in the 2nd Intermediate Period," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 219–226, 2014, doi: 10.1016/j.jas.2014.07.010.
- [26] Q. Lemasson, B. Moignard, C. Pacheco, L. Pichon, and M. Filomena Guerra, "Fast mapping of gold jewellery from ancient Egypt with PIXE: Searching for hard-solders and PGE inclusions," *Talanta*, vol. 143, pp. 279–286, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2015.04.064.
- [27] M. (Masayuki) Uda, G. (Guy) Demortier, and I. Nakai, *X-rays for archaeology*. Springer, 2005.
- [28] F. P. Romano *et al.*, "Real-time elemental imaging of large dimension paintings with a novel mobile macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning technique," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 32, no. 4, pp. 773–781, 2017, doi: 10.1039/c6ja00439c.
- [29] A. Karydas, V. Kantarelou, F. P. Romano, C. Caliri, S. R. Stoker, and J. L. Davis, "In-situ MA-XRF analysis of Platinum Group Element inclusions in Mycenaean gold signet rings," in *CHEMCH18*, 2018.
- [30] R. Padoan, T. Steemers, M. Klein, and B. Aalderink, "Quantitative Hyperspectral Imaging of Historical Documents: Technique and Application," *ART Proc.*, no. May, pp. 25–30, 2008.
- [31] H. C. dos Santos *et al.*, "Real-time MA-XRF imaging spectroscopy of the Virgin with the Child painted by Antonello de Saliba in 1497," *Microchem. J.*, vol. 140, no. January, pp. 96–104, 2018, doi: 10.1016/j.microc.2018.04.015.
- [32] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, and J. Susini, "A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 1, pp. 63–68, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2006.12.002.
- [33] C. Parsons, E. Margui, E. Pili, G. H. Floor, G. Roman-ross, and L. Charlet, "Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions," *J. Hazard. Mater.*, pp. 49–51, 2012.