

DIFRACTOMETRIA CU RAZE X APLICATĂ LA STUDIAREA ARTEFACTELOR ARHEOLOGICE

1. Principiul metodei difractometrice.

Razele X (rază roentgen), descoperite în anul 1895 de fizicianul german Roentgen, sunt unde electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse între 10^{-5} Kx și 10^2 Kx ($1\text{Kx} = 1,00202 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Difracția razelor X de către cristalele stă la baza utilizării acestora în studierea structurii cristaline a diferitelor materiale. Deoarece razele X au lungimi de undă de ordinul distanțelor dintre atomi, la trecerea acestora prin cristal are loc un fenomen de difracție, în locul unui singur fascicul în direcția celui incident, obținându-se mai multe fascicule ale căror unghiuri de difracție depind de structura cristalină și de lungimea de undă a radiației. Pentru înregistrarea și măsurarea intensității fasciculelor de radiații difractate, metoda difractometrică folosește efectul de ionizare produs de aceste radiații, înregistrate de instalația numită difractometru.

În principiu, o instalație de analiză structurală cu raze X – difractometru - se compune din: transformator care furnizează înalta tensiune (20... 70 kV), sursa de radiații reprezentată de un generator, goniometru, contor de radiații (camera de ionizare, contor proporțional, contor Geiger - Müller, contor cu scintilația, etc.) și blocul de amplificare și înregistrare¹. Principiul metodei este prezentat schematic în figura 1.

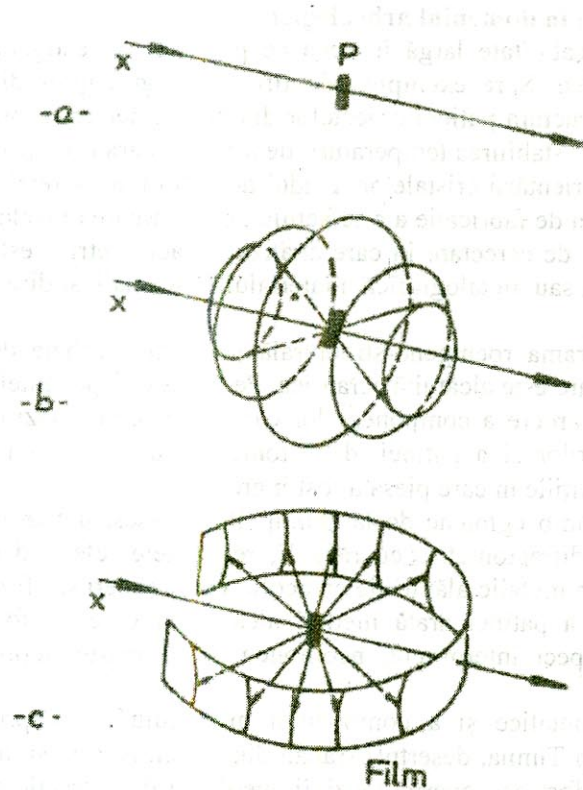


Fig. 1. Formarea imaginii la metoda Debye-Scherrer

Fasciculul monocromatic de raze Röntgen părăsește anodul, este îngustat de diafragme și apoi este orientat spre obiectul de examinat care este format fie dintr-o pulbere fină lipită pe un fir subțire de sticlă, fie dintr-o probă compactă policristalină cu o anumită dimensiune. Proba cercetată este plasată în centrul camerei Röntgen pe ai cărei pereți interiori se fixează un film cu o lățime de 20...30 mm. Radiațiile intrate în cameră cad pe probă (antrenată de un motorăș într-o mișcare de rotație în jurul axei proprii) și sunt difractate sub forma unor conuri de difracție (fig.1b) care intersectează filmul, obținându-se o imagine de difracție alcătuită dintr-o serie de arce de cerc (fig.1c). Fiecare con de difracție are vârful în proba de examinat, este simetric față de fasciculul incident și posedă un semiunghi de deschidere 2θ . Legătura dintre unghiul de difracție θ și lungimea de undă a razelor folosite este dată de relația lui Bragg: $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$, în care d este distanța dintre planele cristalografice, λ este lungimea de undă a radiației, iar n este un număr întreg.

Difractometrul funcționează conform principiului Debye-Scherrer, interferența razelor fiind măsurată cu un contor proporțional, datele fiind transmise și interpretate cu ajutorul calculatorului (fig.2).

¹ Ursache, Chirică, 1982, p. 81.

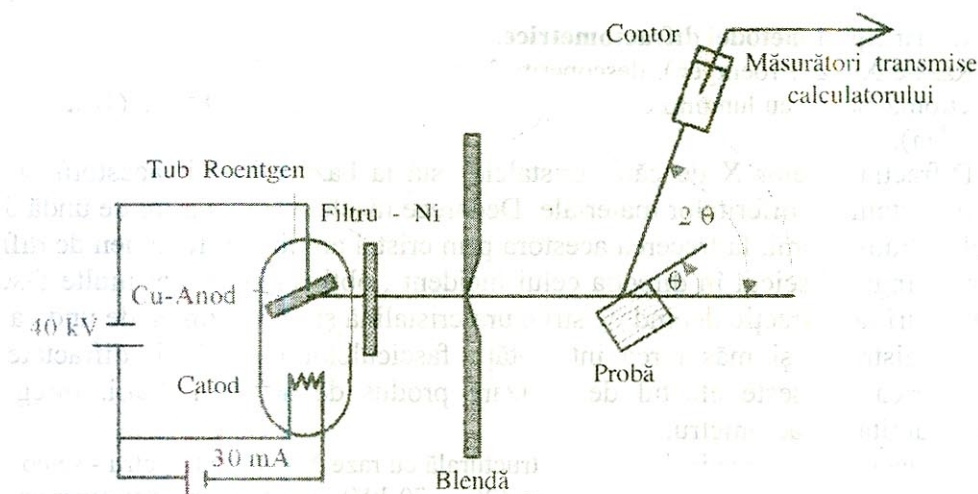


Fig. 2. Schema de principiu a unui difractometru cu raze X

2. Aplicații ale metodei difractometrice în domeniul arheologiei.

Metoda röntgeno-structurală are o aplicabilitate largă în ceea ce privește investigația chimică și structurală a materialelor arheologice. Spre exemplu, identificarea pigmentilor din vopsele, stabilirea constituenților chimici din structura patinei obiectelor din bronz, determinarea constituenților structurali la materialele ceramice, stabilirea temperaturii de ardere a ceramicii prin determinarea fazelor structurale, determinarea orientării cristalelor, gradul de deformare a rețelei cristaline metalice cu indicii clare asupra metodei de fabricație a artefactului, determinarea fazelor metalice. Acestea sunt numai câteva posibilități de cercetare în care analiza difractometrică este preferată altor metode cum ar fi: analiza chimică sau metalografică, materialul fiind analizat direct și identificat pe baza structurii sale cristaline².

La analiza materialelor ceramice, diagrama roentgeno-structurală prezintă curbele de difracție a tuturor componentelor minerale din care este alcătuită ceramica. Pe lângă componentele minerale se poate determina și temperatura de ardere a componentelor care intră în compoziția ceramicii. În ceea ce privește analiza pigmentilor și a patinei, difractometria furnizează date importante legate de metoda de fabricație și condițiile în care piesa a fost îngropată.

Compoziția patinei unor greutateți de plumb egiptene de la Qantir, Piramesses, datate în secolul al XIII-lea î.Ch. a fost analizată prin difractometrie cu raze X, rezultatele relevând o compoziție complexă a patinei, incluzând plumb metalic alături de caracolit, cuarț și cerusit, faze secundare ale plumbului. Această compoziție a patinei arată mediul alcalin, în care au fost îngropate piesele, patina fiind subțire, sub aspect intermitent, neomogen și cu foarte puține elemente imobile înglobate³.

Un alt exemplu este studiul zgurii metalice și a compoziției minereului de cupru, descoperite în două situri diferite N3 și F2 de la Timna, deșertul Arabah din Israel. Aceste situri sunt localizate într-o regiune minieră, unde au fost descoperite vestigii eneolitice de extracție și prelucrare a minereului de cupru, reprezentate de zgură metalică în cantitate mare, ciocane de piatră, bucăți de minereu, resturi ale cuptoarelor de ardere. Studiul zgurilor precum și a bucăților de minereu a furnizat date importante asupra orizontului tehnologic a celor două situri. În baza comparațiilor efectuate cu alte situri mai bine datate, din regiune și în urma rezultatelor analizei

² Riederer, 1987.

³ Rehrer, Prange, 1998.

chimice complexe (difracție cu raze X, microscopie electronică și spectrometrie cu emisie atomică), petrografice și metalografice, situl F2 a fost datat în neoliticul târziu (mileniul VI-V î.Ch.), iar situl N3 în calcolitic (începutul mileniului IV î.Ch.)⁴.

Stabilirea distanței dintre planele cristalografice la materialele metalice, identificarea gradului de deformare a rețelei cristaline furnizează date importante în vederea stabilirii metodei de fabricație a artefactului respectiv (turnare, forjare la cald, forjare la rece etc.). În urma obținerii pe film a imaginii de difracție pentru proba examinată, se face calculul unghiului de difracție θ cu ajutorul relației $4R\theta = 2l$, în care: R = raza camerei Röntgen, în mm; $2l$ = distanța dintre două linii simetrice, în mm (valoare corectată prin scăderea diametrului probei). Cunoscând valoarea lui θ din ecuația lui Bragg se determină distanțele dintre planele cristalografice :

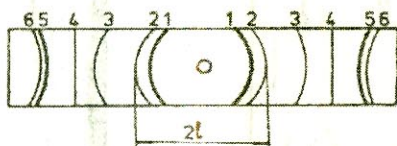


Fig. 3. Exemplu de debyegramă.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \text{ (fig.3).}$$

Determinarea constantei reticulare la sistemul cubic se face prin calculul distanței dintre planele cristalografice ale rețelei cristaline utilizând indicii lui Miller (h,k,l).

Astfel, pentru sistemul cubic este valabilă relația

$$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \text{ în care } a \text{ este parametrul rețelei}$$

cristaline. Analizele difractometrice efectuate pe două piese aparținând bronzului târziu din Liguria, Italia au făcut posibilă identificarea compoziției chimice a acestora în baza constituenților structurali. Pentru una din piese analizele au arătat două valori diferite ale constantei cubice de rețea, fapt ce corespunde existenței a două faze principale diferite a aliajului Cu-Sn. În zona interdendritică valoarea fiind de 14,2, iar în zona de cristalizare primară valoarea constantei fiind de 3,5. Pentru cealaltă piesă a fost identificată constanta de rețea $a = 3.662 \pm 0,004 \text{ \AA}$ utilizând structura de rețea cubică cu fețe centrate a cuprului. Această constantă este caracteristică aliajului Cu-Sn cu 4% atomi de staniu în compoziție. Concluziile care au fost trase în urma acestor analize sunt legate de procesul metalurgic, de tehnica de fabricație a piesei, putându-se stabili faptul că piesele au fost obținute prin forjare la cald, urmată de recristalizare, dar fără alte prelucrări ulterioare la rece. Procesul metalurgic aplicat a furnizat o structură metalografică regulată cu proprietăți mecanice bune, autorul concluzionând că intenția clară a meșterului făurar a fost de a obține mai degrabă piese tenace decât cu duritate mare⁵.

Determinarea constituenților structurali se face prin difractograme în care este reprezentată dependența dintre intensitatea radiației difractate și dublul unghiului de difracție. Cel mai adesea difracția se aplică la constituenții structurali ai mineralelor metalice, respectiv la fazele de solidificare în metale și aliaje. Un exemplu de determinare a fazelor și constituenților structurali pentru mineralele cuprifere este proiectul arheometalurgic din sudul Spaniei de la Los Millares și Fernando Lopez. În cadrul acestui proiect au fost prelevate probe și determinate vârfurile de intensitate pentru atacamit, azurit, brocantit, calcopirită, cuprit, malachit, goetit, hematită, cuarț, dolomită, minerale culese din siturile datate în perioada calcoliticului⁶.

Vom prezenta în continuare două topoare de cupru, aparținând eneoliticului din sud-vestul Transilvaniei, care au fost investigate cu ajutorul difractometrului cu raze X. Piesele fac parte din colecția Muzeului de Istorie din Sebeș (Nr. inv. 88 și Nr. inv. 1491) (fig. 4).

Una din piese este un topor cu tăișul dispus în cruce, tip Jászladány, varianta Petrești, aflat la Muzeul din Sebeș, Nr. inv. 1491, inventariat la 8.01.1959, fiind donat de Școala elementară din Petrești, unde a fost adus de elevul Irimia Sorin în 1946. Toporul a fost găsit la arat pe câmpul de lângă fabrică⁷.

⁴ Segal, Rothenberg, Matthews, 1998.

⁵ Campana, Franceschi, Maggi, 1995.

⁶ Keesmann, Moreno Onorato, 1999.

⁷ Vulpe, 1975, p. 41, nr.150, pl. 20/150.

A doua piesă este un topor tip Jászladány, varianta Bradu, aflat la Muzeul din Sebeș, nr.inventar 247 (88), provine din colecția fostei Școli germane din Sebeș⁸.

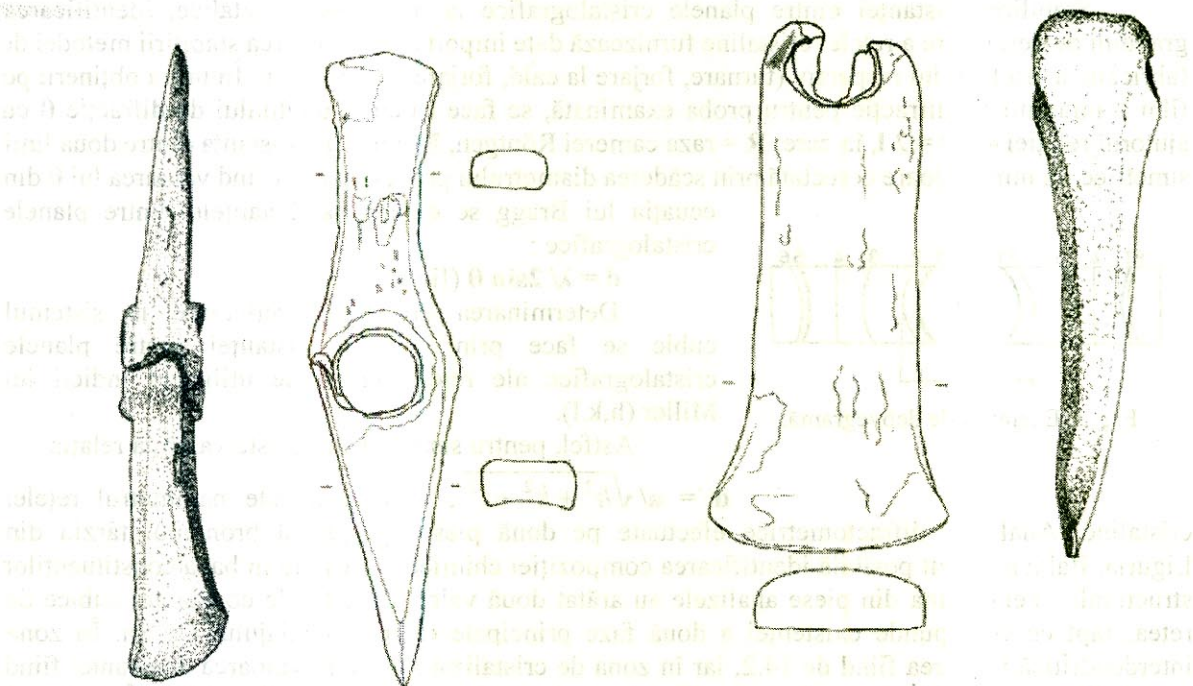


Fig. 4. Topoare din cupru investigate cu ajutorul difractometrului cu raze X.

Probele au fost preparate prin polizare mecanică, trecându-se succesiv de la finețea grosieră până la suprafața fără zgârieturi, obținută prin aplicarea oxidului de siliciu coloidal, la rotații de 150 rot/min pe durată scurtă de timp pentru a evita deformațiile termice. Condițiile inițiale de operare au fost: radiația CuK α 1 cu lungime de undă λ : 1.54060, filtru de radiație de nichel, tensiunea aplicată de 40 kV, inensitate de 30 mA, viteză de scanare 0.5 grade/min.

În tabelul 1 și 2 sunt date toate caracteristicile difractogramelor pentru cele două piese. Este de remarcat diferența valorică foarte mică a parametrilor celor două piese. Maxima vârfurilor se înregistrează la valoarea unghiului 2θ de 43.430 pentru piesa cu nr. inv. 1491, iar pentru piesa cu nr. inv. 88, maxima se înregistrează la valoarea unghiului 2θ de 43.315. Numărătoarea maximă pentru piesa P. 1491 a fost de 3125, iar pentru piesa P.88 a fost 3102.

Din aceste diagrame rezultă o fază unică și o compoziție chimică de puritate foarte ridicată a cuprului. Datele obținute au fost comparate cu fișa ASTM elaborată la laboratoarele NBS, Gaithersburg, Maryland, SUA pentru cuprul de puritate 99.95%. Nivelul impurităților se situează între 0,001-0,01% Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Au fost calculate constanta de rețea și gradul de deformare a rețelei cristaline a celor două piese. Rezultatele privind compoziția chimică au fost confirmate și de analizele spectrometrice cu absorbție atomică, procentul de cupru în aceste piese fiind de 99,91% (P.1491) respectiv 99,88% (P.88)⁹. Gradul de deformare a rețelei cristaline indică o forjare la cald urmată de recristalizare și nu o structură de turnare în care grăunții sunt mult mai uniformi. Purity ridicată a aramei ne indică o sursă de cupru nativ utilizată pentru confecționarea celor două topoare. Cantitatea de oxid cupros este mică -0,04 % și uniform distribuită pe suprafața pieselor, fapt constatat prin examinarea microscopică, înainte de atacul pieselor cu soluție de hidroxid de amoniu: peroxid.

Difractometria cu raze X este o metodă eficientă pentru determinarea cantitativă a constituenților structurali, în special a bronzurilor, aliajelor Fe-C, metoda fiind utilizată în corelație

⁸ Vulpe, 1975, p. 44, nr. 185, pl. 25/185.

⁹ Kadar, 2001.

cu analiza microscopică. Calculul parametrilor rețelei cristaline oferă date importante asupra gradului de deformare plastică, tipului de prelucrare mecanică, date care sunt confirmate ulterior prin imaginile și analizele efectuate cu ajutorul microscopului metalografic și a microscopului electronic cu baleiaj.

Tab.1. Parametrii de difracție pentru P. 88.

File: C:\APDW\KADAR\SEBES88.DI 1-sep-1999 12:20
 =====
 Fachhochschule Gelsenkirchen Werkstoffkunde und -prüfung

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Sample identification: Topor plat P88

DI file name: SEBES88.D

Input file name: Sebes88

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 20.010

End angle [$^{\circ}2\theta$]: 69.990

Start d-value [Å]: 4.43379

End d-value [Å]: 1.34314

Maximum number of counts: 3102

Anode material: Cu

α 1 Wavelength [Å]: 1.54060

α 2 Wavelength [Å]: 1.54439

Intensities for FIXED slit

Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative of peak

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Maximum peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.50

Number of peaks: 7

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α 1 [Å]	d-value α 2 [Å]	T.width [$^{\circ}2\theta$]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel.int. [%]	Signific
36.445	2.46332	2.46938	0.080	85	102	2.7	0.62
43.315	2.08721	2.09234	0.100	3102	112	100.0	9.68
43.450	2.08104	2.08616	0.040	1632	110	52.6	7.43
50.410	1.80882	1.81327	0.160	1096	110	35.3	8.61
50.550	1.80414	1.80857	0.100	713	108	23.0	0.53
53.370	1.71527	1.71948	0.100	25	104	0.8	0.74
68.370	1.37097	1.37434	0.120	19	108	0.6	0.59

Tab. 2. Parametrii de difracție pentru piesa P. 1491.

File: C:\APDW\KADAR\1491SEBE.DI

1-sep-1999 12:10

Fachhochschule Gelsenkirchen

Werkstoffkunde und -pruefung

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Sample identification: Topor Sebes 1491

DI file name: 1491SEBE.

Input file name: 1491sebe

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 20.010End angle [$^{\circ}2\theta$]: 69.990

Start d-value [Å]: 4.43379

End d-value [Å]: 1.34314

Maximum number of counts: 3125

Anode material: Cu

 $\alpha 1$ Wavelength [Å]: 1.54060 $\alpha 2$ Wavelength [Å]: 1.54439

Intensities for FIXED slit

Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative of peak

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Maximum peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 5

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value $\alpha 1$ [Å]	d-value $\alpha 2$ [Å]	T.width [$^{\circ}2\theta$]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel.int. [%]	Signific
36.375	2.46790	2.47397	0.200	76	108	2.4	1.94
43.295	2.08813	2.09326	0.120	2172	121	69.5	10.39
43.430	2.08195	2.08707	0.040	1149	121	36.8	3.47
50.420	1.80848	1.81293	0.080	3125	117	100.0	6.85
50.565	1.80364	1.80807	0.060	1665	117	53.3	1.83

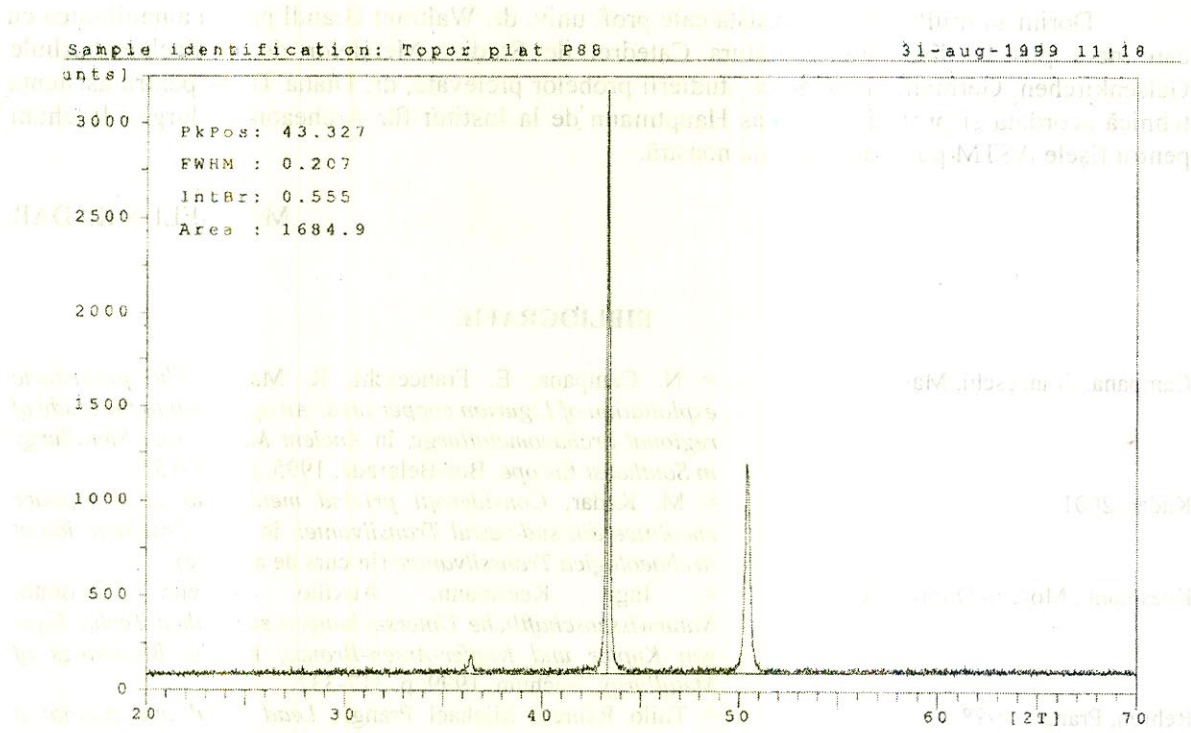


Fig. 5. Diagrama pentru piesa P. 88.

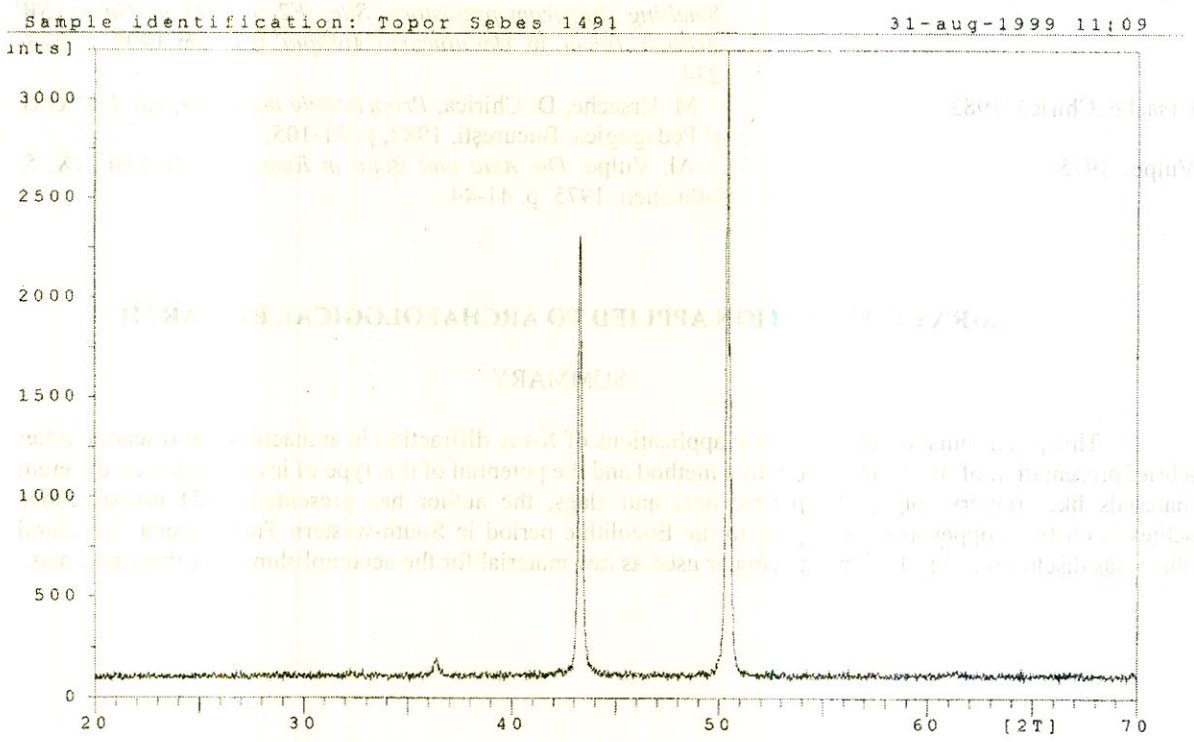


Fig. 6. Diagrama pentru piesa P. 1491.

Dorim să mulțumim pe această cale prof. univ. dr. Waltraut Brandl pentru amabilitatea cu care ne-a pus la dispoziție aparatura Catedrei de Studiul Metalelor de la Fachhochschule Gelsenkirchen, Germania în vederea studierii probelor prelevate, dr. Diana Toma pentru asistența tehnică acordată și prof. dr. Andreas Hauptmann de la Institut für Archeometallurgie, Bochum pentru fișele ASTM puse la dispoziția noastră.

MANUELLA KADAR

BIBLIOGRAFIE

- Campana, Franceschi, Maggi, 1995 = N. Campana, E. Franceschi, R. Maggi, *The prehistoric exploitation of Ligurian copper ores: An approach to the study of regional archaeometallurgy*, în *Ancient Mining and Metallurgy in Southeast Europe*, Bor-Belgrade, 1995, p. 151-159.
- Kadar, 2001 = M. Kadar, *Considerații privind metalurgia unor topoare eneolitice din sud-vestul Transilvaniei*, în *Acta Praehistorica et Archaeologica Transsilvaniae* (în curs de apariție).
- Keesmann, Moreno Onorato, 1999 = Ingo Keesmann, Auxilio Moreno Onorato, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur frühen Technologie von Kupfer und Kupfer-Arsen-Bronze*, în *The Beginnings of Metallurgy*, Bochum, 1999, p. 317-332.
- Rehren, Prange, 1998 = Thilo Rehren, Michael Prange, *Lead metal and patina: a comparison*, în *Metallurgica Antiqua*, Bochum, 1998, p.183-196.
- Riederer, 1987 = Josef Riederer, *Archaeologie und Chemie-Einblicke in die Vergangenheit*, Staatliche Museen, Rathgen Forschungslabor, Berlin, 1987, p. 32.
- Segal, Rothenberg, Matthews, 1998 = Irina Segal, Beno Rothenberg & Miriam Bar-Matthew, *Smelting slag from prehistoric Sites F2 and N3 in Timna, SW Arabah, Israel*, în *Metallurgica Antiqua*, Bochum 1998, p. 223-234.
- Ursache, Chirică, 1982 = M. Ursache, D. Chirică, *Proprietățile metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982, p. 81-105.
- Vulpe, 1975 = Al. Vulpe, *Die Äxte und Beile in Rumänien, II*, PBF, IX, 5, München, 1975, p. 41-44.

X-RAY DIFFRACTION APPLIED TO ARCHAEOLOGICAL RESEARCH

SUMMARY

This paper aims to discuss several applications of X-ray diffraction in archaeological research. After a brief presentation of the X-ray diffraction method and the potential of this type of investigation on different materials like: pottery, pigments, patina, ores and slags, the author has presented XRD investigations achieved on two copper axes belonging to the Eneolithic period in South-western Transylvania. Structural phase has disclosed a very high purity copper used as raw material for the accomplishment of these artefacts.