

Analiza arheoloških iskopina destruktivnim i nedestruktivnim metodama

Hršak, Deni

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:908638>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Deni Hršak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Deni Hršak

ANALIZA ARHEOLOŠKIH ISKOPINA DESTRUKTIVNIM I NEDESTRUKTIVNIM
METODAMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Danijela Ašperger
2. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
3. dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2023.

**Ovaj rad je izrađen na Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
na zavodu za analitičku kemiju i u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju
podružnice HEP d.d. akademske godine 2022./2023. pod mentorstvom prof. dr. sc. Danijele
Ašperger.**

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na predloženoj zanimljivoj temi, stručnom vodstvu i prenesenim znanjima i iskustvima koja ću uvijek pamtit, ali prije svega na ljudskosti i razumijevanju.

Hvala mojim prijateljima koji su bili uz mene sve ove godine i bili mi podrška, ima vas previše da nabrajam, ali znate tko ste.

Najviše od svega hvala mojim roditeljima Tihomiru i Andreji te sestri Ani, ovaj rad posvećujem njima, jer bez njih ne bi do njega ni dogurao.

SAŽETAK

ANALIZA ARHEOLOŠKIH ISKOPINA DESTRUKTIVNIM I NEDESTRUKTIVNIM METODAMA

Arheološki artefakti su od neprocjenjive važnosti, zbog toga je prilikom njihovih analiza poželjno koristiti nedestruktivne metode kemijske analize. Ponekad to ipak nije dovoljno te pribjegavamo korištenju destruktivnih metoda, kako bismo dobili više podataka o analiziranom artefaktu.

U ovom radu analizirana su dva konkretna uzorka, rimska narukvica i fibula koje su pronađene na devastiranom arheološkom nalazištu u okolici Zagreba. Cilj je potvrditi jesu li narukvica i fibula brončane te postoji li mogućnost da su izrađene od rude na samom nalazištu artefakata, a koja je nepoznatog sastava. Prilikom uzorkovanja arheoloških artefakata korištena je mikrodestruktivna metoda anodnog uzorkovanja, a za analizu rude korištene su destruktivne i nedestruktivne metode.

Utvrđeno je kako su narukvica i fibula izrađene od bronce, a priložena ruda je po sastavu uglavnom željezo, međutim ne može se sa stopostotnom sigurnošću potvrditi da su pronađeni artefakti izrađeni od rude pronađene na tom nalazištu.

Ključne riječi: *nedestruktivne metode, anodno uzorkovanje, tankoslojna kromatografija, destruktivne metode, mikrovalna digestija, optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-AES), arheološki uzorci, narukvica, fibula, bronca, ruda*

ABSTRACT

ANALYSIS OF ARCHAEOLOGICAL EXCAVATIONS USING DESTRUCTIVE AND NON-DESTRUCTIVE METHODS

Archaeological artifacts are of inestimable importance, that is why it is preferable to use non-destructive methods of chemical analysis when analyzing them. Sometimes this is still not enough, so we resort to using destructive methods in order to obtain more data about the analyzed artifact.

This paper deals with two specific samples that were analyzed, a Roman bracelet and a fibula, which were found at a devastated archaeological site in the vicinity of Zagreb. The goal is to confirm whether the bracelet and the fibula are bronze, and whether there is a possibility that they were made from ore at the artifact site itself, which is of unknown composition. When sampling archaeological artifacts, the microdestructive method of anodic sampling was used, and destructive and non-destructive methods were used for the ore analysis.

It was established that the bracelet and the fibula were made of bronze, and the ore was mostly iron in composition, however, it cannot be confirmed with a hundred percent certainty that the artifacts found were made from the ore found at that site.

Key words: *non-destructive methods, anodic sampling, Thin-Layer Chromatography, destructive methods, microwave digestion, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), archaeological samples, bracelet, fibula, bronze, ore*

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Rimske narukvice | 2 |
| 2.2. Fibule | 3 |
| 2.3. Slitine | 4 |
| 2.3.1. Rimske bakrene slitine | 5 |
| 2.4. Rudna bogatstva Medvednice | 6 |
| 2.5. Arheometrija i metode | 7 |
| 2.5.1. Uzorkovanje i metode pripreme uzorka | 8 |
| 2.5.2. Anodno uzorkovanje | 9 |
| 2.5.3. Tankoslojna kromatografija | 12 |
| 2.5.4. Mikrovalna digestija | 14 |
| 2.5.5. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi | 16 |
| 2.5.6. Energijski disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija | 17 |
| 2.5.7. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija | 18 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 19 |
| 3.1. Materijali | 19 |
| 3.1.1. Kemikalije | 19 |
| 3.2. Instrumenti | 21 |
| 3.2.1. Uređaj za anodno uzorkovanje | 21 |
| 3.2.2. Uređaj za mikrovalnu digestiju | 22 |
| 3.2.3. Spektrometar induktivno spregnute plazme optičko emisijske spektrometrije | 22 |
| 3.2.4. Spektrometar energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije | 23 |
| 3.2.5. Elektronski mikroskop | 25 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.2.6. | Analitička vaga..... | 26 |
| 3.3. | Uzorci..... | 27 |
| 3.4. | Metode rada | 30 |
| 3.4.1. | Anodno uzorkovanje..... | 30 |
| 3.4.2. | Tankoslojna kromatografija | 30 |
| 3.4.3. | Mikrovalna digestija..... | 32 |
| 3.4.4. | ICP-OES analiza elemenata u tragovima | 34 |
| 3.4.5. | EDXRF analiza..... | 35 |
| 3.4.6. | SEM-EDS analiza..... | 36 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 37 |
| 4.1. | Rezultati ispitivanja anodnim uzorkovanjem i tankoslojnom kromatografijom .. | 37 |
| 4.2. | Rezultati ICP-OES analize | 42 |
| 4.3. | Rezultati EDXRF analize..... | 43 |
| 4.4. | Rezultati SEM-EDS analize..... | 44 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 46 |
| 6. | LITERATURA..... | 47 |
| 7. | DODACI | 51 |
| 7.1. | Popis slika | 51 |
| 7.2. | Popis tablica | 52 |
| 7.3. | Popis kratica i simbola | 53 |

1. UVOD

Važan segment arheoloških istraživanja danas predstavlja i upotreba analitičkih tehnika. Prilikom analiza arheoloških iskopina ili umjetnina pokušava se koristiti nedestruktivne ili mikrodestruktivne metode kemijske analize, no nekad to nije moguće ili samo stanje artefakata dopušta korištenje destruktivnih metoda. Mjerenjima koja se provode dobivaju se rezultati od iznimne važnosti jer nam pružaju uvid u starost i podrijetlo artefakata, što je korisno ukoliko postoji i neka dvojba o autentičnosti istog. Također analitičkim metodama dobivamo i vrijedne informacije koje se koriste prilikom restauracijsko-konzervacijskih radova na umjetninama i artefaktima.

Na području kamenoloma u Podsusedu pronađeni su tragovi rimskog naselja iz perioda kasnog halštata, odnosno iz 6. i 5. st. pr. Kr., no lokalitet je danas u potpunosti devastiran zbog intenzivne eksploatacije kamena tijekom kraja 20. stoljeća. Tijekom osamdesetih godina 20. stoljeća, van arheološkog konteksta prikupljeni su najznačajniji nalazi s tog lokaliteta, brončana narukvica i brončana certoška fibula te ulomci kasnohalštatske keramike. Terenskim pregledom provedenim 2019. godine na lokalitetu nisu pronađeni tragovi naseljavanja, što navodi na zaključak kako su možebitni ostaci naselja u potpunosti uništeni. Ipak sa određenom dozom sigurnosti može se pretpostaviti da je naselje uistinu postojalo, na temelju sličnosti nalaza i položaja lokaliteta s potvrđenim naseljima. [1]

Na području kamenoloma, prilikom terenskog pregleda, pronađen je uzorak rude koji je potencijalno mogao biti izvor sirovine za već spomenute nalaze. Gora Medvednica, na kojoj se nalazi i spomenuti lokalitet, bogata je određenim rudama, koje za današnje pojmove zbog količine u kojoj su prisutne nisu komercijalno isplative za eksploataciju, ali su se kroz povijest koristile, čemu svjedoče zaostali rudnici. [2]

Stoga, je glavni cilj ovog rada analitičkim metodama otkriti da li su pronađeni artefakti na navedenom lokalitetu izrađeni od rude koja se je tamo eksploatirala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Rimske narukvice

U doba starih Rimljana većina ljudi nosila je neku vrstu nakita. Ženama je bilo dozvoljeno nositi sve vrste nakita, dok su muškarci najčešće nosili prstenje, narukvice ili ogrlicu. [3] Materijali i ukrašenost nakita odražavali su pripadnost staležu i finansijsku moć. Tako su žene iz bogatih obitelji nosile nakit izrađen od plemenitih materijala i dragulja, dok su pripadnici nižih staleža nosili nakit od jeftinijih materijala. Jedan od čestih nalaza rimskog nakita su upravo narukvice, koje dolaze u raznim veličinama i složenosti dizajna. Izrađivale su se od zlata, kosti, bronce, pa čak i škrljevca. Narukvice su dolazile u izvedbama s različitim vrstama kopčanja, a neke su bile otvorene na jednom kraju. Otvoreni tip narukvica često su nosila djeca. Razlog zašto danas ima toliko sačuvanih narukvica iz tog perioda je taj što su se mrtvi najčešće ukapali s njima (Slika 1. i 2.). [4]



Slika 1. Zlatna rimska narukvica [4]



Slika 2. Brončana rimska narukvica [5]

2.2. Fibule

Fibula je sigurnosna igla napravljena od metala, a koristila se za kopčanje odjeće (**Slika 3.**). Kroz vrijeme i s obzirom na geografsko područje razlikujemo mnogo vrsta fibula. Upravo zbog različitosti oblika, odnosno vrste fibule, moguće ih je lako datirati i odrediti kojoj kulturi pripadaju. S vremenom uloga fibula je postala također i dekorativna, pa tako one isto dolaze u raznim izvedbama materijala, dragog kamenja i dizajna. Neke od vrsta fibula su: lučne, čunaste, pijavičaste, zmijaste, u obliku harfe te Certosa fibule, koje su nam od interesa u ovom radu. [6]



Slika 3. Prikaz različitih vrsta fibula [6]

Certosa fibula je dobila ime prema nekropoli koja se nalazila kod Certose. Ima oblik izduljenog i niskog luka, a glavica je oblika diska ili kugle. Nožica joj je horizontalna ploča, trapezoidnog oblika i sa žljebastom kukom s donje strane, što se lijepo uočava na **Slici 4.** Ovaj oblik fibule bio je tipičan za Etrušćane, no s vremenom je postala jedan od njihovih važnih izvoznih proizvoda te je tako dospjela i na naše područje oko 500. g. pr. Kr. [7]



Slika 4. Fibula Certosa [8]

2.3. Slitine

Slitine ili legure su čvrste otopine ili intermetalne smjese koje u svom sastavu imaju dvije ili više metalnih komponenti, a uz metale u sastavu mogu biti prisutni i nemetalni elementi. S obzirom na broj glavnih komponenti, dijelimo ih na binarne, ternarne i kvarterne slitine. Slitine su konglomerati mikroskopski sitnih kristala, a s obzirom na međusobnu topljivost komponenti, razlikujemo homogene smjese, heterogene smjese i heterogene smjese koje sadržavaju kristale mješance. Homogena smjesa nastaje kada su komponente u potpunosti topljive jedna u drugoj, a slitina je tada homogena smjesa kristala jednakog sastava, tzv. kristala mješanca. Heterogena smjesa nastaje kada su komponente slitine u potpunosti netopljive jedna u drugoj, a treći slučaj nastaje kada imamo djelomičnu topljivost komponenti te tada u heterogenom sastavu pronalazimo i kristale mješance. Također kada imamo slučaj da se neke od komponenata slitina kemijski spajaju, u njihovom sastavu pronalazimo i tako nastale spojeve. [9]

Ovdje će se posebna pozornost posvetiti slitinama bakra, odnosno bronci, koja je korištena za izradu spomenutih arheoloških artefakata.

2.3.1. Rimske bakrene slitine

U doba starih Rimljana tri elementa su se pokazala kao najznačajniji legirni elementi u bakrenim slitinama, a to su: cink, kositar i olovo. Većina bakrenih legura iz tog perioda sadržava sva tri legirna elementa, a udio pojedinog elementa može biti indikator perioda iz kojeg potječe artefakt.

Cink se u najvećoj mjeri pronalazi u slitinama iz ranog perioda rimske metalurgije i primjećuje se da je udio cinka u korelaciji s udjelom kositra prisutnim u slitini. Udjeli su obrnuto proporcionalni, veći udio cinka podrazumijeva manji udio kositra i obrnuto. Zbog toga prisutnost cinka može biti od određene koristi pri datiranju artefakata ili prilikom provjere autentičnosti istih.

Kositar je najznačajniji legirni element rimske metalurgije te je u slitinama prisutan češće od cinka. Također kako je već spomenuto u legurama koje sadrže kositar, nije neuobičajeno pronaći i cink, no on je tada prisutan u manjim količinama.

Olovo je posljednji od tri najznačajnija legirna elementa, a ujedno i najmanje značajan. Istraživanja su pokazala da se olovo koristilo najrjeđe, a kada se i koristilo to nije najčešće bilo u velikim količinama. Visok udio olova nije bio uobičajen iz razloga što bakrene legure takvog sastava imaju loša mehanička svojstva. Uzrok tome je što se olovo pri visokim udjelima najčešće segregira i stvara olovnu jezgru koja sadrži puno više olova nego bakra. Zbog toga doduše postoji određena doza zabrinutosti kod određivanja sadržaja olova u artefaktima, jer prilikom uzorkovanja dubina i mjesto uzorkovanja mogu imati značajnu ulogu.

Od elemenata u tragovima važno je spomenuti željezo. Ono je prisutno u većini rimskih slitina i kao takvo nam je od najmanje koristi prilikom određivanja podrijetla bakrenih slitina. Željezo je bilo prisutno u rudi, u fluksu i u oblogama metalurških peći te zbog toga nije moguće povezati sadržaj željeza s podrijetlom rude. Sadržaj željeza nam više koristi kada rimske slitine promatramo s metalurškog stajališta, jer govori o metalurškim procesima koji su se koristili u to doba.

Također udio legirnih elementa ovisio je i o tome kojom će se metodom prerade dobiti konačni proizvod, kovanjem ili lijevanjem. U **Tablici 1** prikazan je prosječni udio legirnih elementa, dobiven istraživanjem u Ujedinjenom Kraljevstvu, prema vrsti konačne obrade metala. [10]

Tablica 1. Prosječan udio glavnih legirnih elemenata prema vrsti konačne obrade [10]

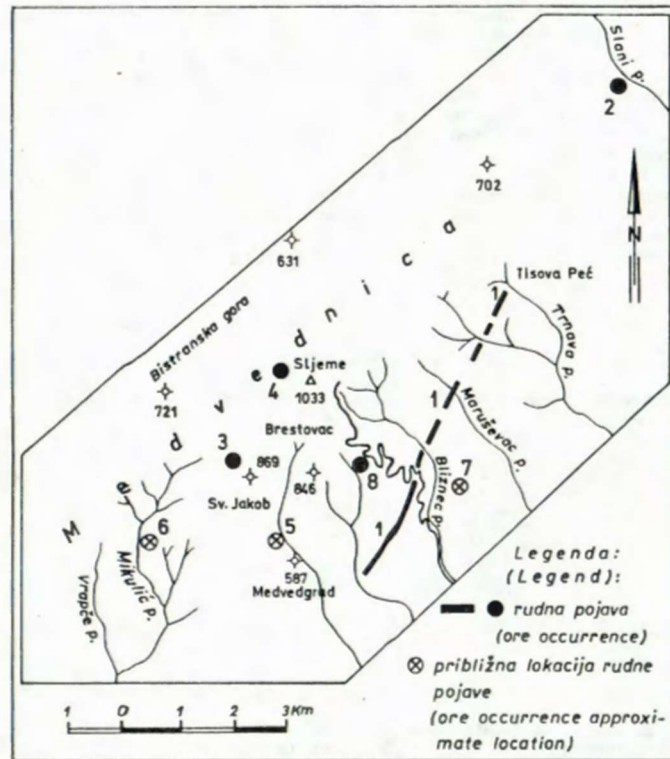
| | Cink | Kositar | Olovo |
|-----------|------|---------|-------|
| Lijevanje | 5,4 | 6,6 | 6,7 |
| Kovanje | 7,3 | 4,7 | 0,7 |

2.4. Rudna bogatstva Medvednice

Geološka građa gore Medvednice veoma je složena, a neka od njenih rudnih bogatstava možemo uočiti i na samoj površini. Najočitiiji primjer eksploatacije prirodnih bogatstava Medvednice zasigurno su kamenolomi koji su očigledni, a jedan od kojih je doprinio i devastaciji već spomenutog arheološkog nalazišta. Osim kamenoloma, na Medvednici se nalaze i stara rudarska okna, najveći dio ih datira u srednjovjekovno razdoblje, no postoji i nešto novijih okana i rovova (**Slika 5.**).

Na zapadnoj strani Medvednice nalaze se Rudnici Zrinski, koji svjedoče o eksploataciji galenita, rude koja sadrži olovo i srebro. Carionovi ili Francuski rudnici nalaze se na zagorskoj strani Medvednice te također svjedoče o eksploataciji srebra. Oba rudnika su napuštena, jer je s vremenom uočeno da količina srebra nije isplativa za eksploataciju.

U novije vrijeme bilo je nekoliko pokušaja pronalaska isplative željezne rude na Medvednici te su tako iskopani pokusni rovovi u Pustodolu i u Rudnici kod slanog Potoka. Određena pokusna kopanja vršila je i sisačka željezara, no nakon negativnih rezultata istraživanja su prekinuta. Međutim, istraživanjima koja su provedena u ovu svrhu otkriveno je da se na ovim područjima željezna ruda vadila još u rimsko doba. [2]



Sl. 1. Položajna karta rudnih pojava Medvednice.

Fig. 1. The geographical position of the Medvednica ore occurrences.

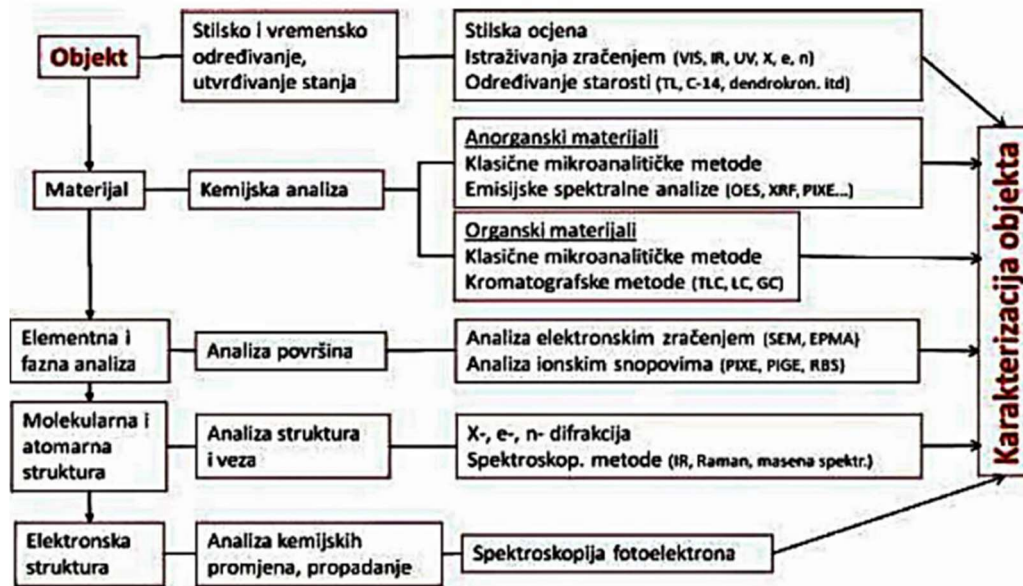
1 — Pustodol — Adolfovac — Tisova Peć; 2 — Rudnica; 3 — Rudarski Vrt; 4 — Bistranska gora; 5 — Nad Medvedgradom; 6 — Mikulić; 7 — Bačun; 8 — Brestovac.

Slika 5. Karta rudnih pojava Medvednice [11]

Od ostalih rudnih bogatstava koja su se nekad eksploatirala valja još spomenuti rudnike ugljena i soli. [2]

2.5. Arheometrija i metode

Arheometrija je znanstvena disciplina koja se u analizi i interpretaciji arheoloških podataka koristi metodologijom i tehnologijom prirodnih i tehničkih znanosti [12]. Kako bi se dobile sve ili što je moguće više informacija o analiziranom predmetu, potrebno je kombinirati više dostupnih tehnika. Zbog toga je važno i poznavanje tehnika koje su nam dostupne prilikom provedbe analize (Slika 6.).



Slika 6. Prikaz kemijskih i fizikalnih tehnika koje nam omogućuju potpunu analizu arheoloških nalaza [13]

U nastavku ovog poglavlja nalazi se kratki pregled metoda koje su korištene prilikom izrade ovog rada.

2.5.1. Uzorkovanje i metode pripreme uzorka

Jedan od najvažnijih koraka provedbe analize svakako je postupak uzorkovanja. Uzorkovanje podrazumijeva postupak uzimanja reprezentativnog uzorka, odnosno uzorka koji će po svom sastavu biti što sličniji cjelokupnoj masi ispitivanog predmeta. Najveće pogreške u analitičkom postupku proizlaze upravo iz faze uzorkovanja, ukoliko je ono loše isplanirano i provedeno. Planiranje i provedba uzorkovanja nisu problematični u slučaju kada ispitujemo neki homogeni materijal, no arheološki nalazi su najčešće heterogeni, zbog čega je potrebno prikupiti veći broj uzoraka, kako bismo osigurali reprezentativnost rezultata. [14]

Uzorkovanje može biti slučajno, sustavno, slojevito ili intuitivno. Slučajno uzorkovanje podrazumijeva odabir uzorka pomoću računalno generiranih nasumičnih brojeva s jednakom vjerojatnošću izbora bilo kojeg od njih. Ova metoda najbolji je izbor kada je uzorkovana populacija

homogena. Kod sustavnog uzorkovanja početno vrijeme ili mjesto uzorkovanja izabire se nasumično, a ostatak uzorkovanja vrši se u određenim vremenskim, odnosno prostornim intervalima. Prilikom slojevitog uzorkovanja uzorak (populaciju) dijelimo u slojeve (podpopulacije). Pretpostavka je kako su podpopulacije homogene i kako će između uzoraka iz iste podpopulacije dolaziti do manjih odstupanja, nego kod onih iz različitih. Samo uzorkovanje iz određene podpopulacije može se provoditi slučajno ili sustavno. Posljednje je intuitivno uzorkovanje koje podrazumijeva poznavanje materijala koji se uzorkuje te iskustvo stručnjaka koji to uzorkovanje provodi. U ovom slučaju uzorkovanje se provodi odlukom osobe koja ga vrši. [15]

Nakon uzorkovanja slijedi priprema dobivenog uzorka za analizu. U ovom koraku potrebno je realan uzorak prevesti u uzorak koji će biti pogodan za analizu. Tekući i plinoviti uzorci homogeniziraju se miješanjem, a čvrsti uzorci se najprije usitnjavaju i homogeniziraju, a zatim se otapaju, ukoliko je to potrebno. Izbor postupka pripreme uzorka ovisi o njegovom sastavu, a podijeliti ih možemo na postupke koji zahtijevaju kemijsku pretvorbu, primjerice derivatizacija i one koji se temelje na fizikalnim procesima, kao što su usitnjavanje, ekstrakcija, ionska izmjena itd. [16]

2.5.2. Anodno uzorkovanje

Anodno uzorkovanje, odnosno anodno otapanje slitina jedna je od metoda izravnog uzorkovanja slitina za njihovu daljnju analizu, a izuzetno je dobra zbog toga što je mikrodestruktivna, odnosno ne ostavlja jako vidljiva oštećenja na mjestu uzorkovanja.

Anodno uzorkovanje provodi se uz strogo kontrolirane uvjete i na taj način dobiva se masa određene komponente slitine koja je proporcionalna njenom udjelu u ispitivanom materijalu. Prilikom uzorkovanja potrebno je ispitati u kojoj mjeri strukturno stanje slitine utječe na masu komponente koja se dobije uzorkovanjem, kada su ostali faktori istovjetni. Na dobivenu masu utječu :

- napon pri uzorkovanju,
- vrijeme uzorkovanja,

- vrsta, koncentracija i količina elektrolita,
- dodirna površina, itd.

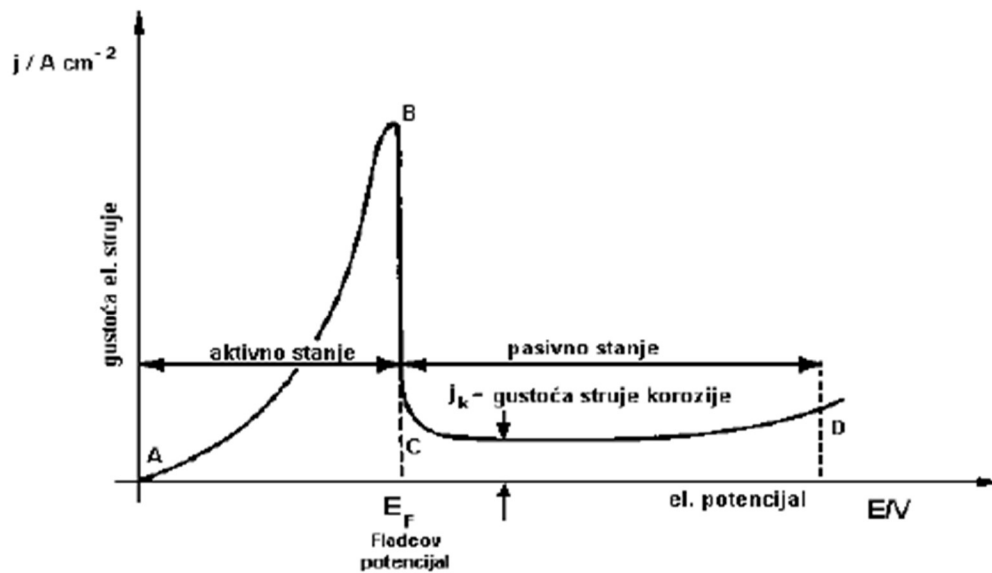
Omjer komponenata dobivenih uzorkovanjem nije istovjetan onome u slitini te je zbog toga kod kvantitativne analize potrebno raditi s referentnim uzorcima, kojima je sastav određen drugim postupcima.

Prema Faradayevom zakonu proizlazi da kada struja jakosti I ampera teče kroz neku elektrolitičku ćeliju t sekundi, istaloži se m grama tvari molarne mase M i valentnosti z :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (1)$$

gdje je F Faradayeva konstanta.

Proces anodnog otapanja je kompleksan i razlikuje se za otapanje metala u aktivnom i u pasivnom stanju. Kada je metal u aktivnom stanju i uz dovoljno veliki potencijal otapanje se odvija prema reakciji: $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$. Međutim kada imamo jako oksidirajući elektrolit ili kada je gustoća anodne struje dovoljno velika, metal može prijeći u pasivno stanje. U pasivnom stanju ne dolazi do prelaska iona metala iz metala u elektrolit zbog stvaranja površinskog filma. Pasivizacija tako predstavlja naglo i veliko usporenje ili potpuni prekid otapanja anode uz nagli pad gustoće anodne struje unatoč povećanju anodne polarizacije. U aktivnom području gustoća struje raste s polarizacijom, sve do Fladeovog prenapona polarizacije E_F i gustoće struje j_k , a u pasivnom području dolazi do naglog pada gustoće struje na nisku vrijednost struje korozije j_k i zadržava se na toj vrijednosti usprkos povećanju polarizacije. Kasniji porast gustoće struje u pasivnom području nije uzrokovan anodnim otapanje, već do njega najvjerojatnije dolazi zbog izlučivanja kisika. [9] Opisani slučaj vidljiv je na **Slici 7**.



Slika 7. Ovisnost gustoće struje o potencijalu metala pri pojavi pasivizacije [9]

Pickering i Byrne kažu da je vrijeme trajanja selektivnog otapanja slitine utoliko manje koliko je veći stupanj ukupnog otapanja te manji difuzijski koeficijent negativne komponente slitine. Prema Kolotyркиnu u slučaju selektivnog otapanja slitine mora postojati određena međuzavisnost između parcijalnih stupnjeva otapanja pojedinih komponenti i njihovih elektrokemijskih ekvivalenata, što za dvokomponente slitine u idealnom slučaju predstavlja jednadžbom (2):

$$\frac{j_1}{j_2} = \frac{(m_e)_2}{(m_e)_1} * \frac{x}{100} \quad (2)$$

gdje su j_1 i j_2 stupnjevi parcijalnog otapanja komponenti 1 i 2, $(m_e)_1$ i $(m_e)_2$ njihovi elektrokemijski ekvivalenti, a x maseni udio komponente 1 u slitini.

Kako bismo mogli provesti anodno uzorkovanje i valjanu kvalitativnu i kvantitativnu analizu, prema svemu navedenom dolazimo do zaključka da je površinu slitine potrebno dobro očistiti od tankog sloja koji nastaje pasivizacijom, od korozijskih produkata ili od patine koja je česta na bakrenim slitinama. Također, pošto su korozijski procesi koji se odvijaju na površini kovinskih

materijala analogni anodnom otapanju slitina, poželjno je poznavati ponašanje komponenti slitina u različitim elektrolitima, ali i ovisnost promjene potencijala s promjenom pH-vrijednosti pri sobnoj temperaturi, a sve to kako bi se odredili idealni uvjeti uzorkovanja s obzirom na sastav slitine. [9]

2.5.3. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija (**eng.** *Thin-Layer Chromatography*, TLC) spada u postupke koji se nazivaju plošna kromatografija. Za plošne kromatografije karakteristično je da se detekcija odvojenih tvari odvija nakon završetka kromatografskog procesa te da je prisutan manji udio pokretne faze naspram nepokretne. Najveće prednosti tankoslojne kromatografije su male količine uzorka potrebne za provedbu analize i jednostavnost izvedbe. Uvjeti za provedbu tankoslojne kromatografije su dobra topivost uzorka u nekom otapalu te da uzorak nije lako isparljiv i da je postojan za vrijeme trajanja kromatografskog procesa.

Kromatografski sustav (**Slika 8.**) sastoji se od nepokretne i pokretne faze te analiziranih uzoraka u dinamičkoj ravnoteži, zbog čega je ravnotežno stanje narušeno. Nepokretna faza mora biti selektivna prema komponentama uzorka, kako bi se postiglo njihovo razdvajanje. Uzorak se nanosi na nepokretnu fazu u vrlo malenom volumenu i uspostavljanjem kromatografskog procesa, nakon određenog vremena dolazi do razdvajanja smjese. Nepokretna faza je tanak sloj sorbensa fiksiran na inertnoj podlozi kao što je staklo. Izbor nepokretne faze ovisi o prirodi uzorka, vrsti veze koje nastaje između ispitivanog spoja i kromatografske podloge te prirodom ravnoteže kromatografskog procesa. Sorbense s obzirom na kemijsku strukturu i polarnost možemo podijeliti u pet skupina:

- polarni anorganski sorbensi (silikagel, aluminijski oksid, ...),
- nepolarni anorganski sorbensi (aktivni ugljen, grafit, ...),
- sorbensi polarne vezane faze (cijanopropil, diol, ...),
- sorbensi nepolarne vezane faze (alkani, ...),
- polarni organski sorbensi (celuloza, hitin, ...).

Osim nepokretne faze, dobro razdvajanje komponenti smjese ovisit će i o izboru pokretne faze. Ona se bira primjenom eksperimentalnih planiranja i optimizacijskih metoda kako bi se smanjila potrošnja otapala, kromatografskih podloga i da bi se što prije odabrao odgovarajući razvijlač. Izbor se vrši na temelju sposobnosti otapala da stvara vodikove veze i njegove elucijske moći. Ukoliko je elucijska moć premala, komponente uzorka zadržat će se na startu, a ukoliko je prevelika, komponente uzorka putuju s frontom otapala pri čemu gotovo da i ne dolazi do uspostave sila između komponenta i nepokretne faze. Također, veoma je važno da su otapala kromatografski čista, odnosno da ne sadrže nečistoće koje mogu smetati prilikom kromatografskog određivanja.

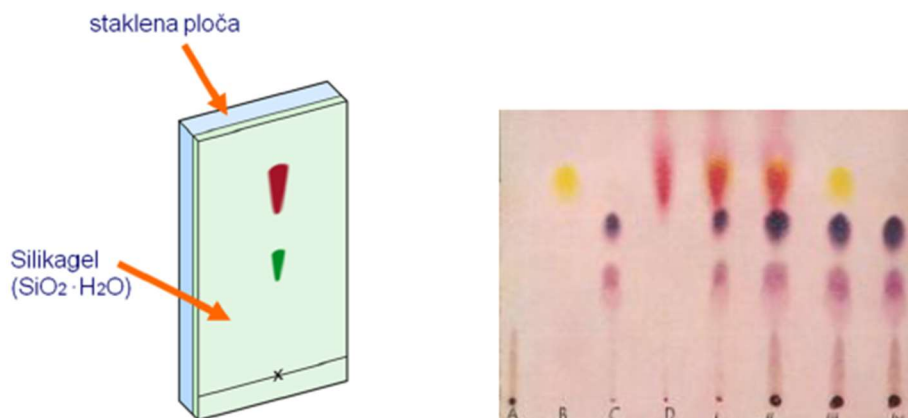
Kako bismo uopće mogli kvalitativno ili kvantitativno određivati analite prisutne u kromatografskoj mrlji najprije moramo provesti vizualizaciju dobivenih mrlji na razvijenom kromatogramu. Prilikom izbora načina vizualizacije glavni kriteriji su nam priroda adsorbensa i svrha kromatografiranja. Najčešće se koriste reagensi koji reagiraju s analitom i na taj način dobivamo obojene mrlje na kromatogramu, pogotovo kada su nam u analitu anorganske tvari. Također, mogu se koristiti i fluorescentne ili fosforescentne tvari u sloju adsorbensa ili u reagensu za detekciju, kao i radioaktivne metode.

Glavni kriterij na temelju kojeg identificiramo spojeve prisutne na kromatogramu jest njihova pokretljivost na tankom sloju, odnosno R_F vrijednost. Ona predstavlja omjer udaljenosti sredine mrlje od starta (a) i udaljenosti fronte pokretne faze od starta (l):

$$R_F = \frac{a}{l} \quad (3)$$

S R_F vrijednosti nailazimo na problem, zato što one nisu ponovljive. Kada imamo istu komponentu, ali uvjete kromatografiranja koji nisu identični, dolazi do malih odstupanja. Odstupanja su češća u kromatografiji normalnih faza, no može ih se smanjiti upotrebom komercijalnih podloga. S toga na ponovljivost R_F vrijednosti utječu:

- priroda adsorbensa, debljina sloja, udio vlage,
- razvijlač ili pokretna faza,
- priroda i količina nanesenog uzorka,
- zasićenost komore i
- temperatura. [9]



Slika 8. Primjer podloge za tankoslojnu kromatografiju (lijevo) i tipičnog kromatograma (desno) [13]

2.5.4. Mikrovalna digestija

Postupci raščinjavanja, razaranja ili digestije koriste se kako bi se analiti iz krute faze preveli u otopinu i na taj način postali podobni za daljnju analizu, primjerice pomoću spektrometra. Kako bismo digestiju smatrali efikasnom, potrebno je da se pomoću nje razori matica uzorka, da bi analiti koje planiramo mjeriti bili potpuno slobodni i topljivi te u obliku koji je pogodan za određivanje željenom analitičkom tehnikom. [17] Najveći broj tehnika raščinjavanja uzoraka koji se koriste u elementnoj analizi bazira se na otapanju pomoću jakih kiselina (HNO₃, HCl, H₂SO₄, HF) uz povišenu temperaturu. Najčešće se navedeni postupci raščinjavanja dijele na:

- mokro spaljivanje (primjena tekućeg oksidacijskog sredstva poput sumporne ili dušične kiseline),
- suho spaljivanje (uglavnom spaljivanje organskog spoja u zraku ili u struji kisika),
- ultrazvučno raščinjavanje,
- mikrovalno raščinjavanje.

Od 1975. mikrovalno raščinjavanje prihvaćeno je kao najčešća metoda za razgradnju krutih uzoraka, zbog velikog pomaka u tehnikama pripreme uzoraka, do čega je došao Adel Abu-Samra te izvijestio o upotrebi izvora topline mikrovalnog sustava u postupcima digestije. Ovom tehnikom

skratilo se vrijeme razaranja, količina potrebnih reagensa i uzorka, kontaminacija uzorka te gubitak hlapljivih komponenti. [18, 19] Mikrovalnu digestiju možemo provesti u otvorenim i zatvorenim sustavima, a najčešće se koristimo zatvorenim sustavima zbog mogućnosti kontroliranja tlaka i temperature. [20-22] Osnovne prednosti tehnike su:

- brzina,
- mogućnost raščinjavanja više uzoraka istovremeno,
- sigurnost rada,
- upotreba posuda od različitih vrsta materijala,
- mogućnost programiranja metode. [23-27]

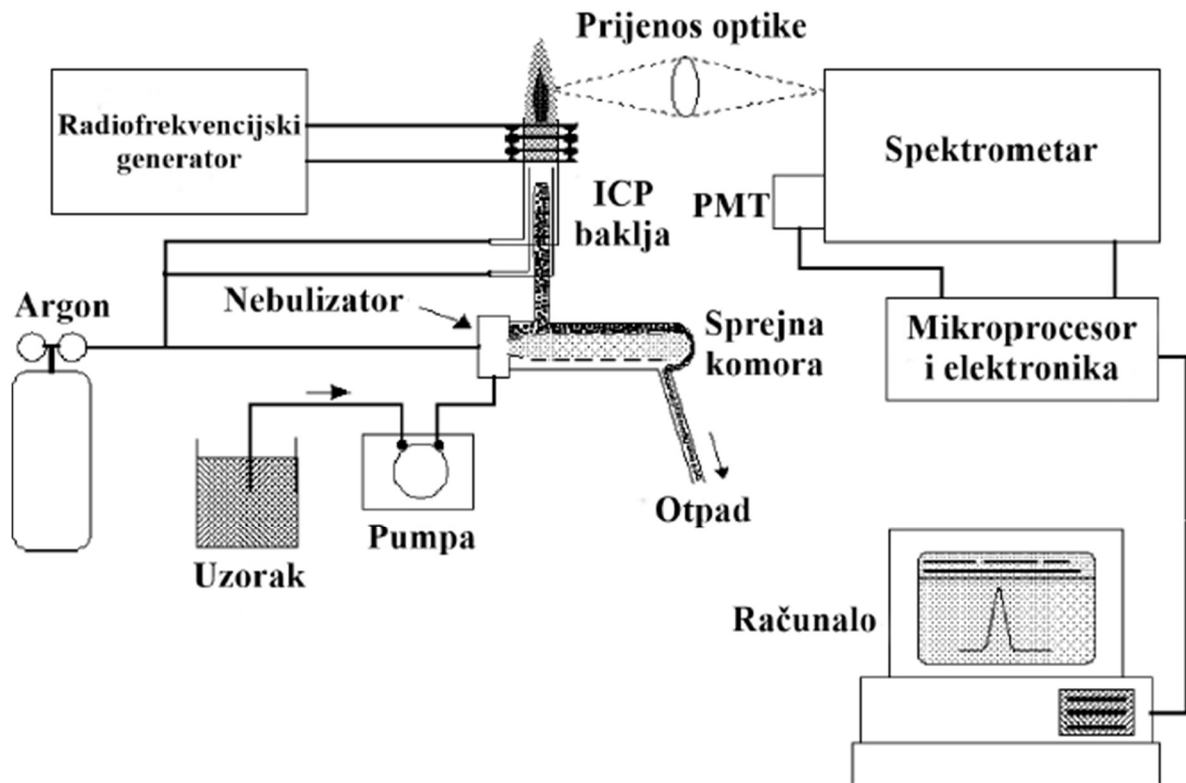
S druge strane, glavni nedostatak tehnike je nejednolika raspodjela zračenja između svih posudica u sustavu i povišena koncentracija kiselina u parama nakon završetka programa. [24]

Najupotrebljavanija kombinacija kiselina je HNO_3 , HCl , HF i H_2O_2 . [28-31] Fluorovodična kiselina nastoji se izbjeći zbog svoje toksičnosti, no ipak se koristi za potpunu digestiju, odnosno raščinjavanje elemenata u tragovima iz silikata. Suvišak fluorovodične kiseline potrebno je neutralizirati dodatkom H_3BO_3 , jer u suprotnom može doći do uništenja kvarcnih posudica. Dodatak borne kiseline može utjecati na povećanje pozadinskog signala mjerenja i tako smanjiti osjetljivost instrumenta zbog nastalih interferencija, do čega dolazi zbog toga što dodatak borne kiseline može za posljedicu imati velik sadržaj krute tvari u otopini. [32, 33]

Važna stavka u cijelom postupku je mogućnost variranja i programiranja snage mikrovalnog zračenja. Kada se usporede laganija i sporija digestija s brzom i snažnom, uočava se da se bolji rezultati dobivaju laganijim i sporijim programom zbog postepenog povećanja tlaka i temperature, čime se u početnim fazama digestije sprječava gubitak analita. [34] Efikasnost postupka raščinjavanja nastoji se postići primjenom mikrovalne digestije u više koraka, tako postoji raščinjavanje u jednom [35], dva [36] ili tri koraka. [37]

2.5.5. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi

Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (**eng.** *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) je analitička tehnika koja omogućuje analizu elemenata u tragovima skoro svih elemenata periodnog sustava. Tehnika primjenu nalazi u forenzici, rudarstvu, analizama okoliša (tlo i vode), analizi prehrambenih proizvoda, itd. Za provedbu nam je potreban tekući uzorak koji se uvodi u instrument, gdje se pomoću nebulizatora raspršuje u aerosol te potom aerosol ulazi u sprejnu komoru gdje se velike kapljice odvajaju u otpad, a fine se uvode u plazmenu ICP baklju. Svega 1 % injektiranog uzorka dovodi se do plazme, a 99 % ili više završava u otpadu. U baklji dolazi do isparavanja otapala i pobuđivanja elektrona. Pobuđeni elektroni vraćaju se u osnovno stanje i prilikom toga emitiraju zračenje karakteristične valne duljine za pojedini element. Intenzitet tog zračenja mjeri se koncentracije analita u plazmi, ono se detektira i pretvara u električni signal koji se potom konvertira u informacije o koncentraciji analita. [38] Na **Slici 9** nalazi se shematski prikaz ICP-OES uređaja.

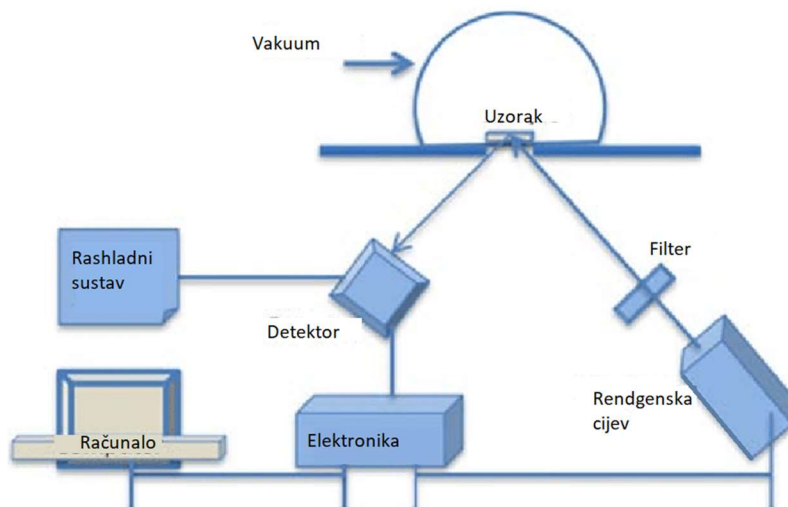


Slika 9. Shematski prikaz ICP-OES uređaja [39]

2.5.6. Energijski disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija

Spektrometrija fluorescencije pobuđivanjem rendgenskim zrakama jedna je od najprikladnijih tehnika kada želimo istovremeno mjeriti više elemenata u krutim uzorcima. Tehnika je jedna od najjeftinijih, a brža je od primjerice ICP-OES. Postoji nekoliko pristupa XRF spektrometriji, a to su: energijski disperzivna (**eng.** *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, EDXRF), valno disperzivna (**eng.** *Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF) i sinkrotronska (**eng.** *Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*, SXRF). [40]

EDXRF je ekonomična i brza tehnika koja istovremeno može kvantitativno određivati elemente iz mnogih matica. Vrijeme potrebno za provedbu analize znatno je kraće od onog koje bi bilo potrebno da se koriste konvencionalne kemijske tehnike. [41] EDXRF spektrometar se sastoji od izvora X-zraka, nosača uzorka i silicijskog ili litijskog detektora, koji je usmjeren pod 90 stupnjeva u odnosu na primarno zračenje. Jedan od nedostataka metode jest relativno niska moć razlučivanja korištenih detektora, što za posljedicu ima preklapanje vrhova u dobivenim EDXRF spektrima. Preklapanje vrhova komplicira obradu podataka, no korištenjem softvera za procjenu podataka, čime se eksperimentalni spektri prilagođavaju matematičkim modelima, ovaj nedostatak se može u potpunosti eliminirati. Tako da iako je tehnika brza, treba imati na umu da potencijalno žrtvujemo traženu točnost. [42] Na **Slici 10** nalazi se shematski prikaz uređaja.



Slika 10. Shematski prikaz EDXRF spektrometra [43]

2.5.7. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

Sustav dviju tehnika kao što su pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (**eng.** *Scanning Electron Microscope and energy dispersive X-Ray spectroscopy*, SEM-EDS) pruža nam detaljnu informaciju o morfologiji i teksturi površine te elementarni sastav uzorka. [44] Sustav funkcionira na način da mikroskop emitira zraku elektrona pomoću katode. Ta zraka se zatim ubrzava i fokusira pomoću anode i serije elektromagnetskih leća. Zraka elektrona prelazi preko površine i skenira ju te pritom dolazi do izbijanja sekundarnih elektrona i generiranja X-zraka koje se detektiraju pomoću EDS detektora. Tehnika nam omogućuje uvid u elementarni sastav uzoraka na veoma malenoj razini, zbog mogućnosti lokaliziranog ispitivanja, precizna je, osjetljiva na relativno niske koncentracije i nedestruktivna. Priprema uzorka nije komplicirana, sve što je potrebno jest smjestiti uzorak na nosač i naporiti ga vodljivim slojem. Mana tehnike je u tome što se ne može koristiti za detekciju elemenata s nižim atomskim brojem od natrija te u činjenici da se uzorci smještaju u visoki vakuum, što možda nije pogodno za sve uzorke. Također veličina uzorka predstavlja određeno ograničenje, jer ona mora biti u području razlučivosti mikroskopa. [45]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za ispitivanja su upotrijebljene kemikalije stupnja čistoće p.a. tvrtki Kemika (Zagreb), Merck (Darmstadt), VWR (Radnor), Fisher Scientific (Njemačka) i Alkaloid (Skopje).

Prilikom pripreve otopina korištena je Milipore voda, a sva ispitivanja provedena su kod sobne temperature (22 ± 5 °).

3.1.1. Kemikalije

3.1.1.1. Priprava otopina metalnih iona

Temeljne standardne otopine metalnih iona u koncentraciji od 1 g/L Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} pripremljene su iz Titrisol standarda (Merck, Darmstadt, Njemačka).

Standardne otopine metalnih iona pripremane su razrjeđivanjem temeljne standardne otopine deioniziranom vodom uz dodatak klorovodične kiseline. Konačna koncentracija HCl je 2 mol/L.

3.1.1.2. Reagensi za vizualizaciju

Za vizualizaciju, odnosno detekciju analita prilikom TLC korišteni su:

- dimetilglioksim 0,1 g u 100 mL metanola,
- kvercetin 0,1 g u 100 mL *izo*-propanola,
- PAN 0,25 g u 100 mL metanola,
- rubeanska kiselina 1,0 g u 100 mL etanola.

3.1.1.3. Kemikalije za razvijače

Za pripremu razvijača korišteni su:

- *n*-butanol,
- klorovodična kiselina (37 %),
- metanol,
- Milipore voda.

3.1.1.4. Kemikalije za mikrovalnu digestiju

Za razaranje uzorka mikrovalnom digestijom korišteni su:

- borna kiselina 99,999 % (pripremljena otopina koncentracije 4 mas %),
- dušična kiselina (65 %),
- fluorovodična kiselina (48 %),
- klorovodična kiselina (35 %),
- Milipore voda,
- vodikov peroksid (30 %).

3.1.1.5. Kemikalije za ICP-OES

Za ICP analizu korišten je mješoviti standard Multi-Element Quality Control Standard 100 mg/L 28 Elements in Nitric Acid 5 % for ICP proizvođača VWR, koji sadrži Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Se, Sr, Ti, Tl, V i Zn. Također prilikom ICP analize korišten je argon čistoće 99,999 %.

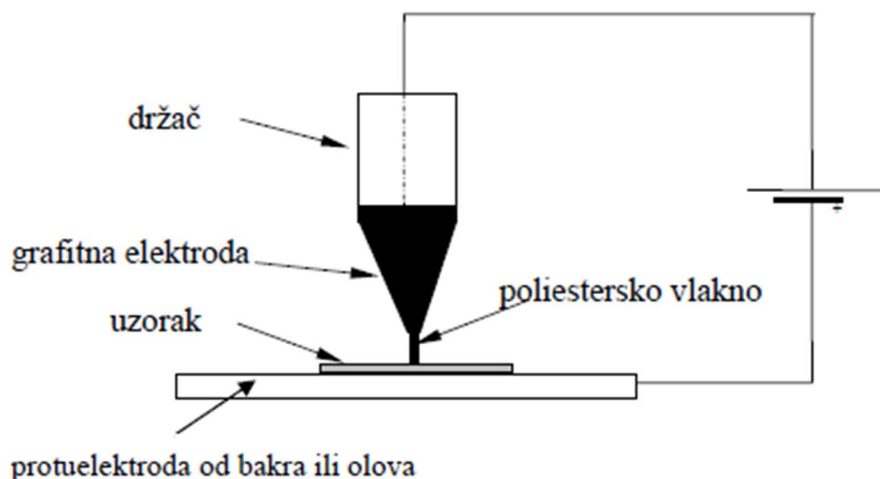
3.1.1.6. Kromatografska podloga

Za TLC korištena je gotova kromatografska podloga tvrtke MERCK (Darmstadt, Njemačka), TLC celuloza F 10x20 cm, debljine sloja 0,1 mm.

3.2. Instrumenti

3.2.1. Uređaj za anodno uzorkovanje

Anodno uzorkovanje provedeno je pomoću prenosive aparature koja se sastoji od metalnog klipa s nastavkom od čistog grafita u koji se umeće poliestersko vlakno (2 mm x 15 mm), grafitni cilindrični štapić smješten je u plastični cilindrični držač radi zaštite od loma. Mini-elektroda spojena je na negativan pol, a testirana površina spaja se na pozitivan pol istosmjerne struje. Kao izvor struje koristi se baterija od 4,5 V ili ADAPTER 300 MA AC/DC s naponom od 4,5 V. [46] Shematski prikaz aparature nalazi se na **Slici 11**.



Slika 11. Prenosivi uređaj za anodno uzorkovanje [46]

3.2.2. Uređaj za mikrovalnu digestiju

Za digestiju je korišten uređaj MARSX proizvođača CEM (SAD). Uređaj je zatvorenog tipa, a opremljen je zaslonom na kojem se tijekom digestije prikazuju tlak i temperatura unutar teflonskih posuda. Praćenje tlaka i temperature omogućeno je sensorima koji se uranjaju u teflonsku posudu sa slijepom probom. Uređaj se može programirati u pet koraka, mijenjanjem snage zračenja (400, 600 i 1200 W), tlaka (max. 800 psi), temperature (max. 300 °C) te vremena potrebnog za postizanje i održavanje željenog tlaka ili temperature. Uređaj je prikazan na **Slici 12**.



Slika 12. Uređaj za mikrovalnu digestiju

3.2.3. Spektrometar induktivno spregnute plazme optičko emisijske spektrometrije

Analiza elemenata u tragovima provedena je na spektrometru induktivno spregnute plazme optičke emisijske spektrometrije ICPE-9000 tvrtke SHIMADZU (Kyoto, Japan), koji je opremljen i

automatskim uzorkivačem AutoSampler ASX-260 tvrtke CETAC (Omaha, Nebraska). Uređaj i automatski uzorkivač prikazani su na **Slici 13**.



Slika 13. ICPE-9000 (lijevo) i AutoSampler ASX-260 (desno)

3.2.4. Spektrometar energetske disperzivne rendgenske fluorescencije

Za provedbu EDXRF analize korišteni uređaj je NEX CG tvrtke Rigaku (Tokyo, Japan). Uređaj omogućuje nedestruktivnu analizu elemenata od natrija do urana, a može raditi analizu na krutinama, tekućinama, prašcima i tankim filmovima. Uređajem se mogu provoditi kvalitativna i kvantitativna mjerenje u zraku, heliju ili vakuumu, a može se mijenjati i nosač uzoraka. Opremljen je rendgenskom cijevi koja se može programirati do 50 kV, odnosno do maksimalno 50 Watta. Od strane proizvođača uređaj dolazi s fiksnim uvjetima rada, od kojih se biraju oni koji najbolje odgovaraju potrebama analize koja se vrši. Postavljeni uvjeti rada pokrivaju određeno područje, a

uglavnom mjeri 5 do 10 elemenata. Kako bi se pokrilo veliko područje elemenata najčešće se sekvencijalno kombinira više uvjeta rada.

Intenzitet karakterističnog rendgenskog zračenje atoma koje se emitira ili fluorescira detektira se pomoću Si(Li) detektora, za čije se hlađenje koristi tekući dušik, koji ujedno smanjuje i električni šum. Svi elementi koje želimo odrediti detektiraju se kao elementi, a izražavaju se u obliku oksida. Uređaj je prikazan na **Slici 14**, a na **Slici 15** prikazan je korišteni nosač uzoraka.



Slika 14. EDXRF spektrometar NEX CG



Slika 15. Korišteni nosač uzorka s kalibracijskim uzorkom

3.2.5. Elektronski mikroskop

Za SEM-EDS korišten je pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe tvrtke TESCAN (Brno, Češka) koji je opremljen detektorom sekundarnih elektrona, povratno raspršenih elektrona i detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju. Uređaj je opremljen volframovom žarnom niti, ima raspon radnog napona ubrzanja od 5 do 30 kV, raspon povećanja od 100 do 100 000 puta s maksimalnom razlučivošću od 3 nm. Omogućuje analizu suhih uzoraka svih vrsta, praškastih ili veličine od ispod 1 μ m do 10 cm. Radi se u visokom naponu, pa uzorci ne smiju otparavati pod vakuumom, a nevodljive uzorke je potrebno prethodno naporiti vodljivim slojem. Uređaj je prikazan na **Slici 16**.



Slika 16. Tescan Vega III Easyprobe [47]

3.2.6. Analitička vaga

Za potrebe vaganja odvaga za pripremu borne kiseline i dviju odvaga usitnjenog uzorka za mikrovalnu digestiju, korištena je analitička vaga AB104 tvrtke Mettler Toledo (Columbus, Ohio), a prikazana je na **Slici 17**.



Slika 17. Analitička vaga AB104 Mettler Toledo

3.3. Uzorci

U sklopu rada obrađena su tri uzorka. Dva uzorka arheološki su nalazi s devastiranog nalazišta na području kamenoloma u Podsusedu. Nalazi uključuju narukvicu i fibulu u dva komada koje su datirane u period kasnohalštatske kulture, odnosno vrijeme rimskih naselja na našem području. Za oba artefakta pretpostavlja se da su načinjeni od bronce, a prikazani su na **Slikama 18 i 19**.



Slika 18. Pronađena narukvica



Slika 19. Pronađena certoška fibula u dva komada

Treći uzorak predstavlja komad rude početne mase 75,93 g. Uzorak je pronađen od strane studenata i profesora odsjeka za arheologiju Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a dopremljen je na analizu kako bi se utvrdilo postoji li mogućnost da su narukvica i fibula izrađene u lokalnim radionicama. Uzorak rude nalazi se na **Slici 20**, a na **Slici 21** prikazana su sva tri uzorka jedan kraj drugog.



Slika 20. Dostavljeni uzorak rude



Slika 21. Usporedni prikaz triju uzoraka

3.4. Metode rada

3.4.1. Anodno uzorkovanje

Anodno uzorkovanje obavljeno je prenosivim uređajem za anodno uzorkovanje prikazanim na **Slici 11**.

Nastavci za uzorkovanje su snopovi poliesterskih vlakna u obliku štapića koji se koriste u proizvodnji flomastera u Tvornici olovaka Zagreb, a izrađuju se u Japanu. Izvorne dimenzije vlakana su 2 mm x 30 mm, no vlakna se režu na jednake dimenzije 2 mm x 15 mm jer u suprotnom pružaju preveliki otpor i onemogućuju otapanje uzoraka. Kako bismo proveli otapanje vlakna se uvijek na jednak način namaču u otopini elektrolita, u ovom slučaju razrijeđena HCl 1:10. Važno je uvijek dobiti jednak volumen elektrolita, jer on utječe na nanašanje uzorka na tanki sloj, što je vlakno vlažnije nanese mrlje su veće, a s time i lošija separacija na kromatogramu. Natopljeni i osušeni štapić ulaže se u grafitnu elektrodu te se prisloni na površinu uzorka 20 sekundi. Prije uzorkovanja, površinu uzorka potrebno je dobro očistiti od svih oksida i masnoća, na način da se prvo peru otopinom $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, zatim ispiru deioniziranom vodom i odmaste etanolom. Kako bismo zatvorili strujni krug koristimo se protuelektrodom od bakra koja je izvedena u obliku pločice.

Uzorak se nanosi na tanki sloj laganim prislanjanjem poliesterskog štapića u trajanju od 10 sekundi, pazeći da se pritom ne ošteti sloj sorbensa. Tako se prenese približno 30-40 μg uzorka. Nanesene mrlje suše se strujom toplog zraka, hlade na sobnu temperaturu i zatim se kromatografiraju kako je opisano u poglavlju **3.4.2**.

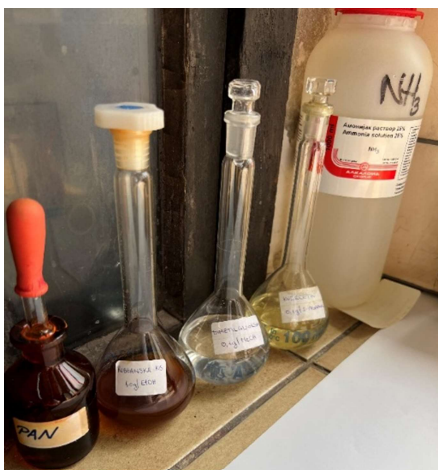
3.4.2. Tankoslojna kromatografija

Pomoću tankoslojne kromatografije nastojalo se razdvojiti ione metala sadržane u slitini od koje su napravljene narukvica i fibula te ione metala u uzorku rude. Pripravljene otopine metalnih iona (opisane u poglavlju **3.1.1.1**.) nanese su na tanki sloj pomoću staklenih kapilara, a pripravljene otopine prikazane su na **Slici 22**.



Slika 22. Otopine metalnih iona

Mrlje realnih uzoraka nanese su na tanki sloj pomoću poliesterskih štapića, kako je opisano u poglavlju 3.4.1. Nakon nanašanja mrlji pločice su osušene strujom toplog zraka i nakon hlađenja na sobnu temperaturu stavljene u staklene kadice u kojima su se razvijali kromatogrami uzlaznom tehnikom. Kromatografiranje je provedeno u dvije različite kadice s različitim sustavima otapala. U jednoj kadici nalazio se sustav koji je pripremljen koristeći 18 mL metanola, 1,5 mL Milipore vode i 10,5 mL klorovodične kiseline, dok se u drugoj nalazio sustav pripremljen u jednakim omjerima, ali je metanol zamijenjen *n*-butanolom. Razvijanje je prekidano kada je fronta otapala dosegla visinu između 5 i 6 cm, a nakon toga su pločice izvađene i sušene strujom toplog zraka. Kada su pločice bile osušene prskale su se reagensima za vizualizaciju i izlagane su parama amonijaka, a između svakog koraka su kratko osušene strujom toplog zraka. Reagensi za vizualizaciju prikazani su na **Slici 23**.



Slika 23. Reagensi za vizualizaciju

Sve kromatografske podloge su najprije prskane kvercetinom, zatim dimetilglioksimom, potom su izložene parama amonijaka te prskane rubeanskom kiselinom i na posljetku PAN-om. Na kraju su pomoću ravnala izmjerene i zapisane vrijednosti udaljenosti fronte pokretne faze od starta i udaljenosti sredine mrlje od starta, kako bismo dobili R_F vrijednosti. Sva razvijanja kromatograma provedena su pri sobnoj temperaturi 22 ± 5 °C. Za metanolni sustav razvijanje je trajalo između 70 i 80 minuta, dok je za butanolni sustav razvijanje prekinuto nakon 270 minuta.

3.4.3. Mikrovalna digestija

Kako bi se pripremile otopine za ICP-OES uzorak rudače bilo je potrebno najprije usitniti, kako bi se usitnjeni uzorak zatim podvrgnuo mikrovalnoj digestiji. Usitnjavanje je provedeno pomoću pile za metal i turpije za metal. Metalne strugotine spremene su plastičnu kivetu i zatim su u dvije plastične ladice, pomoću analitičke vage, odvagane dvije odvage, prva mase 0,3003 g i druga mase 0,3006 g. Odvage su zatim smještene u teflonske posude, koje su prethodno oprane dušičnom kiselinom i Milipore vodom te osušene na zraku. U teflonske posude dodano je zatim 3 mL HNO₃, 9 mL HCl i 3 mL HF, posude su zatvorene, stavljene u držače i na karusel.

Osim dviju teflonskih bombi koje su sadržavale realne uzorke, pripremljena je i jedna teflonska bomba na identičan način, ali bez uzorka. Ta treća bomba služila je kao slijepa proba na koju su spojeni senzori temperature i tlaka. Teflonske posude i držači posuda proizvod su tvrtke CEM (SAD), a držači koji su se koristili su XP-1500 plus. Nakon slaganja na karusel i spajanja na senzore pokrenut je prvi stupanj digestije koji je prikazan u **Tablici 2**. Pred sam kraj prvog stupnja digestije došlo je do eksplozije jedne od teflonskih posuda s realnim uzorkom i program je zaustavljen. Nakon što se sve ohladilo na sobnu temperaturu program je pokrenut ponovno, ali ovaj put s jednim realnim uzorkom i slijepom probom. Nakon završetka prvog stupnja obje posude su ohlađene na sobnu temperaturu, a zatim je u obje dodano 25 mL H₃BO₃, nakon čega su zatvorene i vraćene na drugi stupanj digestije koji je također prikazan u **Tablici 2**.

Tablica 2. Korištena metoda mikrovalne digestije

| | Volumen reagensa | Program digestije | | | | |
|------------|--|-------------------|--|---------------|-----------------|-------------------------------------|
| 1. stupanj | 3 mL HNO ₃ + 9 mL HCl + 3 mL HF | Max snaga, W | Vrijeme za uspostavljanje temperature, min | Max tlak, psi | Temperatura, °C | Vrijeme održavanje temperature, min |
| | | 1200 | 15 | 800 | 210 | 15 |
| | | Hlađenje | | | | |
| 2. stupanj | 25 mL H ₃ BO ₃ | Max snaga, W | Vrijeme za uspostavljanje temperature, min | Max tlak, psi | Temperatura, °C | Vrijeme održavanje temperature, min |
| | | 1200 | 15 | 800 | 170 | 10 |
| | | Hlađenje | | | | |

Nakon završetka digestije uzorci su ohlađeni do sobne temperature i filtrirani preko filter papira u staklene odmjerne tikvice od 50 mL. Filtrat se razrijedi Milipore vodom do oznake, promućka i nakon toga se prelije u plastične boce (**Slika 24.**), kako ne bi došlo do otapanja staklenih tikvica u slučaju da je u otopinama zaostalo HF.



Slika 24. Pripremljene otopine za ICP-OES analizu

3.4.4. ICP-OES analiza elemenata u tragovima

Nakon što je uzorak rude razoren mikrovalnom digestijom, u dobivenoj otopini realnog uzorka određen je sadržaj elemenata u tragovima ICP-OES tehnikom. Za određivanje je korišten mješoviti standard 28 elemenata koncentracije 100 mg/L naveden u poglavlju 3.1.1.5., a analiza je provedena u plazmi argona čistoće 99,999 %.

Prije same analize, u programu su odabrani elementi koji će se analizirati i pripadajuće valne duljine. Registriraju se standardi, odnosno upisuje se koncentracije standardnih otopina i pozicija istih na automatskom uzorkivaču. Uređaju zatim zadamo broj mjerenja i kao rezultat dobivamo srednju vrijednost masene koncentracije u ppm. U **Tablici 3** nalazi se popis određivanih elemenata i valne duljine pri kojima su određivani.

Tablica 3. Određivani elementi i valne duljine njihova određivanja na ICP-OES

| Element | Valna duljina |
|----------------|----------------------|
| Al | 396,153 nm |
| Cu | 213,598 nm |
| Fe | 238,204 nm |
| Ni | 231,604 nm |
| Pb | 220,353 nm |
| Zn | 202,548 nm |
| Sn | 189,989 nm |

3.4.5. EDXRF analiza

Pomoću EDXRF metode provedena je kvantitativna analiza uzorka metalne rude. Za analizu je također korišten usitnjeni uzorak koji je pomoću hidrauličke preše isprešan u disk. Na **Slici 25** prikazana je hidraulička preša na kojoj je pripreman uzorak, a na **Slici 26** nalazi se uzorak pripremljen za mjerenje.



Slika 25. Hidraulička preša



Slika 26. Pripremljeni uzorak za EDXRF analizu

Uzorak je nakon pripreme postavljen u nosač koji se nalazi u uređaju, zatvoren je poklopac i uređaj je pokrenut. Mjerenja su provođena u atmosferi helija, a određivalo se 11 elemenata. Dobiveni rezultati iskazani su u masenim postotcima oksida ispitivanih elemenata.

3.4.6. SEM-EDS analiza

Pomoću pretražne elektronske mikroskopije i energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (SEM-EDS) (Slika 27.) provedena je analiza morfologije i kemijskog sastava uzorka rude. Kako bi se ispitivanje moglo provesti uzorak, koji je u ovom slučaju odlomljeni komadić rude, se pomoću obostrano ljepljive trake postavi na aluminijski nosač, nakon čega se napari vodljivim slojem zlata i paladija. Uzorak se zatim postavlja u komoru mikroskopa i zatvara se. Nakon pokretanja mikroskopa u komori nastaje visoki vakuum. Pomoću programa na računalu možemo promatrati površinu uzorka te pomoću upravljača „šetati“ njome i odabrati dio površine koji nas zanima. Mapiranje je tako napravljeno na dva različita mjesta, a dobiveni rezultati su u obliku EDS spektara s označenim pikovima i kao tablica s udjelima elemenata. Napon pri kojem su mjerenja izvršena je 10 kV.



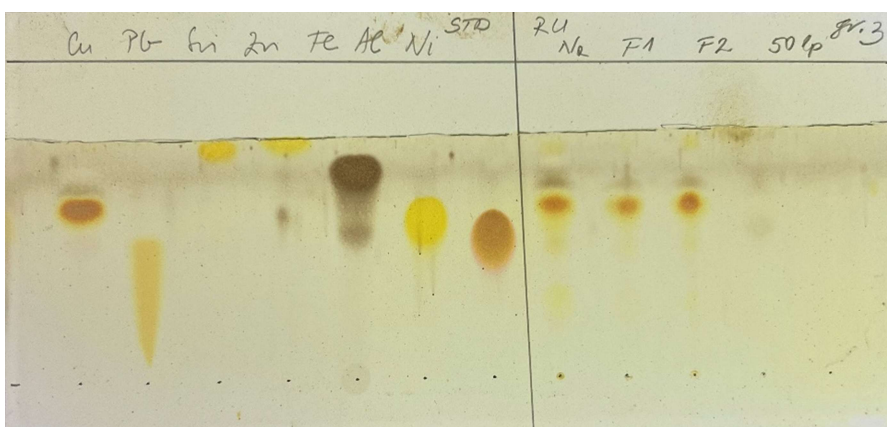
Slika 27. SEM Tescan Vega III [48]

4. REZULTATI I RASPRAVA

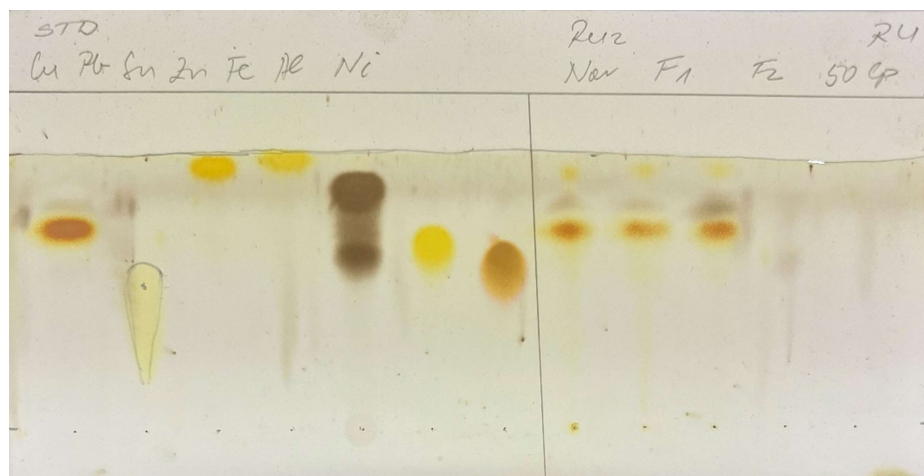
U ovom radu ispitivala su se dva arheološka nalaza, certoška fibula i narukvica, s područja devastiranog arheološkog lokaliteta na području kamenoloma u Podsusedu i priloženi uzorak metalne rude, kao potencijalna sirovina za proizvodnju već spomenutih artefakata.

4.1. Rezultati ispitivanja anodnim uzorkovanjem i tankoslojnom kromatografijom

Na Slikama 28 i 29 nalaze se kromatogrami razvijeni u metanolnom sustavu, a u Tablicama 4 i 5 dobivene R_F vrijednosti pojedinih metalnih iona na istim kromatogramima. Na slikama su prikazani kromatogrami prije prskanja PAN-om kako bi se lakše uočile mrlje. Na oba kromatograma, u dijelu s realnim uzorcima, nalazi se i uzorak od 50 lipa, jer su kromatogrami razvijani u sklopu laboratorijskih vježbi. Zbog toga vrijednosti za 50 lipa neće biti analizirane, jer ovdje nisu od značaja. Kod realnih uzoraka **Na** označava narukvicu, **F1** manji komad fibule, a **F2** veći komad fibule. U tablicama vrijednosti R_F u stupcu označenom STD prikazuju vrijednosti pokretljivosti metalnih iona iz pripremljenih standardnih otopina.



Slika 28. Prvi dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu



Slika 29. Drugi dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu

Tablica 4. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s prvog kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

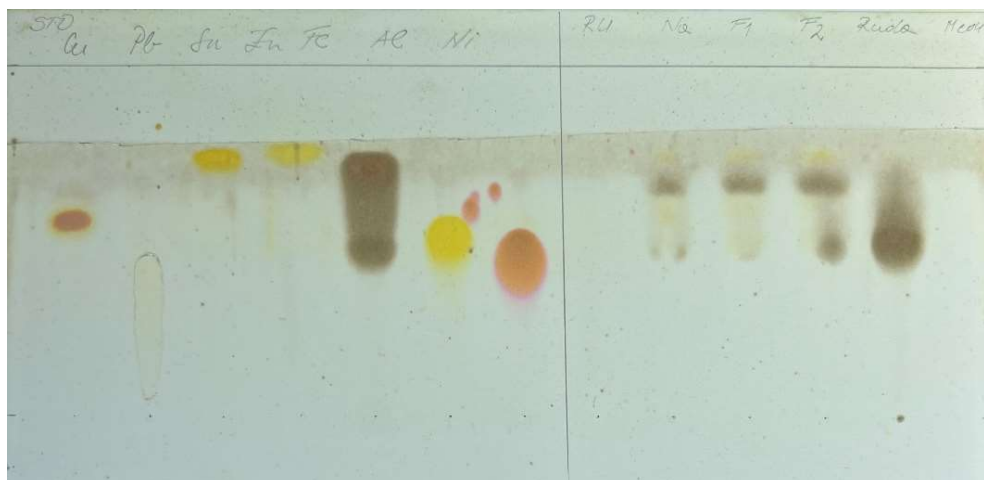
| R_F | STD | Na | F1 | F2 |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cu | $\frac{3,8}{5,3} = 0,72$ | $\frac{3,8}{5,4} = 0,70$ | $\frac{3,8}{5,4} = 0,70$ | $\frac{3,8}{5,5} = 0,69$ |
| Pb | $\frac{2,8}{5,3} = 0,53$ | / | / | / |
| Sn | $\frac{5,0}{5,3} = 0,94$ | $\frac{5,0}{5,4} = 0,93$ | $\frac{5,2}{5,4} = 0,96$ | $\frac{5,2}{5,5} = 0,95$ |
| Zn | $\frac{5,1}{5,3} = 0,96$ | / | / | / |
| Fe | $\frac{4,6}{5,4} = 0,85$ | $\frac{4,5}{5,4} = 0,83$ | $\frac{4,3}{5,4} = 0,80$ | $\frac{4,4}{5,5} = 0,80$ |
| Al | $\frac{3,5}{5,4} = 0,65$ | / | / | / |
| Ni | $\frac{3,0}{5,4} = 0,56$ | / | / | / |

Tablica 5. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s drugog kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

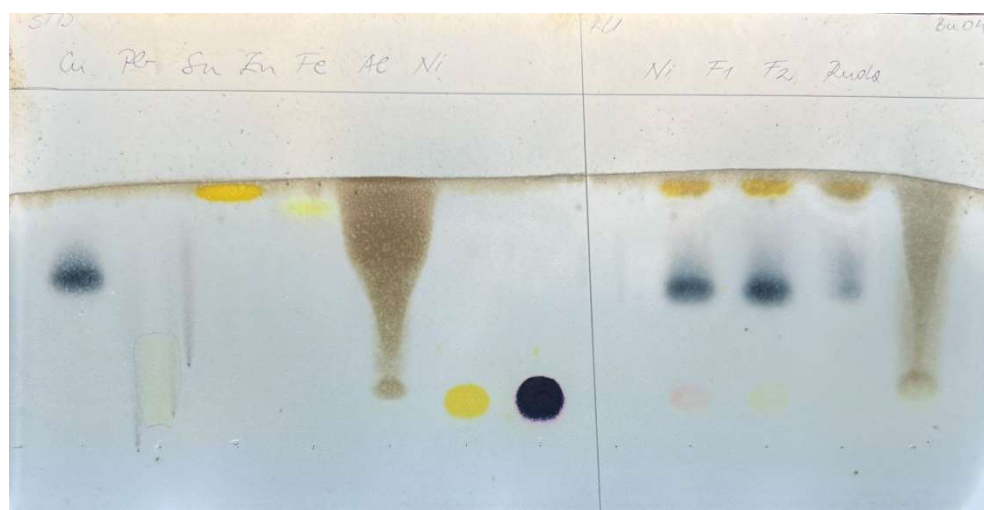
| R_F | STD | Na | F1 | F2 |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cu | $\frac{4,2}{5,8} = 0,72$ | $\frac{4,2}{5,9} = 0,71$ | $\frac{4,3}{5,8} = 0,74$ | $\frac{4,2}{5,7} = 0,74$ |
| Pb | $\frac{3,1}{5,8} = 0,53$ | / | / | / |
| Sn | $\frac{5,5}{5,8} = 0,94$ | $\frac{5,4}{5,9} = 0,92$ | $\frac{5,4}{5,8} = 0,93$ | $\frac{5,4}{5,7} = 0,95$ |
| Zn | $\frac{5,7}{5,9} = 0,97$ | / | / | / |
| Fe | $\frac{5,0}{5,9} = 0,85$ | $\frac{4,8}{5,9} = 0,81$ | $\frac{4,7}{5,8} = 0,81$ | $\frac{4,7}{5,7} = 0,83$ |
| Al | $\frac{3,9}{5,9} = 0,67$ | / | / | / |
| Ni | $\frac{3,6}{5,9} = 0,61$ | / | / | / |

Iz dobivenih kromatograma i R_F vrijednosti možemo uočiti da se kod sva tri artefakta uistinu radi o bronci, kao što je bila i početna pretpostavka. Oba kromatograma razvijana su u metanolnom sustavu i možemo vidjeti kako R_F vrijednosti neznatno odstupaju. Uzrok odstupanjima može biti razlika u zasićenosti kadice parama otapala, razlika u temperaturi kod razvijanja ili ljudski faktor. Ljudski faktor jer se središte mrlje bira odokativno i udaljenost od starta se mjeri ravnalom i također se procjenjuje. Kod pipetiranja također može doći do malih odstupanja u pipetiranom volumenu, što može uzrokovati mala odstupanja.

Na **Slici 30** nalazi se kromatogram razvijan s vremenskim odmakom od pola godine u metanolnom sustavu, dok se na **Slici 31** nalazi kromatogram razvijan istog dana, ali u butanolnom sustavu. Kod ovih kromatograma u realnim uzorcima ne pojavljuje se uzorak kovanice od 50 lipa, već je on zamijenjen uzorkom rude. U **Tablicama 6** i **7** nalaze se pripadajuće R_F vrijednosti za kromatograme sa **Slikom 30** i **31**. Oznake u tablicama ostaju iste, uz dodatak rude.



Slika 30. Treći dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu



Slika 31. Četvrti dobiveni kromatogram, razvijan u butanolnom sustavu

Tablica 6. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s trećeg kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

| R_F | STD | Na | F1 | F2 | Ruda |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cu | $\frac{3,9}{5,5} = 0,71$ | $\frac{4,0}{5,7} = 0,70$ | $\frac{4,0}{5,7} = 0,70$ | $\frac{4,4}{5,8} = 0,76$ | / |
| Pb | $\frac{2,9}{5,5} = 0,53$ | / | / | / | / |
| Sn | $\frac{5,1}{5,5} = 0,93$ | $\frac{5,3}{5,7} = 0,93$ | $\frac{5,3}{5,7} = 0,93$ | $\frac{5,3}{5,8} = 0,91$ | / |
| Zn | $\frac{5,2}{5,5} = 0,95$ | / | / | / | / |
| Fe | $\frac{4,9}{5,5} = 0,89$ | $\frac{4,5}{5,7} = 0,79$ | $\frac{4,5}{5,7} = 0,79$ | $\frac{4,6}{5,8} = 0,79$ | $\frac{4,6}{5,8} = 0,79$ |
| Al | $\frac{3,6}{5,5} = 0,66$ | / | / | / | / |
| Ni | $\frac{3,2}{5,6} = 0,58$ | / | / | / | / |

Tablica 7. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s kromatograma iz butanolnog sustava za standardne otopine i realne uzorke

| R_F | STD | Na | F1 | F2 | Ruda |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cu | $\frac{3,2}{5,0} = 0,64$ | $\frac{3,1}{5,5} = 0,56$ | $\frac{3,1}{5,5} = 0,56$ | $\frac{3,1}{5,5} = 0,56$ | / |
| Pb | $\frac{1,9}{5,2} = 0,37$ | / | / | / | / |
| Sn | $\frac{5,0}{5,2} = 0,96$ | $\frac{5,2}{5,5} = 0,95$ | $\frac{5,2}{5,5} = 0,95$ | $\frac{5,3}{5,5} = 0,95$ | / |
| Zn | $\frac{4,2}{5,3} = 0,79$ | / | / | / | / |
| Fe | $\frac{5,3}{5,3} = 1,00$ | $\frac{5,5}{5,5} = 1,00$ | $\frac{5,5}{5,5} = 1,00$ | $\frac{5,5}{5,5} = 1,00$ | $\frac{5,5}{5,5} = 1,00$ |
| Al | $\frac{0,9}{5,3} = 0,17$ | / | / | / | / |
| Ni | $\frac{1,0}{5,4} = 0,19$ | / | / | / | / |

Na trećem kromatogramu, koji je također razvijan u metanolnom sustavu, ponovno se uočavaju lijepe i karakteristične mrlje pojedinih metalnih iona, a R_F vrijednosti opet lagano odstupaju, ali su u skladu s očekivanim. Na četvrtom kromatogramu, prikazan na **Slici 31**, uočava se veliki rep kod željeza. R_F vrijednosti kod četvrtog kromatograma su drugačije, što je i očekivano zbog razvijanja u butanolnom sustavu, no isto tako možemo uočiti da je R_F vrijednost željeza uvijek 1,00.

Prema dobivenim podacima iz svih kromatograma uočava se da su narukvica i fibula uistinu bronce. Na zadnja dva kromatograma, na kojima se nalazi i uzorak rude, dobiveno je da se ruda sastoji samo od željeza. Zbog lošeg oblika mrlji i R_F vrijednosti za željezo butanolni sustav se pokazao kao lošiji u ovom slučaju, a uz to razvijanje je višestruko dulje.

4.2. Rezultati ICP-OES analize

U **Tablici 8** nalaze se rezultati sastava rude dobiveni ICP-OES analizom nakon mikrovalne digestije odnosno raščinjavanja uzorka. Za šest od sedam elemenata, koji su određeni, rezultati su iskazani u ppm, odnosno mg/kg. Sedmi rezultat za željezo iskazan je u masenim postotcima, razlog tome je visok sadržaj željeza u uzorku, zbog čega ga nema smisla izražavati u ppm. Rezultati ICP-OES analize pokazali su prisutnost aluminija, bakra, kositra, nikla, olova, cinka i željeza. Sadržaj željeza u uzorku rude iznosi 81,963 mas % te prema tome možemo zaključiti da je naš uzorak rude u najvećoj mjeri željezo, element koji slijedi iza željeza je aluminij, a nakon njega kositar. U biti ovi rezultati ukazuju na vrlo malu mogućnost da je ruda sa navedenog nalazišta mogla biti korištena za izradu pronađenih artefakata odnosno pronađene narukvice i fibule. Stoga se provela EDXRF analiza.

Tablica 8. Rezultati ICP-OES analize

| Red. | ZNAČAJKE KVALITETE | Jedinice | REZULTAT |
|------|--------------------|----------|----------|
| 1. | Sadržaj aluminija | mg/kg | 7864 |
| 2. | Sadržaj bakra | mg/kg | 682 |
| 3. | Sadržaj kositra | mg/kg | 806 |
| 4. | Sadržaj nikla | mg/kg | 555 |
| 5. | Sadržaj olova | mg/kg | 102 |
| 6. | Sadržaj cinka | mg/kg | 63,5 |
| 7. | Sadržaj željeza | mas. % | 81,963 |

4.3. Rezultati EDXRF analize

Rezultati EDXRF analize iskazani su u masenim postotcima oksida detektiranih elemenata, a prikazani su u **Tablici 9**. Detektirano je 11 elemenata, od kojih četiri imaju maseni udio oksida manji od 0,01 %, a to su natrij, aluminij, titanij i silicij. Najveći udio opet ima željezo, prema rezultatima analize željezovog (III) oksida ima 97,10 %. Dobiveni rezultati potvrdili su samo da se radi o željeznoj rudi magnetskih svojstava, no nisu potvrdili ili dokazali da bi ruda bila potencijalna sirovina za izradu pronađenog nakita. Stoga je provedena i SEM-EDS analiza.

Tablica 9. Rezultati EDXRF analize

| Red. | ZNAČAJKE KVALITETE | Jedinice | REZULTAT |
|------|--|----------|----------|
| 1. | Sadržaj P ₂ O ₅ | mas. % | 0,06 |
| 2. | Sadržaj Na ₂ O | mas. % | <0,01 |
| 3. | Sadržaj K ₂ O | mas. % | 0,05 |
| 4. | Sadržaj CaO | mas. % | 0,83 |
| 5. | Sadržaj MgO | mas. % | 1,29 |
| 6. | Sadržaj Al ₂ O ₃ | mas. % | <0,01 |
| 7. | Sadržaj TiO ₂ | mas. % | <0,01 |
| 8. | Sadržaj Fe ₂ O ₃ | mas. % | 97,10 |
| 9. | Sadržaj SiO ₂ | mas. % | <0,01 |
| 10. | Sadržaj MnO ₂ | mas. % | 0,58 |
| 11. | Sadržaj SO ₃ | mas. % | 0,20 |

4.4. Rezultati SEM-EDS analize

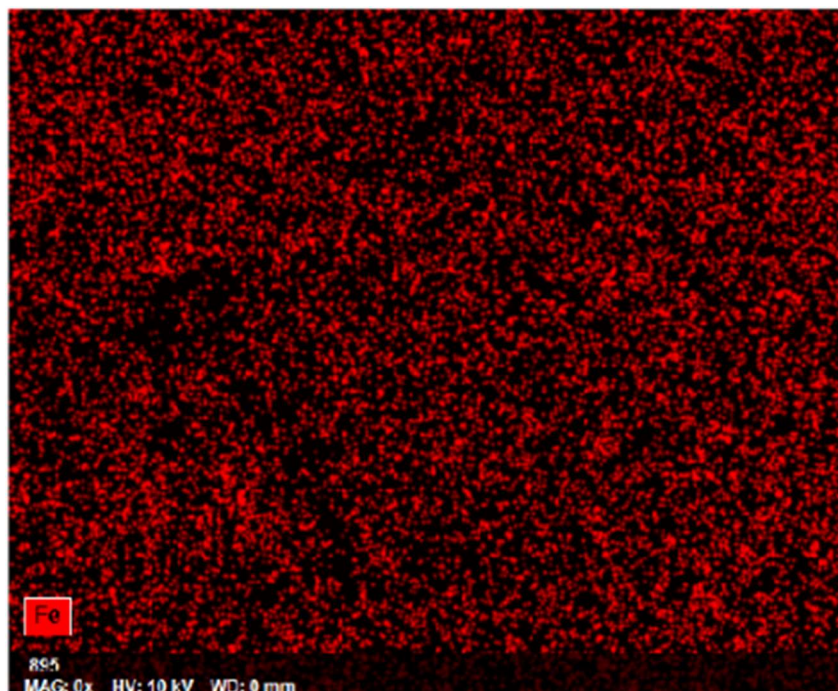
Kako je mapiranje pomoću SEM-EDS tehnike učinjeno na dva mjesta, imamo i dva seta podataka. Ovom tehnikom još smo jednom potvrdili kako je uzorak rude u najvećoj mjeri željezo. Od dobivenih rezultata od interesa nam je normalizirani maseni postotak udjela željeza, koji pokazuje veoma dobro slaganje s postotkom dobivenim ICP-OES analizom. Udio na jednom od skeniranih mjesta iznosi 81,75 %, dok je na tom mjestu odmah iza njega kisik sa 17,09 %. Na drugom skeniranom mjestu udio željeza iznosi 86,22 %, a odmah iza njega je ponovno kisik sa 13,15 %. U **Tablici 10** prikazani su rezultati za prvo skenirano mjesto, a u **Tablici 11** za drugo. Na **Slici 32** svaka točkica u crvenoj boji predstavlja detektirano željezo, a svaka zelena točkica na **Slici 33** predstavlja detektirani kisik. Kada promotrimo te dvije slike, veoma lako zaključujemo kako nam je površina materijala gotovo u potpunosti prekrivena oksidom željeza, odnosno da nam je i sam uzorak u najvećoj mjeri željezo. Dobiveni rezultati nisu dali novije informacije i nisu potvrdile povezanost pronađenih arheoloških artefakata s rudom na spomenutom nalazištu.

Tablica 10. Prikaz rezultata dobivenih SEM-EDS analizom prvog mjesta na uzorku

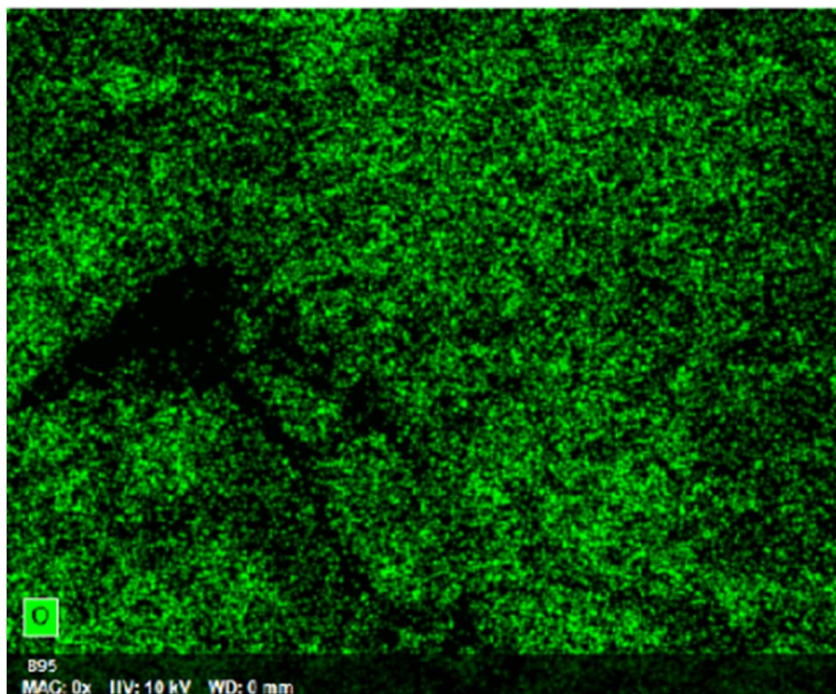
| Element | Mass.% | Normalizirani mass.% |
|---------|--------|----------------------|
| Fe | 69,91 | 81,75 |
| O | 13,78 | 17,09 |
| Cu | 0,44 | 0,55 |
| Si | 0,33 | 0,41 |
| Sn | 0,16 | 0,20 |

Tablica 11. Prikaz rezultata dobivenih SEM-EDS analizom drugom mjestu na uzorku

| Element | Mass.% | Normalizirani mass.% |
|---------|--------|----------------------|
| Fe | 57,39 | 86,22 |
| O | 8,76 | 13,15 |
| Cu | 0,32 | 0,49 |
| Si | 0,08 | 0,12 |
| Sn | 0,00 | 0,00 |
| Al | 0,01 | 0,02 |



Slika 32. Prikaz pokrivenosti površine uzorka atomima željeza



Slika 33. Prikaz pokrivenosti površine uzorka atomima kisika

5. ZAKLJUČAK

- Za narukvicu i fibulu nedvojbeno je pokazano kako su načinjene od bronce. Korištena metoda anodnog uzorkovanja je mirkodemstruktivna metoda, ne ostavlja trag koji je lako vidljiv golim okom i prema tome je odličan izbor kod uzorkovanja metalnih arheoloških nalaza. Tankoslojna kromatografija, iako metoda koja danas pomalo pada u zaborav, također se pokazala veoma korisnom. Njome je potvrđeno kako su pronađeni artefakti od bronce te da je ruda većinski željezna, a dodatna prednost je što je metoda povoljna, relativno brza i jednostavna. U našem slučaju kao bolji sustav razvijaa pokazao se sustav s metanolom.
- Za uzorak rude potvrđeno je kako je u pitanju zapravo gotovo pa čisto željezo. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom, EDXRF analizom te SEM-EDS analizom pokazuju visok stupanj slaganja.
- Nakon proučavanja literature o rimskim broncama, posebice istraživanja koje je provedeno u Ujedinjenom Kraljevstvu, a koje kaže kako se sadržaj željeza u broncama ne koristi prilikom određivanja podrijetla predmeta, dolazim do zaključka da ispitanu željeznu rudu nije moguće potvrditi kao sirovinu za izradu narukvice i fibule. Željezo se nalazilo u rudi, fluksu i oblogama tadašnjih peći u metalurškim radionicama te stoga nije od koristi prilikom određivanja podrijetla predmeta.

6. LITERATURA

- [1] Mavrović Mocos, J., Ovčarić, F., Šejčić, L., Nova arheološka saznanja s područja Prigorja, Zagreb, 2022., str. 4
- [2] **Rude Medvednice**, http://www.kartografija.hr/old_hkd/obrazovanje/diplomski/zunic/zunic/index3.htm (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [3] **Roman Jewelry**, <https://theancienthome.com/blogs/blog-and-news/ancient-roman-jewelry-history-facts> (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [4] **Roman jewelry**, <https://coriniummuseum.org/schools/resources/roman-jewellery/> (preuzeto 24. lipanj 2023.)
- [5] **Roman bronze bracelet**, <https://ancienttouch.com/700.jpg> (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [6] **Fibula**, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=19441> (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [7] **Fibula certosa**, <https://hemu.lzmk.hr/Natuknica.aspx?ID=8360> (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [8] **Fibula certosa**, http://av.zrc-sazu.si/pdf/67/AV_67_2016_03_Maric.pdf (preuzeto 24. lipanja 2023.)
- [9] Ivanković, D., Anodno uzorkovanje slitina za kromatografsku analizu, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2003., str. 10, 14-18, 30-35
- [10] **Roman copper alloys**, <https://intarch.ac.uk/journal/issue2/dungworth/gen.html> (preuzeto 28. srpanja 2023.)
- [11] Šinkovec, B., Palinkaš, L., Durn, G., Rudne pojave Medvednice, Geološki vjesnik (41), Zagreb, 1988., str. 397
- [12] **Arheometrija**, <http://struna.ihjj.hr/naziv/arheometrija/31768/> (preuzeto 30. srpanja 2023.)
- [13] Desnica, V., Instrumentalna analiza, Zagreb, 2012., str. 8, 57

- [14] Keller, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcarcel, M., Widmer, H. M., *Analytical Chemistry: A modern approach to analytical science*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004., str 41-54
- [15] **Sampling**, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/g5s-final.pdf>
(preuzeto 2. kolovoza 2023.)
- [16] Kaštelan-Macan, M., Medić-Šarić, M., Turina, S., *Plošna kromatografija*, Sveučilište u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2006., str 85-102
- [17] Pontes, F. V. M., de O Mendes, B. A., de Souza, E. M. F., Ferreira, F. N., da Silva, L. I. D., Carneiro, M. C., Monteiro, M. I. C., de Almeida, M. D., Neto, A. A., Vaitsman, D. S.: *Analytica Chimica Acta* **659** (2010) str. 55-59
- [18] Wang, J., Nakazato, T., Sakaniski, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., *Talanta*, **68** (2006), str. 1584-1590
- [19] Lambie, K. J., Hill, S. J., *Analyst*, **123** (1998), str. 103-133
- [20] Machado, M. D., Soares, E. V., Soares, H. M. V. M., *Journal of Hazardous Material*, **184** (2010), str. 357-363
- [21] Ilander, A., Väisänen, A., *Ultrasonics Sonochemistry*, **16** (2009), str. 763-768
- [22] Mester, Z., Angelone, M., Brunori, C., Cremisini, C., Muntau, H., Morabito, R., *Analytica Chimica Acta*, **395** (1999), str. 157-163
- [23] Laban, K. L., Atkin, B. P., *International Journal of Coal Geology*, **41** (1999), str. 351-369
- [24] Nóbrega, J. A., Trevizan, L. C., Araújo, G. C. L., Nogueira, A. R. A., *Spectrochimica Acta Part B*, **57** (2002), str. 1855-1876
- [25] Soylak, M., Tuzen, M., Souza, A. S., Korn, M. G. A., Ferreira, S. L. C., *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2007), str. 264-268
- [26] Sandroni, V., Msmith, C. M., *Analytica Chimica Acta*, **468** (2002), str. 335-344
- [27] Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., *Talanta*, **83** (2010), str. 364-369

- [28] **Microwave digestion**, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3052.pdf>
(preuzeto 3. kolovoza 2023.)
- [29] Baernthaler, G., Zicshka, M., Haraldsson, C., Obernberger, I., *Biomass and Bioenergy*, **30** (2006), str. 983-998
- [30] Wu, S., Zhao, Y.-H., Feng, X., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** (1996), str. 287-296
- [31] Yafa, C., Farmer, J. G., *Analytica Chimica Acta*, **462** (2002), str. 59-72
- [32] Lamble, K. J., Hill, S. J., *Analyst*, **123** (1998), str. 103-133
- [33] Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., *Analytica Chimica Acta*, **462** (2002), str. 59-72
- [34] Tiwari, M. K., Singh, A. K., Sawhney, K. J. S., *Analytical Sciences*, **21** (2005), str. 143-147
- [35] Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., *Talanta*, **68** (2006), str. 1584-1590
- [36] Koukouzas, N., Ketikidis, C., Itskos, G., *Fuel Processing Technology*, **92** (2011), str. 441-446
- [37] Laban, K. L., Atkin, B. P., *International Journal of Coal Geology*, **41** (1999), str. 351-369
- [38] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, fifth edition, Boston, 1997., str. 231-248
- [39] Jorgić, S., *Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015., str. 14
- [40] White, R. N., Smith, J. V., Spears, D. A., Rivers, M. L., Sutton, S. R.: *Fuel* **68** (1989), str. 1480-1486
- [41] Dogan, O., Simsek, Ö., Ertugrul, M., Kobya, M.: *Instrumentation Science & Technology* **29(5)** (2001), str. 437
- [42] Adams, F., *X-ray absorption and diffraction-overview*, University of Antwerp, 2019., str 403

- [43] **EDXRF**, https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-energy-dispersive-X-ray-fluorescence-EDXRF-Spectrometer_fig1_317042379 (preuzeto 12. kolovoza 2023.)
- [44] Vassilev, S. V., Tascon, J. M. D.: *Energy & Fuels* **17** (2003), str. 271-281
- [45] **SEM-EDS**, <https://www.labmanager.com/how-sem-eds-works-and-its-applications-in-materials-science-30255> (preuzeto 12. kolovoza 2023.)
- [46] Ašperger, D., Nedestruktivne metode kemijske analize u arheologiji i umjetnosti (Laboratorijske vježbe), Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 3
- [47] **Tescan Vega III**, <https://caeonline.com/buy/scanning-electron-microscopes/tescan-vega3-sbh/9363437> (preuzeto 14. kolovoza 2023.)
- [48] **SEM-EDS FKIT**, https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema (preuzeto 23. kolovoza 2023)

7. DODACI

7.1. Popis slika

Slika 1. Zlatna rimska narukvica [4]

Slika 2. Brončana rimska narukvica [5]

Slika 3. Prikaz različitih vrsta fibula [6]

Slika 4. Fibula Certosa [8]

Slika 5. Karta rudnih pojava Medvednice [11]

Slika 6. Prikaz kemijskih i fizikalnih tehnika koje nam omogućuju potpunu analizu arheoloških nalaza [13]

Slika 7. Ovisnost gustoće struje o potencijalu metala pri pojavi pasivizacije [9]

Slika 8. Primjer podloge za tankoslojnu kromatografiju (lijevo) i tipičnog kromatograma (desno) [13]

Slika 9. Shematski prikaz ICP-OES spektrometra [39]

Slika 10. Shematski prikaz EDXRF spektrometra [43]

Slika 11. Prenosivi uređaj za anodno uzorkovanje [46]

Slika 12. Uređaj za mikrovalnu digestiju

Slika 13. ICPE-9000 (lijevo) i AutoSampler ASX-260 (desno)

Slika 14. EDXRF spektrometar NEX CG

Slika 15. Korišteni nosač uzorka s kalibracijskim uzorkom

Slika 16. Tescan Vega III Easyprobe [50]

Slika 17. Analitička vaga AB104 Mettler Toledo

Slika 18. Pronađena narukvica

Slika 19. Pronađena certoška fibula u dva komada

Slika 20. Dostavljeni uzorak rude

Slika 21. Usporedni prikaz triju uzoraka

Slika 22. Otopine metalnih iona

Slika 23. Reagensi za vizualizaciju

Slika 24. Pripremljene otopine za ICP-OES

Slika 25. Hidraulička preša

Slika 26. Pripremljeni uzorak za EDXRF analizu

Slika 27. SEM Tescan Vega III [48]

Slika 28. Prvi dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu

Slika 29. Drugi dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu

Slika 30. Treći dobiveni kromatogram, razvijan u metanolnom sustavu

Slika 31. Četvrti dobiveni kromatogram, razvijan u butanolnom sustavu

Slika 32. Prikaz pokrivenosti površine uzorka atomima željeza

Slika 33. Prikaz pokrivenosti površine uzorka atomima kisika

7.2. Popis tablica

Tablica 1. Prosječan udio glavnih legirnih elemenata prema vrsti konačne obrade [10]

Tablica 2. Korištena metoda mikrovalne digestije

Tablica 3. Određivani elementi i valne duljine njihova određivanja na ICP-OES

Tablica 4. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s prvog kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

Tablica 5. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s drugog kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

Tablica 6. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s trećeg kromatograma za standardne otopine i realne uzorke

Tablica 7. R_F vrijednosti metalnih iona očitanih s kromatograma iz butanolnog sustava za standardne otopine i realne uzorke

Tablica 8. Rezultati ICP-OES analize

Tablica 9. Rezultati EDXRF analize

Tablica 10. Prikaz rezultata dobivenih SEM-EDS analizom prvog mjesta na uzorku

Tablica 11. Prikaz rezultata dobivenih SEM-EDS analizom drugom mjesta na uzorku

7.3. Popis kratica i simbola

| | |
|--------------------------------|--|
| °C | Celzijev stupanj |
| µg | mikrogram |
| <i>a</i> | udaljenost sredine mrlje od starta |
| cm | centimetar |
| E_F | Fladeov prenapon polarizacije |
| F | Faradayeva konstanta |
| g | gram |
| I | jakost struje |
| j | stupanj parcijalnog otapanja komponente slitine |
| j_k | gustoća struje korozije |
| kV | kilovolt |
| l | udaljenost fronte otapala od starta |
| L | litra |
| m | masa |
| m_e | elektrokemijski ekvivalent komponente slitine |
| M | molarna masa |
| mg | miligram |
| mL | mililitar |
| mm | milimetar |
| nm | nanometar |
| ppm | part per million |
| psi | pound per square inch/funta po kvadratnom inču |
| R_F | pokretljivost komponente na tankom sloju |
| t | vrijeme |
| V | volt |
| W | Watt |
| z | valentnost |
| x | maseni udio komponente u slitini |
| EDXRF | energijski disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija |
| H ₃ BO ₃ | borna kiselina |
| HCl | klorovodična kiselina |
| HF | fluorovodična kiselina |
| HNO ₃ | dušična kiselina |
| H ₂ O | voda |
| H ₂ O ₂ | vodikov peroksid |
| H ₂ SO ₄ | sumporna kiselina |
| ICP-OES | optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi |
| PAN | 1-[2-piridilazo-]-2-naftol |
| SEM-EDS | pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom |
| SXRF | sinkrotronska rendgenska fluorescentna spektrometrija |
| TLC | tankoslojna kromatografija |
| WDXRF | valno disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija |

ŽIVOTOPIS

Deni Hršak [REDACTED] Od 2003. do 2011. godine pohađao je osnovnu školu „Ljudevit Gaj“ Krapina, a zatim je upisao prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Srednjoj školi Krapina. Srednju školu završio je 2015. godine nakon čega je upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo, a od 2017. smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom studija odradio je stručnu praksu u Vetropack Straža d.d. Preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala završio je 2021. godine.