

Vladan Desnica

Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za *in situ* elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine

Vladan Desnica
Odsjek za restauriranje i konzerviranje umjetnina
Akademija likovnih umjetnosti
HR – 10 000 Zagreb, Ilica 85

UDK: 7.025.3:539.26
Stručni rad/Professional Paper
Primljen/Received: 9. 5. 2011.

Ključne riječi: analiza elemenata, rentgenska fluorescentna analiza, XRF, nedestruktivna analiza, pigmenti

Key words: element analysis, X-ray fluorescence analysis, XRF, non-destructive analysis, pigments

U ovom su radu predstavljene prednosti korištenja prijenosnim uređajem za rentgensku fluorescentnu analizu – XRF (*X-ray fluorescence analysis*), kao prvog koraka za *in situ* elementnu analizu materijala na objektima kulturne baštine. XRF je metoda koja se bazira na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rentgenskim zračenjem, što rezultira emisijom fluorescentnoga zračenja iz materijala, karakterističnog za elementni sastav. Te informacije daju nam i kvalitativnu i kvantitativnu sliku o elementnom sastavu uzorka.

XRF je nedestruktivna, brza, univerzalna i relativno jednostavna analitička metoda za multielementnu analizu artefakata i kao takva u svijetu je tretirana kao jedna od najosnovnijih fizikalnih metoda za istraživanja u konzervatorsko-restauratorskom području. U svojoj prijenosnoj inačici, upotrebljavanoj u ovom radu, ova je tehnika također neinvazivna, a samo problemi koji nisu riješeni tom metodom na terenu analiziraju se dodatno primjenom specijalizirane laboratorijske opreme. Dakle, XRF rezultati s terena služe i kao vrijedne smjernice za daljnje sustavno i ciljano uzimanje uzoraka, čime potrebu uzorkovanja svode na minimum. To je svojstvo od posebne važnosti kada je riječ o istraživanju vrijednih i jedinstvenih objekata, što je u ovom području gotovo i pravilo.

Prednosti, dobrobiti i koristi od ove metode demonstrirane su na nekoliko primjera iz prakse na kojima je autor ovoga članka radio, a uključuju terensko istraživanje pigmenta drvene polikromije u crkvi sv. Marije Jeruzalemske u Trškom Vrhu i određivanje sastava legure skulpture Hrvatskog Apoksiomena.

UVOD

Republika je Hrvatska bogata raznovrsnom i vrijednom kulturnom baštinom, ali je velik dio nje ozbiljno ugrožen zbog

niza uzroka i negativnih utjecaja. Razlozi sve ubrzanijega propadanja usko su povezani, s jedne strane, s ubrzanim industrijskim razvojem te rezultirajućim antropogenim onečišćivačima u zraku i okolišu, a, s druge strane, s povećanom eksploatacijom kulturnih dobara, koja je rezultat razvoja kulturne osviještenosti današnjega modernog društva. To dovodi do sve učestalijeg transporta umjetnina zbog globalnog trenda priređivanja velikih izložbi, razmjene ili posudbe umjetničkih objekata između muzeja, galerija, pa i privatnih zbirki. U tom procesu umjetnine su često izložene raznim vrstama stresa (ponajprije mehaničkom i termičkom), a nerijetko su i neadekvatno tretirane te izložene u nepovoljnim uvjetima. Sve to ima kao posljedicu ubrzano propadanje čak i onih umjetnina koje su dosad bile brižljivo čuvane u svojim matičnim institucijama. Stoga se u posljednje vrijeme u svijetu, a otnedavno i u nas, ulažu veliki naponi da se stanje promijeni i popravi. Aktivnosti se provode u dvama međusobno povezanim smjerovima. S jedne strane, šire se i poboljšavaju kapaciteti u području zaštite objekata kulturne baštine uspostavljanjem niza restauratorskih radionica i podizanjem stručnosti zaposlenika pravilnim obrazovanjem. S druge strane, sve je značajnija primjena modernih znanstvenih metoda prirodnih znanosti, kao i novih tehnoloških rješenja.

Ispravni znanstveni pristup može:

a) služiti sveobuhvatnom i preciznom određivanju elementnog i kemijskog sastava materijala, stanja objekta i stupnja njegova oštećenja, u svrhu što kvalitetnijeg određivanja konzervatorsko-restauratorskog zahvata. Zbog nepotpune karakterizacije materijala i znanja o stanju i uvjetima objekta pogrešni pristupi i zahvati rezultirali su često samo kratkoročnim sanacijskim rješenjima, ali nerijetko i trajnim oštećenjima ili čak uništenjem vrijednih arheološko-povijesnih ili umjetničkih objekata. Sustavne

dijagnoze i ispitivanja koje prethode i prate proces sanacije, ali i slijede nakon restauratorskih radova, omogućuju određivanje svojstava tog artefakta, kontrolu i reguliranje restauratorskog zahvata, stanja i kvalitete materijala, poboljšanje svojstava postojećih i pronalaženje novih materijala potrebnih pri sanaciji, te usavršavanje postojećih i razvijanje novih metoda ispitivanja.

b) bitno pripomoći u *preventivnoj konzervaciji* – profilaktičnoj brizi o spomenicima kulture, kako bi se usporilo njihovo propadanje, a time i smanjile potrebe za konzervacijsko-restauratorskim postupcima u budućnosti. Danas su kulturološki, ali i financijski aspekti preventivne konzervacije prepoznati i uvaženi, te se znatna sredstva usmjeruju na preventivu. Problematika koja je vrlo aktualna u tom području uključuje istraživanja utjecaja aerosolnih onečišćenja na degradaciju kamenih, metalnih, staklenih i drugih izloženih umjetničkih objekata, probleme korozije brončanih spomenika, preventivnu zaštitu, analize materijala i analize originalnih tehnologija primjenjivanih u produkciji umjetničkih djela i kroz to interpretaciju i datiranje artefakata, analiziranje pigmenta i boja te nalaženje najboljih metoda zaštite kako slika, murala, tako i polikromne plastike, stakla, arheoloških nalaza i dr. Preventivna konzervacija danas je imperativ u zaštiti umjetničkih, povijesnih i arheoloških dobara, a glavne znanstvene aktivnosti tog područja usmjerene su prema otkrivanju razloga i mehanizama degradacije (koreliranje čimbenika i posljedica) i tu su metode iz prirodnih znanosti nenadomjestive.

c) precizno odrediti objektivne pokazatelje o jačini i brzini propadanja da bi se donijele odluke o hitnosti i opsegu sanacije, kao i naknadnom monitoriranju mjesta restauratorskog zahvata u svrhu kontrole učinkovitosti sanacije. Tek imajući sve te potrebne informacije, moguće je pravilno i djelotvorno zaštititi kulturnu baštinu te usporiti proces propadanja i uništenja.

d) Specifična znanstvena istraživanja uspješno rješavaju probleme autentičnosti, datiranja, određivanje porijekla umjetničkog djela itd. To je od presudne važnosti za valorizaciju i u konačnici određuje sudbinu djela.

Kako je u istraživanju objekata kulturne baštine, u pravilu, riječ o vrijednim i često jedinstvenim djelima, postoje velika ograničenja na odabir prikladnih analitičkih metoda koje je ispravno primijeniti. Uzimajući u obzir znanstvena dostignuća i današnje etičke principe u domeni konzerviranja i restauriranja, poželjno je da je metoda za analiziranje objekata iz područja kulturne baštine *nedestruktivna* (kako bi se eliminiralo uzorkovanje i izbjeglo bilo kakvo mijenjanje strukturnog i estetskog integriteta objekta) ili *mikroskopska*, tj. da zahtijeva mikroskopske količine materijala potrebnog za analizu ako se uzorkovanje ipak ne može izbjeći. Pregled znanstvenih

publikacija i stručne literature pokazuje kako se rentgenska fluorescentna analiza (XRF) etablirala kao primarna spektroskopska metoda ovog područja, a rasprostranjena primjena i veliki broj različitih inačica XRF instrumenata najbolje opisuju prednosti i koristi koje pruža ova nedestruktivna analitička metoda¹. Temeljeći se na fizikalnome procesu pri kojemu različiti atomi pobuđeni rentgenskim zrakama emitiraju različito karakteristično zračenje, koje se s pomoću detektora sakuplja i prikazuje kao *fingerprint* prisutnih elemenata, osnovna je primjena te metode u karakterizaciji materijala, tj. u određivanju elementnog sastava materijala. U svojim boljim inačicama XRF može detektirati elemente od ca. natrija (atomski broj $Z = 12$) do urana ($Z = 92$), a mogu se istraživati kruti, tekući i uzorci u prahu. U primjeni XRF metode predmet istraživanja ostaje i estetski i strukturno netaknut, te metoda stoga slovi kao jedna od najprikladnijih i najčešće primjenjivanih analitičkih metoda u području arheometrije, tj. znanstvenom istraživanju objekata umjetničke i arheološke važnosti.

Dakle, osim toga što zadovoljava nedestruktivnost kao jedan od najvažnijih kriterija izbora optimalne analitičke metode, XRF je također *brza* (moguća analiza velikoga broja sličnih objekata ili jednog objekta na više mjesta), *univerzalna* (moguća analiza mnogih objekata raznih veličina i oblika), *mногоstrana* (omogućuje određivanje prosječnoga elementnog sastava, ali i lokalnu analizu malih područja na objektu), *osjetljiva* (omogućuje određivanje ne samo glavnih elemenata, odnosno spojeva artefakta, nego i elemente u tragovima, mala onečišćenja itd.) i *višeelementna* (moguće je unutar jednog mjerenja prikupiti informacije o više elemenata istodobno, ali i dobiti informacije o elementima za koje se inicijalno možda nije mislilo da su bitni za istraživanje).

Dodatni moment koji je primjenu XRF tehnike još više približio znanstvenicima i stručnjacima u području istraživanja kulturne baštine povezan je s pojačanim razvojem na polju rentgenske optike, tj. poboljšanjem mogućnosti fokusiranja rentgenskoga zračenja. Time se ostvaruje i svojstvo mikroskopičnosti analitičkog sustava, poželjno, a često i nužno svojstvo istraživačke tehnike. Primarno rentgensko zračenje danas je s pomoću odgovarajućih

1 Cesareo, R. (2003.): Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua, *Nuclear Instruments and Methods B*, 211:133-137, London, Oxford.

Sugihara, K., Tamura, K., Satoh, M., Hayakawa, Y., Hirao, Y., Miura, S., Yotsutsuji, H., Tokugawa, Y. (2001.): Analysis of the Pigments Used in the Scroll Paintings of the Tale of Genji, National Treasure, by Portable X-ray Fluorescence Spectrometer, *Advances in X-Ray Analysis*, 44:432-441, Denver.

Ferrero, J. L., Roldan, C., Ardid, M., Navarro E. (1999): X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries, *Nuclear Instruments and Methods A*, 422:868-873, London, Oxford.

Ferrero, J.L., Roldan, C., Juanes, D., Morera, C., Rollano, E. (2001.): EDXRF Analysis of Pigments of Works of Art from the Spain's Cultural Heritage, *Advances in X-Ray Analysis*, 44:425-430, Denver.

polikapilarnih leća moguće fokusirati i na promjer < 20 mikrometara, s istodobnim povećanjem intenziteta snopa i za 2-3 reda veličine u odnosu na klasične »pin-hole« kolimatore. Prednosti su takvog mikro-XRF sustava u primjeni na vrijednim umjetničkim objektima višestruke. Prvo, izvrsna prostorna rezolucija primarnog snopa omogućuje ciljane analize izoliranih područja mikrometerskih dimenzija. Time je omogućeno nedestruktivno istraživanje i najsitnijih detalja izravno na objektu, bez eventualnoga negativnog utjecaja susjednih područja koja nismo željeli obuhvatiti analizom. Drugo, ako se uzorkovanje na objektu ipak mora provesti, količine materijala potrebne za analizu mikro-XRF uređajem praktički su neznatne, tako da golim okom rezultati uzorkovanja ne moraju biti ni vidljivi.²

Nadalje, novi razvoji unutar posljednjeg desetljeća i minijaturizacija instrumentacije za proizvodnju rentgenskog zračenja (mini rentgenske cijevi) i njegovu detekciju (SiPIN i SDD detektori hlađeni Peltier elementom, bez potrebe za hlađenjem tekućim dušikom), omogućuje konstrukciju lako prijenosne XRF instrumentacije. Time se dodatno i znatno proširuju primjene ove analitičke metode i izvan laboratorijskog okruženja. Prijenosni XRF uređaji omogućuju *in situ* analizu objekata bez obzira na njihovu veličinu, oblik ili mjesto na kojem se nalaze ili su izloženi (npr. u slučaju primjene na objekte kulturne baštine) i mogu se upotrebljavati u praktički svim situacijama³. A time, uz već navedene specifičnosti i prednosti, rentgenska fluorescentna analiza postavlja se na sam vrh metoda pogodnih za istraživanje objekata/uzoraka kulturne baštine.

Dakako, iako pruža mnogo, XRF nije svemoguća (kao uostalom ni bilo koja druga metoda). Tako treba uzeti u

obzir da metoda može detektirati elemente od ca. Na više te stoga neće pružiti informacije o organskim materijalima, baziranima na ugljiku. Nadalje, XRF je elementna analiza, a ne molekularna, pa se detektiraju isključivo prisutni elementi, a kemijske spojeve tih elemenata zaključujemo indirektno ili se koristimo drugim raznim komplementarnim metodama, kao npr. Ramanovom i FTIR (Fourier-transformirana infracrvena) molekularnom spektroskopijom. Osim toga, XRF je površinska metoda i kao takva može nam pružiti pogrešne zaključke ako je riječ o materijalu koji nema homogenu dubinsku raspodjelu kemijskog sastava. Stoga, iako će XRF ponuditi vrlo mnogo u preliminarnim mjerenjima, a katkad i sasvim dovoljno za donošenje konačnih zaključaka, kadšto su za potpunu karakterizaciju materijala i sveobuhvatnu analizu potrebne i dodatne metode, koje će dopuniti spomenute nedostatke rentgenske fluorescentne analize. Sljedećih nekoliko konkretnih primjera pokazuje kako se XRF primjenjivao za opširna i detaljna preliminarna *in situ* mjerenja pigmenata, a samo problemi koje ova metoda nije riješila na terenu dodatno su analizirani sofisticiranim metodama u laboratorijima.

PRIMJERI

Zidno slikarstvo romaničke crkvice u Winkel-u, Austrija

Jedan od primjera gdje su se prenosivost i male dimenzije XRF instrumenta pokazale iznimno važnim svojstvom ove metode bio je tijekom istraživanja provedenih na zidnoj slici u romaničkoj crkvi sv. Nikole, u mjestu Winkelu nedaleko od Beča u Austriji⁴. Zidna slika, za koju se pretpostavlja da datira iz 1220. godine, pronađena je sasvim slučajno u jednoj zazidanoj bočnoj prostoriji crkve, tijekom restauratorskih radova na dijelu crkvenog krova 2003. godine. Kako je jedini pristup slici bio kroz mali probijeni otvor u zidu, znanstvena oprema upotrebljavana pri konzervatorsko-restauratorskim radovima morala je biti mala, kompaktna i prijenosna (sl. 1).⁵ Stoga je za određivanje pigmenata uporabljen prijenosni XRF uređaj, koji je omogućio brza i nedestruktivna mjerenja *in situ*. Rezultati provedeni na podlozi slike identificali su Ca i Fe kao glavne komponente i K, Ti i Mn kao sporedne elemente. Tragovi Ca, Zn i Sr u podlozi također su utvrđeni. Usporedba ovih rezultata s fluorescentnim zračenjem dobivenim na bojenim područjima pruža važne informacije o uporabljenim bojilima. Primjerice, ako je Fe udio u bojenom području 2-3 ili više puta veći od udjela Fe u pozadini, može se zaključiti da je željezni oksid (npr. crveni oker) rabljen kao pigment. Međutim, pri takvim usporedbama treba imati na umu da će elementi s većim atomskim brojem kao npr. Hg i Pb u sloju boje (crveni cinober – HgS, crveni minij – Pb₃O₄,

2 Vittiglio, G., Bichlmeier, S., Klinger, P., Heckel, J., Fuzhong, W., Vincze, L., Janssens, K., Engström, P., Rindby, A., Dietrich, K., Jembrih-Simbürger, D., Schreiner, M., Denis, D., Lakdar, A., Lamotte, A. (2004.): A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials, *Nuclear Instruments and Methods B*, 213:693-698, London, Oxford.

Cheng, L., Ding, X., Liu, Z., Pan, Q., Chu, X. (2007.): Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (8):817-823, London, Oxford. Paternoster, G., Rinzivillo, R., Nunziata, F., Castellucci, E.M., Loframento, C., Zoppi, A., Felici, A.C., Fronterotta, G., Nicolais, C., Piacentini, M., Sciuti, S., Vendittelli M. (2005.): Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses, *Journal of Cultural Heritage*, 6 (1): 21-28, London, Oxford.

3 Cesareo, R. (2003.): nav. dj.

Desnica, V., Schreiner M. (2006.): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, *X-Ray Spectrometry*, 35:280-286, Chichester. Szökefalvi-Nagy, Z., Demeter, I., Kocdonya, A., Kovacs, I. (2004.): Non-destructive XRF analysis of paintings, *Nuclear Instruments and Methods B*, 226:53-59, London, Oxford. Molioli, P., Seccaroni, C. (2000.): Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer, *X-Ray Spectrometry*, 29:48-52, Chichester.

Karydas, A.K., Kotzamani, D., Bernard, R., Barrandon, J.N., Zarkadas, Ch. (2004.): A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer, *Nuclear Instruments and Methods B*, 226:15-28, London, Oxford.

Cesareo, R., Castellano, A., Buccolieri, G., Marabelli, M. (1999): A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments, *Nuclear Instruments and Methods B*, 155:326-330, London, Oxford.

4 Desnica, V., Schreiner M. (2006.): nav. dj., 35:280-286

5 Isto: 35:280-286



1 Crkva sv. Nikole u mjestu Winkl, nedaleko od Beča, gdje je pronađena zidna slika iz 13. stoljeća. Do otkrića 2003. godine slika je bila sakrivena ispod bočnoga pomoćnog krova crkve (lijeva slika), a sada joj se može pristupiti tek kroz malu rupu na zidu (desna slika). Prijenosni XRF instrument približen zidnoj slici također je prikazan. (Preuzeto, uz manje promjene, iz : Desnica V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, *X-Ray Spectrometry*, 35:280-286, Chichester.)

Church of St Nicholas in Winkl, near Vienna, where a wall painting from the 13th century was discovered. Until its discovery in 2003 the painting was hidden under the lateral auxiliary roof of the church (left picture) and it can be accessed now only through a small hole in the wall (right picture). The portable XRF instrument positioned close to the wall painting is also shown.

(With slight changes taken from: Desnica, V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, *X-Ray Spectrometry*, 35:280-286, Chichester.)

ili olovno bijela – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) atenuirati primarno rentgensko zračenje prema, kao i fluorescentno zračenje iz Fe i Ca u podlozi. U tom slučaju, tamo gdje Fe signal može biti i slabiji od Fe signala iz pozadine, treba razmisliti o dodatnim rješenjima, kao npr. računati i uspoređivati omjere Fe/Ca u podlozi i boji, uzimati u obzir intenzitet Ca, kao i intenzitet fluorescentnoga zračenja drugih elemenata.

Pigmenti uporabljeni pri ovom zidnom slikarstvu identificirani su na terenu potpuno nedestruktivno i bez uzorkovanja. Konkretno, crveni oker identificiran je kao glavni pigment na raznim pozicijama slike. Ponegdje je crveni oker bio miješan s minijem i/ili olovno bijelom. Svi ti pigmenti tipični su za zidno slikarstvo srednjeg vijeka. Crno/smeđi izgled pojedinih istraženih područja, a za koje se smatra da su originalno bili crvene boje (npr. dio jabuke u Adamovoj ruci, objašnjen je djelomičnim crnjenjem uporabljenih pigmenata (sl. 2).⁶ Pod utjecajem svjetla minij (Pb_3O_4) može s vremenom prijeći u smeđe-crni PbO_2 . Nadalje, olovno bijela može reagirati sa vodikovim sulfidom (H_2S) iz zraka, kao i s bojilima koja sadržavaju

sumpor, te stvoriti olovni sulfid (PbS = smeđe-crni). Posljedično, područja s višim udjelom Pb trebala bi biti sklonija crnjenju od područja s manje olova. Vizualna usporedba istraženih područja s pripadajućim XRF spektrima potvrđuju ove pretpostavke, kao što je bilo u slučaju jabuke iz Adamove ruke, gdje su provedena mjerenja i na smeđe-crnim i na crvenim područjima (sl. 3).⁷ Navedeni su rezultati preuzeti iz Desnica, V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, *X-Ray Spectrometry*, 35:280-286, Chichester.

Drvena polikromija crkve sv. Marije u Trškom Vrhu

Glavni cilj prirodoslovno-znanstvenih istraživanja drvene polikromije kasnobarokne crkve sv. Marije Jeruzalemske u Trškom Vrhu bio je određivanje uporabljenih pigmenata.⁸ Drveni inventar uglavnom se sastoji od dvaju slojeva (originalni iz 18. stoljeća i kasniji iz 1903. g.), djelomično

⁷ Isto: 35:280-286

⁸ Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simburger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008.): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trški Vrh Church in Croatia, *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 1 (92):19-23, Goettingen.

⁶ Isto: 35:280-286



2 Dio zidne slike koja je bila predmet konzervatorsko-restauratorskih istraživanja, na kojemu se vidi jabuka u Adamovoj ruci. Pretpostavlja se da je jabuka izvorno bila crvene boje, no zbog visokog udjela olova u nekim djelovima, došlo je do djelomičnog crnjenja.

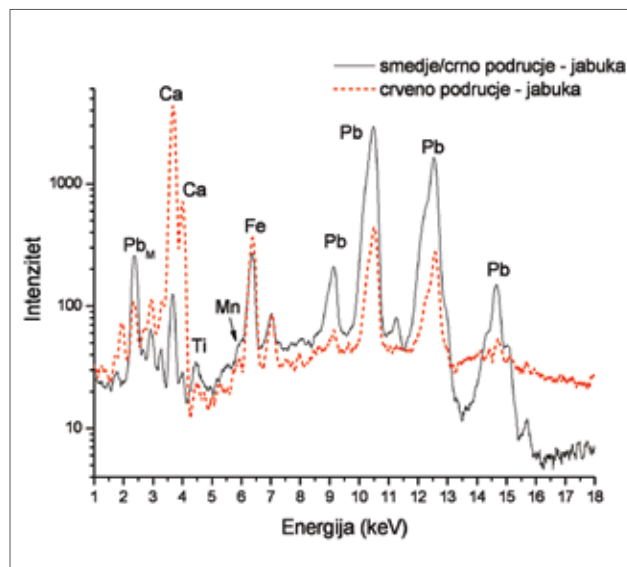
(Preuzeto iz: Desnica V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, X-Ray Spectrometry, 35:280-286, Chichester.)

Part of the wall painting that was the object of conservation-restoration research on which an apple in Adam's hand can be seen. It is assumed that the apple was originally red in colour but due to the high level of lead in some parts it partially blackened.

(Taken from: Desnica, V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW- controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, X-Ray Spectrometry, 35:280-286, Chichester.)

preslikano tijekom povremenih konzervatorsko-restauratorskih postupaka u prošlosti. Kako je ovdje riječ o vrijednom objektu kulturne baštine, najprije su provedena detaljna preliminarna nedestruktivna *in situ* istraživanja pigmenta uporabom prijenosnog XRF uređaja, a tek pri rijetkim neriješenim problemima pristupilo se ciljanom uzorkovanju i nastavilo s analizama uporabom druge laboratorijske opreme.

Analize pigmenta provedene su na više od 80 točaka drvene polikromije. Otkrivena su 2 glavna slikana sloja, donji, pripisan originalnom slikanju, i gornji, pripisan radu Miroslava Strobacha iz 1903. g., koji je obavio pozlaćivanje. Istraživanjem XRF metodom identificirani su praktički svi pigmenti polikromije – bijeli pigment: barijev sulfat (BaSO_4), cinkova bijela (ZnO), olovno bijela ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), kalcijev karbonat (CaCO_3) i/ili kalcijev sulfat ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); crveni pigmenti: cinober (HgS), crveni oker (željezni oksid $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); smeđa: umbra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2$). Primjenom ove metode većina pitanja vezana uz karakterizaciju pigmenta bilo je riješeno *in situ*. Jedino područje čiji rezultati nisu bili jednoznačni bilo je sivo-zelenkasta površina preslika. Zbog čestog



3 Spektri dobiveni na smeđe/crnim i crvenim područjima jabuke sa slike 2. Pigmenti su crveni oker, miješan s minijem i/ili olovno bijelom. Područja s većim udjelom Pb (iz minija i/ili olovno bijele) sklonija su crnjenju. Niže koncentracije Ca i Fe u crnom dijelu jabuke (djelomično potječu iz podloge, djelomično iz pigmenta) mogu se objasniti višom udjelom Pb u pigmentu uporabljenom za taj dio jabuke, koji mijenja informaciju iz donjih, dubljih slojeva. Mjerni parametri za napon cijevi, struju anode i vrijeme snimanja spektra iznosili su 30 kV, 0,6 mA i 100 s.

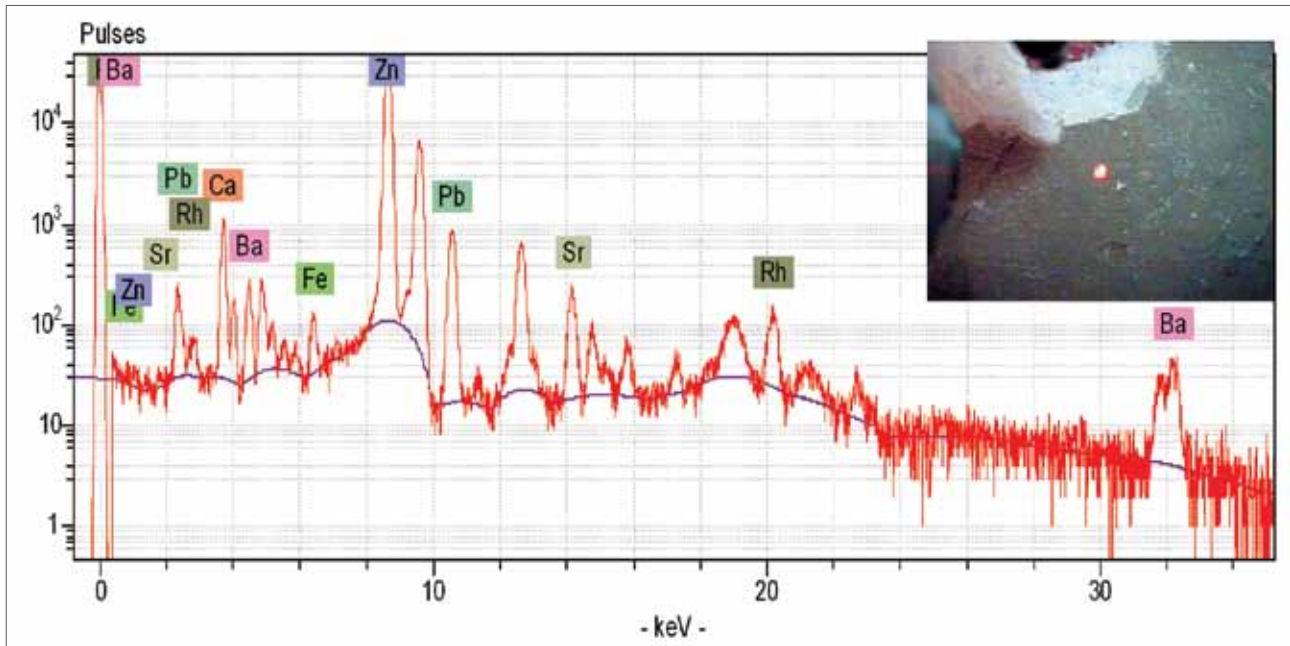
(Slika preuzeta, uz manje promjene, iz: Desnica V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, X-Ray Spectrometry, 35:280-286, Chichester.)

Spectra attained on the brown/black and red portions of the apple from picture 2. The pigments are ochre red, mixed with red lead and/or lead white. The areas with a higher Pb content (from the red lead and/or lead white) are more prone to blackening. Lower concentrations of Ca and Fe in the black part of the apple (in part originate from the ground and in part from the pigment) can be explained by the higher level of Pb in the pigment used for that part of the apple which alters the information from the lower, deeper layers. The measurement parameters for the tube current, anode power and spectrum acquisition time were 30 kV, 0.6 mA and 100 s, respectively.

(Picture taken, with slight changes from: Desnica, V., Schreiner M. (2006): A LabVIEW- controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, X-Ray Spectrometry, 35:280-286, Chichester.)

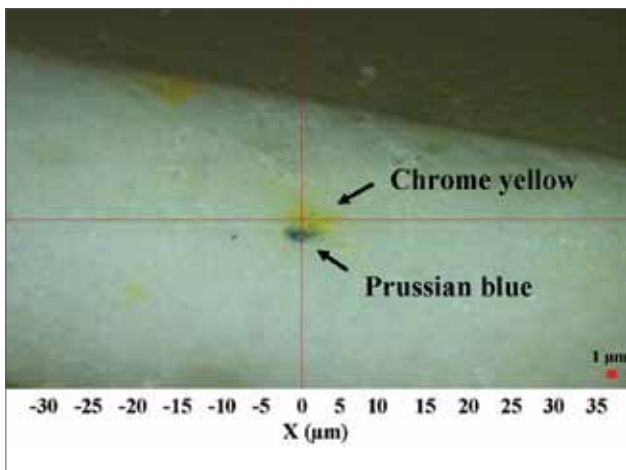
pojavljivanja slične sivo-zelene površine u tom vremenu, ova se boja trebala pažljivije proučiti kako bi se olakšalo datiranje sličnih nepoznatih artefakata. Jedna je hipoteza bila da je taj pigment, obilno upotrebljavan na najvećim površinama, sigurno neki jeftiniji i učestaliji materijal tog doba. XRF analiza identificirala je sljedeće elemente u problematičnom području: Ca, Fe, Zn, Ba, Pb i Sr. Međutim, time se nije uspio objasniti zelenkasti (možda kombinacija žute i plave) izgled površina, te je bilo potrebno uzeti nekoliko uzoraka i provesti daljnje *ex situ* analize koristeći se laboratorijskom instrumentacijom. Tipični XRF spektar tog područja prikazan je na slici 4.

Mjerenja mikropresjeka uzorka primjenom nuklearne mikroprobe (mikro-PIXE: protonima inducirana emisija rentgenskoga zračenja) Laboratorija za interakcije ionskih



4 Tipični XRF spektar zelenkastog područja. Umetnuta fotografija prikazuje područje mjerenja – crvena je točka laserom označena pozicija koja je ozračena rentgenskim snopom i ispitivana.

Typical XRF spectrum of the greenish area. The inserted photo shows the area of measurement – the red dot is the laser marked position which was irradiated by an x-ray beam and examined.



5 Zelenkasti ton površinskoga sloja rezultat je kromove zelene, mješavine prusko plave i kromove žute. Plava i žuta zrnca (veličine 2-5 μm) navedenih pigmenata jasno su vidljiva na mikroskopskoj slici. Osnovna jedinica mjerne skale (donji desni kut, crveno) iznosi 1 μm. (Preuzeto iz: Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simbuerger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia, Applied Physics A - Materials Science and Processing, 1 (92):19-23, Goettingen.)

The greenish shade of the top layer is the result of chrome green, a mixture of Prussian blue and chrome yellow. The blue and yellow grains (size: 2-5 μm) of the mentioned pigments are clearly visible on the microscope shot. The basic unit of the measurement scale (lower right corner, red) is 1 μm. (Taken from: V. Desnica, K. Škarić, D. Jembrih-Simbuerger, S. Fazinić, M. Jakšić, D. Mudronja, M. Paviličić, I. Peranić, M. Schreiner, (2008): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia, Applied Physics A - Materials Science and Processing, 1(92):19-23, Goettingen)

snopova na Institutu Ruđera Boškovića rezultirala su preciznim i jasnim određivanjem elementnog sastava za svaki sloj, osim za problematični, zelenkasti sloj.⁹ Tamo, iznova, nisu bile pronađene nikakve komponente zelene (ili plave i žute). Mikro-Ramanova spektroskopija, provedena na Institutu za znanost i tehnologiju u umjetnosti na Akademiji likovnih umjetnosti u Beču, konačno je utvrdila da je izvor zelenkastog tona površinskoga sloja kromova zelena, a ona je mješavina dvaju važnih pigmenata: prusko plave i kromo-

ve žute.¹⁰ Plava i žuta zrnca spomenutih pigmenata jasno su vidljiva na slici 5.¹¹ Prusko plava ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) sintetski je proizveden željezni željezo-cijanid, otkriven 1704. godine koji se nije mogao jednoznačno utvrditi primjenom spomenute rentgenske metode¹². Karakteristične vrpce pigmenta jasno su vidljive na slici 6a, s najjačim vrhom na 2 157 cm.¹³ Drugi identificirani pigment jest kromova žuta, olovni

9 Jakšić, M., Radović, I.B., Bogovac, M., Desnica, V., Fazinić, S., Karlušić, M., Medunić, Z., Muto, H., Pastuović, Ž., Siketić, Z., Skukan, N., Tadić, T. (2007): New capabilities of the Zagreb ion microbeam system, *Nuclear Instruments and Methods B*, 261:541-545, London, Oxford.

10 Desnica, V., Furic, K., Hochleitner, B., Mantler, M. (2003): A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques, *Spectrochimica Acta Part B*, 58:681-687, London, Oxford.

11 Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simbuerger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008): nav. dj. 1 (92):19-23

12 Feller, R.L., Roy, A., FitzHugh, E.W., Berrie B. (2007): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1-4, Washington, Oxford.

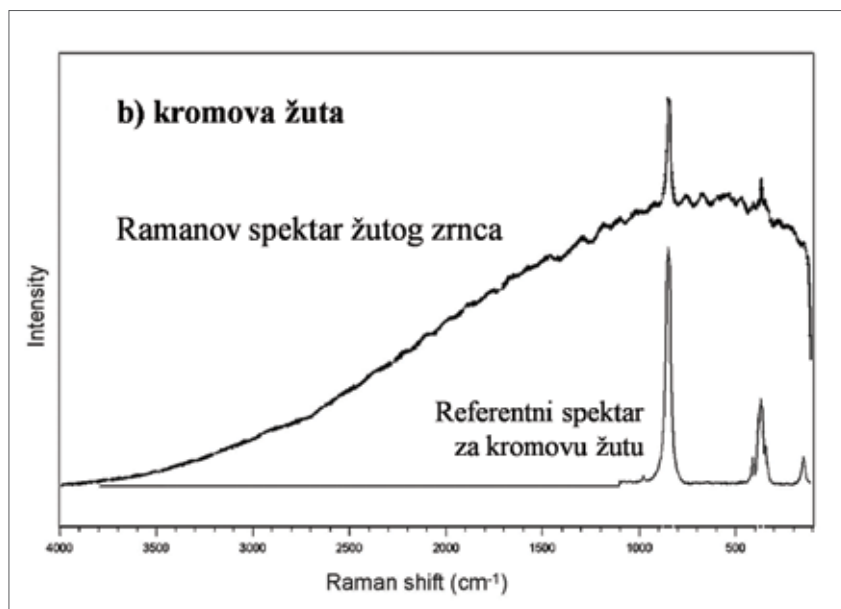
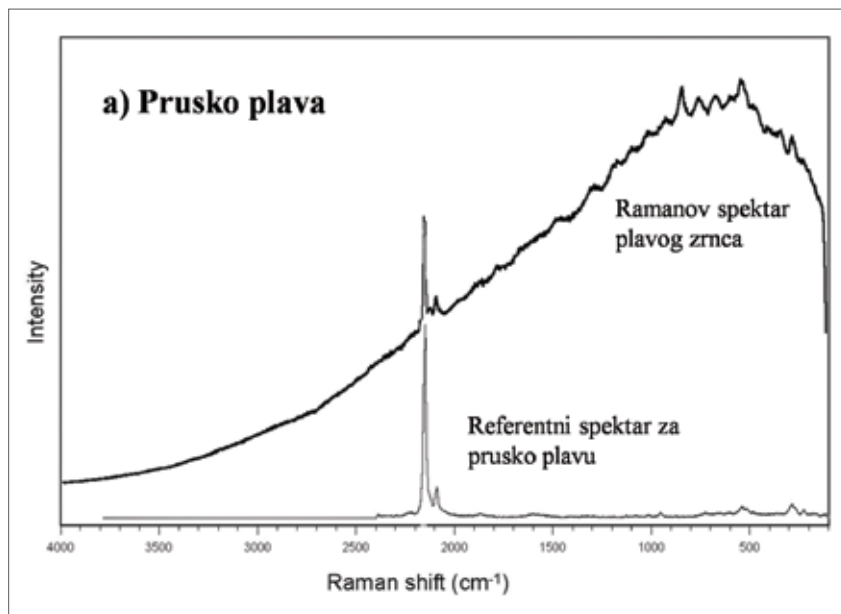
13 Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simbuerger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008): nav. dj. 1 (92):19-23.

6 Ramanov spektar snimljen na (a) plavom i (b) žutom zrnцу, što odgovara prusko plavoj i kromovoj žutoj. Iako je šum zbog fluorescencije veziva bio velik, karakteristični Ramanov signal bez problema je pridružen odgovarajućim pigmentima. Uz eksperimentalni spektar, na slikama su prikazani i referentni spektri za pojedine pigmente.

(Uz manje promjene, preuzeto iz: Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simburger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia, Applied Physics A - Materials Science and Processing, 1 (92):19-23, Goettingen.)

Shot of the Raman spectrum taken on a (a) blue and (b) yellow grain which corresponds to Prussian blue and Chrome yellow. Although the noise, due to the fluorescence of the binder, was quite high, the characteristic Raman signal was attributed to the corresponding pigments without any problem. Along with the experimental spectrum the pictures also show the reference spectra for specific pigments.

(With slight changes taken from: V. Desnica, K. Škarić, D. Jembrih-Simburger, S. Fazinić, M. Jakšić, D. Mudronja, M. Paviličić, I. Peranić, M. Schreiner, (2008): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia, Applied Physics A - Materials Science and Processing, 1(92):19-23, Goettingen.)



sulfat/olovni kromat, otkriven 1809. godine.¹⁴ Vibracijske vrpce koje karakteriziraju kromovu žutu s najjačim vrhom na 840 cm^{-1} , prikazane su na slici 6 b.¹⁵

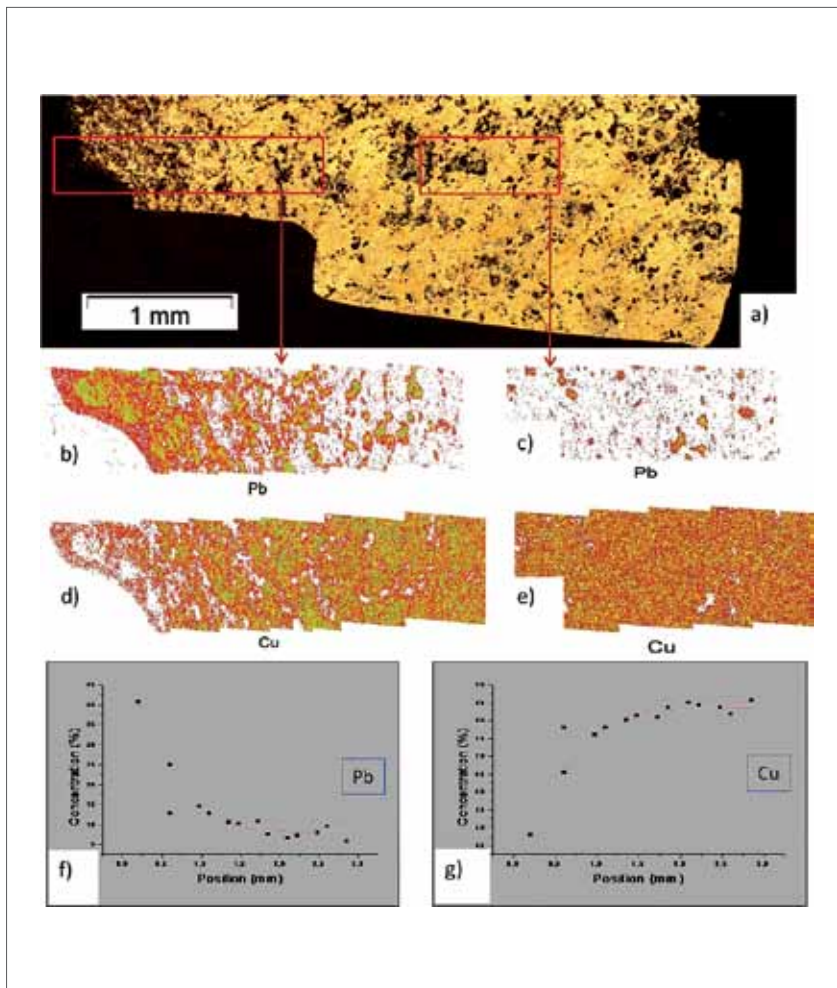
Iako je Cr inače prilično jednostavno utvrditi s pomoću XRF i PIXE metoda, u ovom slučaju krom nije bio jasno detektiran, a razlozi mogu biti trojaki. Prvo, dotični je sloj sadržavao znatne količine barija, vjerojatno iz barijeva sulfata (BaSO_4). Iako karakteristične linije za Ba i Cr ne koincidiraju u potpunosti, jake detektirane L-linije barija mogu interferirati s Cr K-linijama, i eventualno ih čak u potpunosti

prekriti ako je udio kroma u sloju izrazito nizak. Drugo, Cr K-linije imaju energiju 5.414 keV , a apsorpcijski rub za Ba L-linije leži na 5.247 keV . To znači da će energija iz Cr biti djelomično apsorbirana i od atoma Ba, čime će mali udio Cr u fluorescentnome spektru biti dodatno umanjen zbog udjela Ba u uzorku. I konačno, naknadnim detaljnim i ciljanim optičkim mikroskopiranjem otkriveno je da se radilo o jako malom broju zrnaca (veličine $2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$) kromove žute prisutnih u uzorku, što pojašnjava zašto nije bio jasno detektiran Cr signal pri provedbi rentgenske spektroskopije preko većeg dijela uzorka (nekoliko četvornih milimetara).¹⁶

¹⁴ Jakšić, M., Radović, I.B., Bogovac, M., Desnica, V., Fazinić, S., Karlušić, M., Medunić, Z., Muto, H., Pastuović, Ž., Siketić, Z., Skukan, N., Tadić, T. (2007): nav. dj., 261:541-545.

¹⁵ Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simburger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Paviličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008): nav. dj., 1 (92):19-23.

¹⁶ Isto: 1 (92):19-23.



7 a) Optička mikrofotografija poprečnoga presjeka brončanog uzorka s glave skulpture – površina koja je bila u dodiru s morem s lijeve je strane; b) 2D PIXE mapa olova na površini brončane legure; c) 2D PIXE mapa bakra na površini brončane legure; d) 2D PIXE mapa olova unutar brončane legure; e) 2D PIXE mapa bakra unutar brončane legure; profili dubinskih koncentracija uzduž poprečnoga presjeka za f) olovo i g) bakar. Profili su snimljeni na uzorku koji je bio u dodiru s morem. Površina ukupnog područja 173 x 128 mm (300 x 300 DPI).

(Uz manje promjene, preuzeto iz: Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010): Croatian Appoxiomenos alloy composition and lead provenance study, *Journal of archaeological science*, (7):1396-1402, London, Oxford, Toronto.)

a) Optical micro photograph of the transversal cross-section of the bronze sample from the head of the sculpture – the surface that was in contact with the sea is on the left; b) 2D PIXE map of the lead on the surface of the bronze alloy; c) 2D PIXE map of the copper on the surface of the bronze alloy; d) 2D PIXE map of the lead inside the bronze alloy; e) 2D PIXE map of the copper inside the bronze alloy; Profiles of the depth resolved concentrations along the transversal cross-section for f) lead and g) copper. The profiles were shot on the sample that was in contact with the sea. The surface of the overall area is 173 x 128 mm (300 x 300 DPI).

(With slight changes taken from: Mudronja, d., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010) Croatian Appoxiomenos alloy composition and lead provenance study, *Journal of Archaeological Science*, (7):1396-1402, London, Oxford, Toronto.)

Određivanje sastava bronce Hrvatskog Apoksiomena

Primjer gdje je XRF pokazao i svoje nedostatke bila su istraživanja provedena na Hrvatskom Apoksiomenu, antičkoj brončanoj skulpturi, izronjenoj u sjevernom Jadranu 1999. godine.¹⁷ Kako bi se odredilo mjesto i vrijeme njenog nastanka, primjenjivane su razne znanstvene metode. Za određivanje sastava metalne legure uporabljene su dvije rentgenske spektroskopske metode – XRF i PIXE. Razina koncentracije olova može se iskoristiti za razaznavanje tehnologije lijevanja, dakle pomaže razlikovati rimsko od grčkog podrijetla skulpture.

Prijenosni XRF uređaj Hrvatskoga restauratorskog zavoda uporabljen je za elementne analize na samoj skulpturi, no, kako je pri XRF-u riječ o površinskoj metodi (ovisno o matrici, dubina prodiranja rentgenskih zraka iznosi nekoliko desetaka mikrona), mjerenja na različitim mjernim točkama pokazala su znatne varijacije u sastavu legure. Koncentracija bakra varirala je u rasponu od 40 do 85%,

olova od 5 do 40%, dok je kositar bio u rasponu od 9 do 15%. Velike razlike u koncentraciji elemenata na pozicijama koje su razdvojene tek nekoliko centimetara upozoravaju da se takva mjerenja ne mogu provoditi za određivanje sastava originalnog metala. Stoga su u ovom slučaju obavljene daljnje analize na uzorcima mikropresjeka (sl. 7 a)¹⁸ protonskom mikroprobom Instituta Ruđera Boškovića.¹⁹ Skeniranje mikropresjeka nuklearnom mikroprobom rezultiralo je dvodimenzionalnim mapama intenziteta signala olova i bakra (što je proporcionalno njihovoj koncentraciji) u područjima blizu površine i duboko u uzorku (sl. 7 b-e).²⁰ Učinak elektrokemijskoga propadanja bronce izložene morskoj vodi ovdje je jasno uočljiv i tek područja dublje unutar uzorka mogu se iskoristiti kao reprezentativni uzorak za određivanje sastava originalne bronce. Naime, iz profila dubinskih koncentracija uzduž uzorka za

17 Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010): Croatian Appoxiomenos alloy composition and lead provenance study, *Journal of archaeological science*, 37 (7):1396-1402, London, Oxford, Toronto.

18 Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010): nav. dj. 37 (7):1396-1402.

19 Jakšić, M., Radović, I.B., Bogovac, M., Desnica, V., Fazinić, S., Karlušić, M., Medunić, Z., Muto, H., Pastuović, Ž., Siketić, Z., Skukan, N., Tadić, T. (2007): nav. dj., 261:541-545.

20 Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010): nav.dj. 37 (7):1396-1402.

olovo i bakar vidljivo je da su elektrokemijske promjene u relativnoj koncentraciji Pb i Cu najuočljivije unutar prvih 0,6 mm od površine koja je u kontaktu s morskom vodom, te se informacije iz tog područja ne mogu smatrati pouzdanima (sl. 7f-g),²¹. Uzimajući to u obzir, iz PIXE mjerenja u dubljim područjima zaključeno je kako prosječna procijenjena koncentracija olova unutar materijala varira između 8 i 13%, bakra između 76 i 85% i kositra između 8 i 10%.

Što se tiče elemenata u tragovima, i XRF i PIXE dokazali su prisutnost željeza i nikla, gdje je masena koncentracija željeza između 0,14 i 0,3%. Prema nekim izvorima, udio željeza može se iskoristiti kao tehnološki indikator procesa taljenja rude, pri čemu su količine od oko 0,05 postotka mase tipične za rane procese koji su se odigravali u lošoj redukcijskoj atmosferi, dok je udio viši od oko 0,3% indikacija za kasnije, efikasnije procese taljenja²².

Iz elementne analize na Apoksiomenu može se zaključiti kako nije vjerojatno da metal skulpture potječe iz Grčke. Visoki udio olova u slitini bronce jasna je indikacija da je Hrvatski Apoksiomen rimskog podrijetla. Navedeni rezultati preuzeti su iz: Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010): Croatian Apoksiomenos alloy composition and lead provenance study, *Journal of archaeological science*, 37 (7):1396-1402, London, Oxford, Toronto.

ZAKLJUČAK

Metoda analize rentgenskom fluorescencijom (XRF) dokazala se kao jedna od najpogodnijih nedestruktivnih tehnika za elementnu analizu materijala. U svojoj prijenosnoj inačici metoda je i neinvazivna jer zaobilazi potrebe uzorkovanja te kao takva omogućuje očuvanje kulturne baštine na najvišoj razini. Prijenosni XRF uređaji omogućuju *in situ* analizu objekata bez obzira na njihovu veličinu, oblik ili mjesto na kojem se nalaze ili su izloženi (npr. galerija ili muzej) i mogu se primjenjivati u praktički svim situacijama. XRF metoda u pravilu može detektirati elemente od ca. natrija (atomski broj $Z = 12$) do urana ($Z = 92$), te je stoga primjerena samo za analizu anorganskih materijala. U ovom je radu navedeno nekoliko primjera gdje je ova tehnika pokazala svoje prednosti, ali i poneki nedostatak.

21 Isto: 37 (7):1396-1402.

22 Ingo, G.M., De Caro, T., Riccucci, C., Angelini, E., Grassini, S., Balbi, S., Bernardini, P., Salvi, D., Bousseimi, L., Çilingiroğlu, A., Gener, M., Gouda, V.K., Al Jarrah, O., Khosroff, S., Mahdjoub, Z., Al Saad, Z., El-Saddik, W., Vassiliou, P. (2006.): Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin, *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 83:513-520, Goettingen.

Craddock, P.T. (1976): The composition of copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations. 1. The Greeks before the Archaic period, *Journal of Archaeological Science*, 3:93-113, London, Oxford, Toronto.

Craddock, P.T. (1977): The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations. 2. The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks, *Journal of Archaeological Science*, 4:103-123, London, Oxford, Toronto.

ZAHVALA

Posebna zahvala ide kolegama i suradnicima bez kojih rad na ovim konkretnim primjerima ne bi bio tako uspješan – za rad na drvenoj polikromiji u Trškom vrhu: K. Skarić, D. Mudronja, M. Pavličić, I. Peranić (HRZ), S. Fazinić, M. Jakšić (IRB), D. Jembrih-Simbuerger, M. Schreiner (Akademija likovnih umjetnosti u Beču); – za rad na istraživanju Hrvatskog Apoksiomena: D. Mudronja (HRZ), M. Jakšić, S. Fazinić, I. Božičević (IRB), J. Woodhead (Australija), Z. Stos-Gale (UK).

Literatura

- Cesareo, R. (2003.): Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua, *Nuclear Instruments and Methods B*, 211:133-137, London, Oxford
- Sugihara, K., Tamura, K., Satoh, M., Hayakawa, Y., Hirao, Y., Miura, S., Yotsutsuji, H., Tokugawa, Y. (2001.): Analysis of the Pigments Used in the Scroll Paintings of the Tale of Genji, National Treasure, by Portable X-ray Fluorescence Spectrometer, *Advances in X-Ray Analysis*, 44:432-441, Denver
- Ferrero, J.L., Roldan, C., Ardid, M., Navarro E. (1999): X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries, *Nuclear Instruments and Methods A*, 422:868-873, London Oxford
- Ferrero, J.L., Roldan, C., Juanes, D., Morera, C., Rollano, E. (2001.): EDXRF Analysis of Pigments of Works of Art from the Spain's Cultural Heritage, *Advances in X-Ray Analysis*, 44:425-430, Denver
- Vittiglio, G., Bichlmeier, S., Klinger, P., Heckel, J., Fuzhong, W., Vincze, L., Janssens, K., Engström, P., Rindby, A., Dietrich, K., Jembrih-Simbürger, D., Schreiner, M., Denis, D., Lakdar, A., Lamotte, A. (2004.): A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials, *Nuclear Instruments and Methods B*, 213:693-698, London, Oxford
- Cheng, L., Ding, X., Liu, Z., Pan, Q., Chu, X. (2007.): Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (8):817-823, London, Oxford
- Paternoster, G., Rinzivillo, R., Nunziata, F., Castellucci, E.M., Lofrumento, C., Zoppi, A., Felici, A.C., Fronterotta, G., Nicolais, C., Piacentini, M., Sciuti, S., Vendittelli M. (2005.): Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses, *Journal of Cultural Heritage*, 6 (1): 21-28, London, Oxford
- Desnica, V., Schreiner M. (2006.): A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, *X-Ray Spectrometry*, 35:280-286, Chichester
- Szőkefalvi-Nagy, Z., Demeter, I., Kocdonya, A., Kovacs, I.

- (2004.): Non-destructive XRF analysis of paintings, *Nuclear Instruments and Methods B*, 226:53-59, London Oxford
- Moioli, P. Seccaroni, C. (2000.): Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer, *X-Ray Spectrometry*, 29:48-52, Chichester
- Karydas, A.K., Kotzamani, D., Bernard, R., Barrandon, J.N., Zarkadas, Ch. (2004.): A compositional study of a museum jewellery collection (7th–1st BC) by means of a portable XRF spectrometer, *Nuclear Instruments and Methods B*, 226:15-28, London, Oxford
- Cesareo, R., Castellano, A., Buccolieri, G., Marabelli, M. (1999.): A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments, *Nuclear Instruments and Methods B*, 155:326-330, London, Oxford
- Desnica, V., Škarić, K., Jembrih-Simbuerger, D., Fazinić, S., Jakšić, M., Mudronja, D., Pavličić, M., Peranić, I., Schreiner, M. (2008.): Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia, *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 1 (92):19-23, Goettingen
- Jakšić, M., Radović, I.B., Bogovac, M., Desnica, V., Fazinić, S., Karlušić, M., Medunić, Z., Muto, H., Pastuović, Ž., Siketić, Z., Skukan, N., Tadić, T. (2007): New capabilities of the Zagreb ion microbeam system, *Nuclear Instruments and Methods B*, 261:541-545, London, Oxford
- Desnica, V., Furic, K., Hochleitner, B., Mantler, M. (2003.): A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques, *Spectrochimica Acta Part B*, 58:681-687, London, Oxford
- Feller, R.L., Roy, A., FitzHugh, E.W., Berrie B. (2007.): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1-4, Washington, Oxford
- Mudronja, D., Jakšić, M., Fazinić, S., Božičević, I., Desnica, V., Woodhead, J., Stos-Gale, Z. (2010.): Croatian Apoxiomenos alloy composition and lead provenance study, *Journal of archaeological science*, 37 (7):1396-1402, London, Oxford, Toronto
- Ingo, G.M., De Caro, T., Riccucci, C., Angelini, E., Grassini, S., Balbi, S., Bernardini, P., Salvi, D., Bousselemi, L., Çilingiroğlu, A., Gener, M., Gouda, V.K., Al Jarrah, O., Khosroff, S., Mahdjoub, Z., Al Saad, Z., El-Saddik, W., Vassiliou, P. (2006.): Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin, *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 83:513-520, Goettingen
- Craddock, P.T. (1976.): The composition of copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations. 1. The Greeks before the Archaic period, *Journal of Archaeological Science*, 3:93-113, London, Oxford, Toronto
- Craddock, P.T. (1977.): The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations. 2. The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks, *Journal of Archaeological Science*, 4:103-123, London, Oxford, Toronto

Summary

MOBILE DEVICE FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS (XRF) AS A UNIQUE INSTRUMENT FOR IN SITU ELEMENTAL CHARACTERIZATION OF CULTURAL HERITAGE GOODS

This paper deals with the advantages of using the portable device for X-ray fluorescence analysis – XRF, as the first step in the *in situ* characterization of materials on cultural heritage objects. XRF is a method based on stimulating atoms of the examined sample by X-rays resulting in the emission of fluorescence radiation from the material characteristic for the element composition. This information gives us both a qualitative as well as quantitative indication of the elemental composition of the sample.

XRF is a non-destructive, universal and relatively simple analytical method for the multi-elemental analysis of artefacts and as such is generally perceived as one of the most basic physical research methods in the conservation-restoration field. In its portable form, used in this work, this technique was also non-invasive and only

those problems that were not solved by this method in the field were analyzed additionally with the use of specialized laboratory equipment. Therefore, the XRF results from the field also serve as valuable guidelines for the further systematic and targeted taking of samples reducing thus the need for sample taking to a minimum. This feature is of special importance when dealing with the investigation of valuable and unique objects, which is almost a rule in this field. The advantages, merits and benefits of this method have been demonstrated on a number of examples from practice on which the author of this paper worked and which include the field investigation of the pigments of wooden polychromy in the Church of St. Mary of Jerusalem in Trški Vrh and determining the composition of the alloy of the sculpture of the Croatian Apoxiomen.