

ANALIZA KOVINSKIH PREDMETOV S PROTONSKO VZBUJENIMI RENTGENSKIMI ŽARKI

ŽIGA ŠMIT

Inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana

Uvod

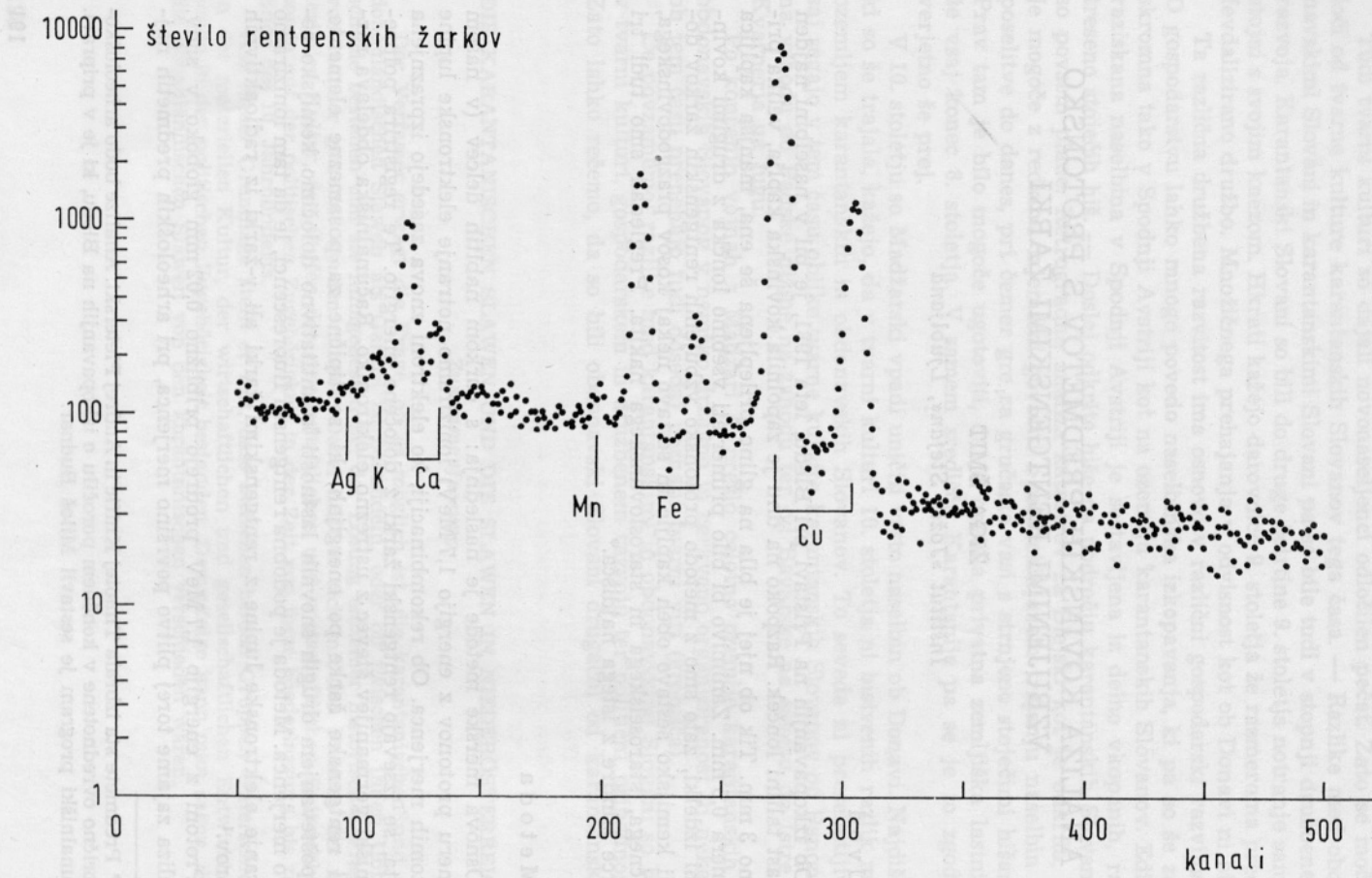
Ob izkopavanjih na Pristavi pri Bledu, leta 1981, je bil v naselbini najden glinast talilni lonček. Razpoko na dnu je zapolnila kovinska kaplja, velika približno 3 mm. Tik ob njej je bila na glino prilepljena še ena, manjša kapljica premera 0,5 mm. Zanimivo bi bilo primerjati vsebino lončka z drugimi kovinskimi izdelki, zato smo z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov določili kemijsko sestavo obeh kapljic in sestavo nekaj kosov prazgodovinskega, antičnega, staroselskega in staroslovanskega nakita. Pregledali smo tudi tri vzorce žlindre z istega najdišča.*

Metoda

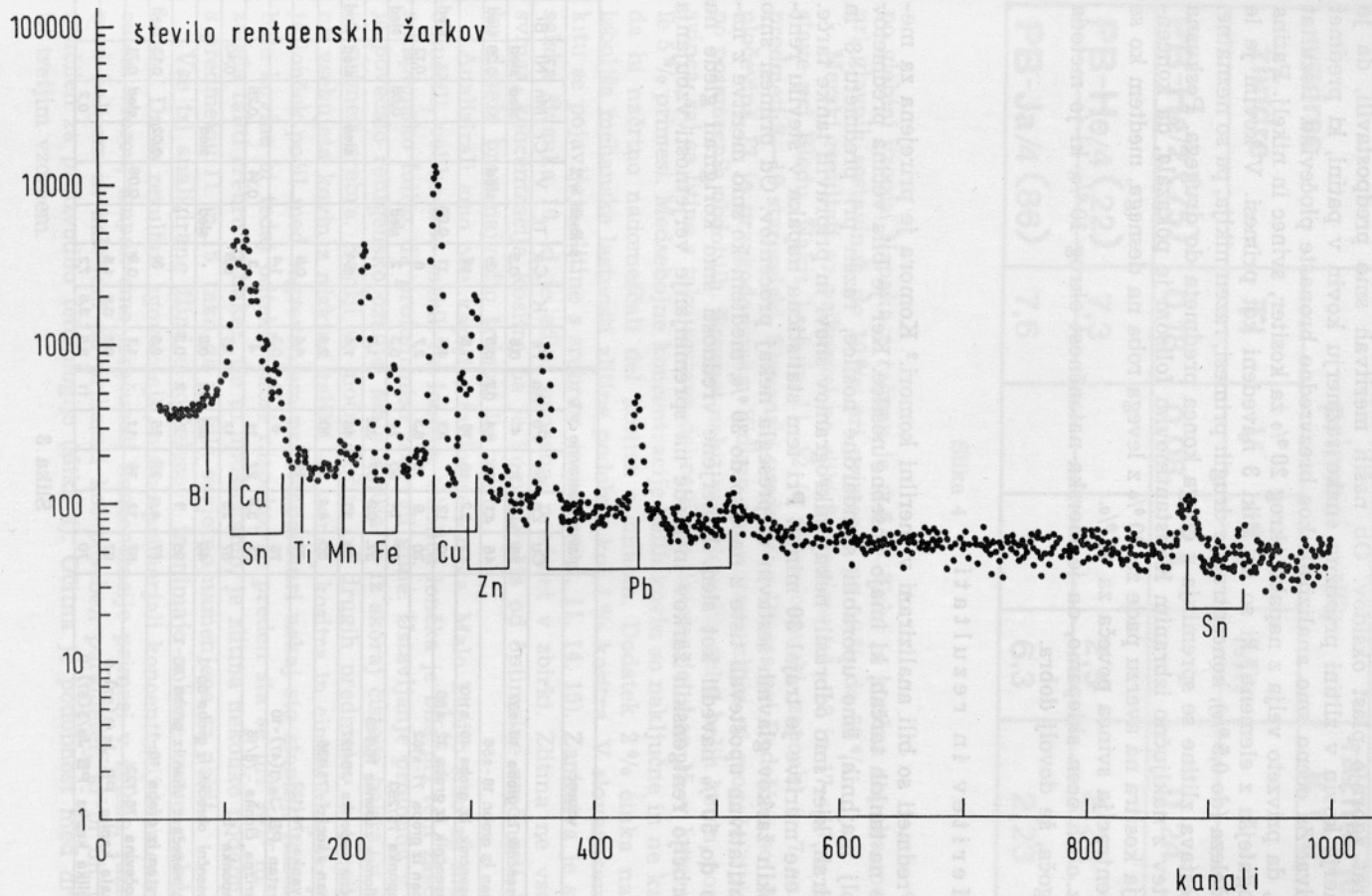
Osnova merske metode je naslednja: s curkom nabitih delcev (v našem primeru protonov z energijo 1,7 MeV) ioniziramo notranje elektronske lupine v atomih merjenca. Ob rekombinaciji, ko elektroni znova zasedejo izpraznjena mesta, se izsevajo rentgenski žarki z določeno energijo. Te registrira polprevodniški germanijev števec z ustrezno elektroniko. Računalniška obdelava razvrsti rentgenske žarke po energijah, ki so tipične za posamezne elemente. Z upoštevanjem drugih snovnih lastnosti kvantitativno določimo kemijsko sestavo merjenca. Metoda je podobna rentgenski fluorescenci, le da tam ioniziramo notranje elektronske lupine z rentgenskimi žarki ali γ -žarki iz radioaktivnih izvorov.¹

Protoni z energijo 1,7 MeV prodrejo približno 0,02 mm globoko v snov. Analiza zajame torej plitvo površino merjenca, pri arheoloških predmetih naj-

* Predmete sta izbrala Timotej Knific in Andrej Pleterski. Analize bodo arheološko-historično ovrednotene v končnem poročilu o izkopavanjih na Bledu, ki je v pripravi. Računalniški program je sestavil Miloš Budnar.



Slika 1: Rentgenski spekter zaponke — 75/253 (vzorec 6)



Slika 2: Rentgenski spekter velike kapljice s talilnega lončka — PB-Ja/3(67)-9 (vzorec 19)

večkrat zgornjo plast oksidov. Ob naših meritvah smo predpostavili, da je razmerje kovin v zlitini približno enako razmerju kovin v patini, ki predmet pokriva. Za oceno smo analizirali kos brezvredne bronaste pločevine. Rezultat kaže, da privzeto velja z napako okrog 20 % za kositer, svinec in nikelj. Patina je bogatejša z elementi, ki so na sliki 3 navedeni kot primesi. V kovini je le sled železa (do 0,5 %), koncentracije drugih primesi, razen niklja, pa so neznatne.

Sestava zlitine se spreminja z enega konca predmeta do drugega. Poskusna meritev z naključno izbranim Konstantinovim folisom je pokazala, da koncentracija kositra na averzu pade za 20 % z levega roba na desnega, medtem ko se koncentracija svinca poveča za 45 %.

Iz obeh ocen sklepamo, da je merska natančnost okrog 10 %, ki jo metoda omogoča, še dovolj dobra.

Meritev in rezultati

Predmeti so bili analizirani v merilni komori.² Komora je prirejena za meritve na tankih tarčah, ki imajo posebne nosilce. Ker je bila večina predmetov dovolj majhnih, smo uporabili standardne nosilce, razen pri predmetu 8 in žlindrah, kjer smo odbrusili nekaj mikrogramov snovi in pripravili tanke tarče. Čas ene meritve je trajal 30 minut. Pri tem statistična napaka v številu rentgenskih žarkov glavnih sestavin ni presegla nekaj procentov. Od primesi smo kvantitativno upoštevali tiste z napako do 30 %, medtem ko smo meritve z napako do 50 % navedli kot sled. Izmerjene vrednosti smo korigirali glede na absorbcijo rentgenskih žarkov in glede na spreminjanje verjetnosti vzbujanja

št.	vzorec	glavne sestavine v %					primesi v %									
		Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Fe	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Bi	
1	obsenčnik iz groba 14-s37	25	sled	70	4		0,8		0,5				sled	sled		
2	uhan iz grobn 18-s56	45	4,1	39	8,4	0,7	0,8	2		sled				0,29	sled	
3	obsenčnik iz groba 49-s110	47	3,2	19	10		1,8	19								
4	obsenčnik iz groba 32-s88	30	12		43		4,4	11	0,09						sled	
5	uhan iz groba 71-s162	70	9	6	6,3		2,7	6						0,13		
6	zaponka 75/253	27	1,4	50	14		5,3	2	sled			0,66		sled		
7	odlomek zaponke 76/148	37	0,9	57	3,2		1,8									
8	ločna zaponka - 75/127	70	13		16		1,4	0,4			sled		sled	sled		
9	uhan s kocko - 75/136	30	4,4	52	10		2,4									
10	šivanka - 76/122	79		15			4,4	0,6								
11	prstan - PB -Ja/3(47) -10	75			8	16	0,3	1,4								
12	verižna členka - 78/16	51	3,8	27	11		4	3		0,14		0,25				
13	zaponka - b	57	23		17		1,6	0,8						0,40		
14	obsenčni obroček iz groba 30-3	46			0,8	52	0,8		sled		sled					
15	polmesečast uhan iz groba 30-1	95	1		2	2	0,3									
16	prstan iz groba 16-1	27	4,8	37	25		2,8	3			0,02		0,13	sled		
17	pločevina - 76/122	67	12	16	1,1		1,7	0,9		0,08		sled	0,71			
18	mala kaplja - PB -Ja/3(67) -9	97					0,5	0,6	1,5							
19	velika kaplja - PB -Ja/3(67) -9	70				11	8,5	2,6	7,2				0,2			

Slika 3

vzorec žindre	primesi v Fe				razmerje K Ca
	Ti	V	Cr	Mn	
PB-He/2 (75)	0,18	0,08	1,1		0,24
PB-He/4 (22)	7,3			2,5	2,23
PB-Ja/4 (86)	7,6			6,3	2,23

Slika 4

po globini vzorca. Napaka v računu je $\pm 5\%$. Tako je končna napaka meritve pri glavnih sestavinah do 10% , pri primeseh pa 10% do 30% .

Merski rezultati so prikazani na sliki 3. Predmeti 1—12 in 17—19 so s Pristave pri Bledu. Nakit 1—5 in 11, 12 je staroslovanski, zaponki 6, 7 antični, predmeti 8—10 staroselski. Slovanski predmeti z Dlesca pri Bodeščah so 13—16, pločevina 17 je prazgodovinska. Vidimo, da sestave zlitin ni mogoče tipizirati po posameznih obdobjih. Bronast nakit vsebuje velik delež belih kovin, posebno svinca, saj se litine s tako sestavo dobro lijejo. Izjema je uhan 15, v katerem je le 5% primesi. Medsebojne koncentracije belih kovin so naključne in ne kažejo, da bi načrtno nadomeščali del kositra s cinkom. Dodatek 2% cinka namreč izboljša mehanske lastnosti zlitine podobno kot 1% kositra. V slovanskem nakitu se pojavljajo zlitine s srebrom (predmeti 2, 11, 14, 15). Zanimiva je staroselska šivanka 10, ki je edini uporabni predmet v zbirki. Zlitina ne vsebuje svinca, koncentracija kositra pa je komaj večja od optimalne vrednosti 12% , ko doseže bron največjo trdnost in trdoto.

Analizirali smo obe kaplji s talilnega lončka. Malo kapljo smo za meritev odluščili, veliko smo merili na lončku. Okolica lončka je bila pri tem zaščitena s kaptonsko folijo, da protoni niso zadevali gline. Ustavljanje protonov v foliji je povečalo rentgensko ozadje. Mala kaplja je iz skoraj čistega bakra, v veliki so primesi srebra. Kaplji se močno ločita od drugih predmetov v tabeli, ker ne vsebujeta kovin z nizkimi tališči — svinca, kositra in cinka. Mogoče je, da je lonček počil med segrevanjem pri temperaturi nekaj sto stopinj. Raztaljene bele kovine bi tedaj odtekle skozi razpoko, še preden sta se pri 961° in 1083° začela taliti srebro in baker. Če to upoštevamo, je zlitina nekoliko podobna oni s predmetov 11 in 15, tako da je bila verjetno namenjena za nakit.

Vse tri analizirane žindre so železove in nimajo nobene zveze z obdelavo bakra. Da so rezultati zgovornejši, nismo primerjali koncentracij elementov po celem vzorcu, ampak smo izračunali koncentracije primesi v železu, razmerje med kalijem in kalcijem pa prikazali kot poseben parameter, ki bi bil lahko značilen za proizvodno tehnologijo (slika 4). Očitna je podobnost med drugim in tretjim vzorcem.

¹ V. Valković, Detekcija karakterističnih X-zraka kao analitička metoda u arheologiji, priloga k R. Košćević, *Antičke*

fibule s područja Siska, Zagreb 1980.

² M. Budnar et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 179 (1981) 249.

PROTON INDUCED X-RAY ANALYSIS OF SOME ARCHAEOLOGICAL METAL OBJECTS

Summary

Some samples of early Slavic and late antic adornments from Pristava (Bled) and Dlesc were analysed using the proton induced X-ray emission method. The data show interesting view of the technology and the materials used, although systematic conclusions are limited by the small number of the objects. Further, trace elements in some pieces of iron slag were determined.