

Chemická a strukturní analýza prehistorického kovu

Tomáš Mužík, Antonín Kříž

Západočeská Univerzita – Nové technologické centrum, Univerzitní 8, 306 14, Plzeň

Úvodem

Od našeho kolegy – detektoristy (hledáče pokladů) jsme obdrželi k posouzení dva drobné, asi 30g kousky „podivných kamenů“ ve formě hrudek s přáním zjistit co nejvíce informací o jejich původu, složení a historii. Neměli jsme žádné další informace, jisté bylo pouze to, že materiál nepochází ze současnosti. Zadavatel chtěl vědět zejména z čeho a jak materiál vznikl a vyslovil domněnku, že se jedná o meteorit.

Rozhodli jsme se z hrudek odštipnout několik drobných kousků a ty použít pro stanovení chemického složení, struktury a fází. Po jejich odštipnutí bylo zřejmé, že materiál má charakter kovu a že jsou si dosti podobné. Vzorek označený jako č. 7 byl na povrchu hladký, stříbrolesklý. Na ploše byly patrné kanálky a větší dutiny. Jedna strana byla pokryta výrazně pórovitou „struskou“. Vzorek č. 8. byl na povrchu pokryt šedohnědým povlakem. „Lomová“ plocha byla matnější a obsahovala řadu drobných pórů.

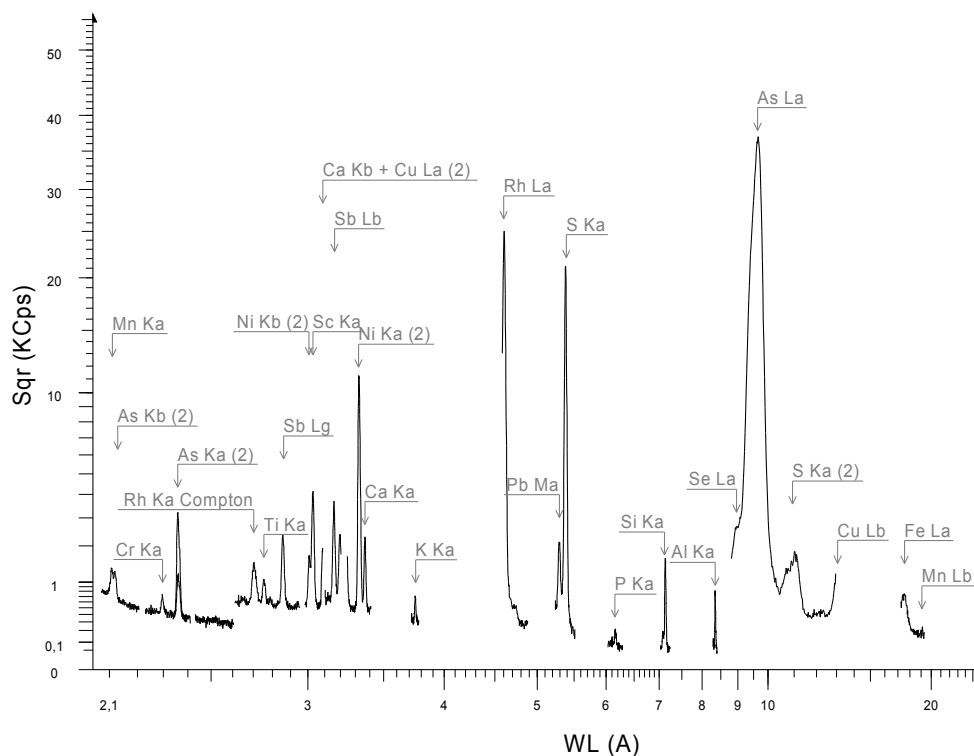
Chemický rozbor

Ke zjištění celkového chemického složení byla použita metoda RTG fluorescence s vlnovou disperzí. Prvním problémem byla příprava vzorku z dosti malého množství materiálu. Nebyl tedy prostor pro žádné zkoušení a nebylo zřejmé zda se vydat cestou oxidace kovu a přípravy boritanové perly nebo zda materiál semlít a vylisovat do tablety. Boritanová perla dává spolehlivější výsledky u zcela neznámých vzorků ovšem za cenu ztráty informace o řadě doprovodných prvků, které při žíhání nebo tavení vyprchávají, proti mletí hovořilo malé množství materiálu a možné problémy s homogenitou získaného materiálu nebo s otěrem materiálu mlecí kazety.

U obou vzorků byla zvolena příprava tablet, jeden drobný úlomek kovu o hmotnosti necelého 1g byl rozemlet ve vibračním mlýnu pomocí ocelové kazety a poté homogenizován v poměru 1:1 s kyselinou boritou o vysoké čistotě. Získaný vzorek byl v rovnoměrné vrstvě nalisován na podklad z čisté kys. borité. Vznikly tak dvě tablety o \varnothing 40 mm, přičemž povrchová vrstva vzorku byla dostatečně tlustá na to, aby se při vyhodnocení dala považovat za nekonečně tlustou. Vyhodnocení výsledku bylo provedeno pomocí bezstandardového programu na bázi fundamentálních parametrů, ovšem s vydatnou pomocí operátora, neboť získané spektrum bylo neobyčejně pestré a obsahovalo mnoho překryvů (viz Obr. 1). Obsah C a S byl stanoven dodatečně pomocí spalovacího analyzátoru.

Prvek	Vzorek 7	Vzorek 8	Hloubka ¹		Co	1,40	1,67	99 um
C	-	0,06	0,38 um		Ni	45,91	38,85	87 um
Al	0,14	0,19	2,1 um		Cu	7,41	5,54	0,10 mm
Si	0,12	0,37	2,9 um		Zn	0,19	0,04	60 um
P	-	0,02	4,4 um		Ge	0,01	-	65 um
S	1,90	3,07	6,3 um		As	29,13	29,11	0,13 mm
K	-	0,03	16 um		Se	0,03	0,03	0,11 mm
Ca	0,07	0,13	22 um		Mo	-	0,02	0,25 mm
Ti	-	0,03	31 um		Ag	0,04	0,11	0,49 mm
Cr	0,02	0,01	50 um		Sb	5,33	7,41	0,80 mm
Mn	0,04	0,02	64 um		Pb	4,68	0,95	0,10 mm
Fe	3,46	12,22	80 um		Bi	0,09	0,12	0,10 mm

¹ Jde o hloubku, z níž pochází 90% získaného fluorescenčního záření



Obr. 1 Část získaného RTG fluorescenčního spektra

Původ materiálu

Je zřejmé, že se nejedná o meteority, neboť ty obvykle obsahují nadpoloviční množství železa a významné množství iridia. To ostatně naznačovala již přítomnost zbytku strusky na vzorku č. 7. Předpokládáme, že kov vznikl přetavením nějakého přírodního minerálu a že cílem dávných hutníků nebyla výroba tohoto kovu, neboť je velmi křehký. Jedná se tedy spíše o materiál ze zkušební tavby, která měla ukázat, co se v daném nalezišti vlastně nachází? Zamysleme se nejprve tím, v jaké formě se vyskytují nejdůležitější prvky z našich vzorků. Ryzí *nikl* se v přírodě nevyskytuje, obvykle se nachází jako nikelín NiAs, gersdofrit NiAsS nebo garnierit $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, často také doprovází železo v pyritech FeS_2 nebo pentlanditech $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$.

Arzén se vyskytuje v mnoha nerostech a obvykle se váže na síru. Kromě zmíněného nikelínu může tvořit arzenopyrit FeAsS , löllongit FeAs_2 , realgar As_2S_2 , nebo auripigment As_2S_3 (oblíbené ličidlo ve starém Římě).

Antimon tvoří zejména antimonit Sb_2S_3 , dále breithauptit NiSb a ullmanit NiSbS .

Stříbro se kromě ryzí formy vyskytuje jako pyrargyrit Ag_3SbS_3 nebo proustit Ag_3AsS_3 .

Je tedy zřejmé, že naše vzorky vznikly z netříděné směsi snad všech uvedených minerálů. Otázkou zůstává zda bylo záměrem dávných hutníků (a horníků) získání železa, antimonu nebo stříbra.

Lokalita nálezů a význam uvedených kovů v historii

Oba vzorky byly nalezeny na povrchu v západních Čechách severozápadně od Stříbra. V této oblasti byla odedávna velmi rozšířená hornická činnost a získávání různých kovů. Za zmínku stojí také nedaleké doly v Jáchymově, kde v 16. století působil Georgius Agricola². V těchto dolech se kromě stříbra dobýval též cín a později uran, původně kvůli barvení skla. Vzorek

² Georgius Agricola (1494-1555), významný renesanční vědec v oblasti hornictví a hutnictví. V dílech *De re metallica* (1546) a *De natura fossilium* (1550) popsal nejen tuto oblast, ale vlastně založil systém studia a popisu minerálů.

č. 7 byl nalezen u obce Michalovy Hory nedaleko Chodové Plané. V této oblasti se vyskytují opuštěné stříbrné doly z 15. až 17. století.

Vzorek č. 8 byl nalezen poblíž Konstantinových Lázní tj. cca 20 km od naleziště vzorku č. 7. V této lokalitě byla v minulosti dobývána těž antimonová ruda.

Antimon se již od středověku používal mj. k výrobě písmoviny (liteřiny), což je slitina s 55-85% Pb, 12-26% Sb a 0-22% Sn. Z této slitiny se odlévala nejen tiskařská písmena, ale i zvony, amulety a různé ozdoby, neboť dobře zatéká a navíc se při tuhnutí rozpíná a tak dobře vyplňuje formy.

Arzén ve formě As_2O_3 se již ve starověku používal k hubení nejen krys. Auripigment As_2S_3 byl známý jako líčidlo nebo depilátor. V menším množství se arzén používal též v lékařství a též jako povzbuzující prostředek, zejména pro koně.

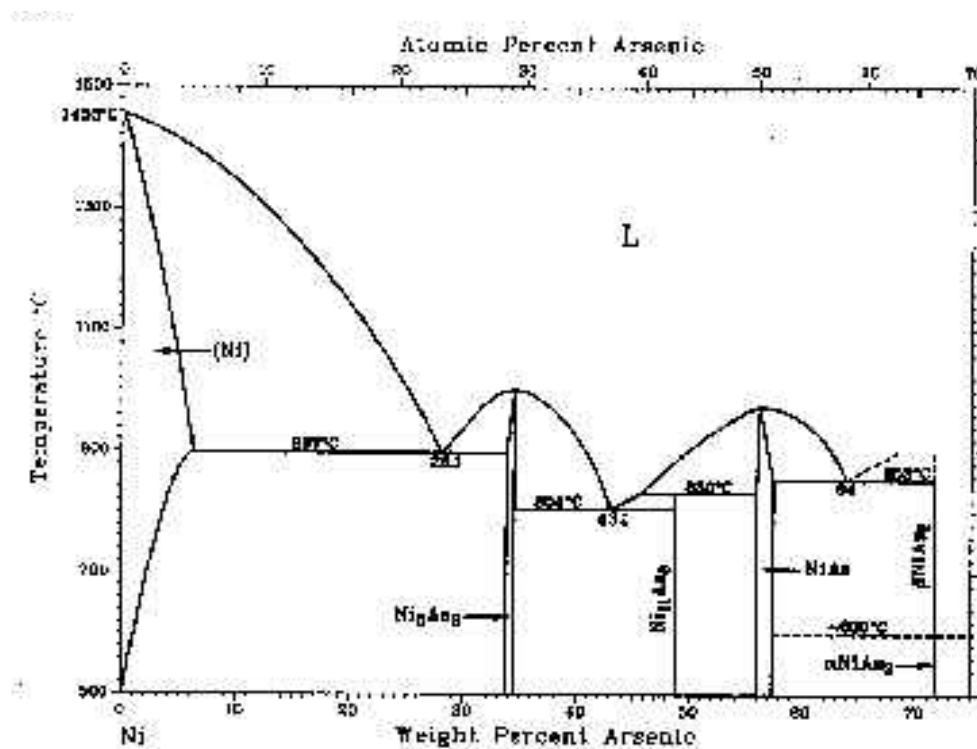
Pokud je nám známo, *nikl* se používá až v novověku.

Fázové složení

Názor na výskyt jednotlivých fází ve slitině, jejich složení a předpokládaný rozsah výskytu mohou podat rovnovážné diagramy. Vycházíme z binárního rovnovážného diagramu Ni – As. Systém je charakteristický výskytem čtyř intermediárních fází: Ni_5As_2 , $Ni_{11}As_8$, NiAs a $NiAs_2$. Fáze $NiAs_2$, NiAs a Ni_5As_2 mají kongruentní bod tání při teplotách 1040, 962 a 993 °C. Fáze $Ni_{11}As_8$ vzniká po peritektické reakci při teplotě 830 °C. Intermediární fáze Ni_5As_2 vytváří spolu s tuhým roztokem niklu a fází $Ni_{11}As_8$ dvě eutektika při teplotách 897 event. 804 °C. Fáze $NiAs_2$ pak také dvě eutektika (při teplotách 853 event. 783 °C) spolu s arsenem resp. NiAs. Intermediární fáze $NiAs_2$ se vyskytuje ve dvou modifikacích.

Pokud zanedbáme obsah ostatních prvků ve vzorcích a provedeme normalizaci obsahu Ni+As na 100%, dostáváme se k obsahu As 38,82% ve vzorku č. 7, resp. 42,83% ve vzorku č. 8.

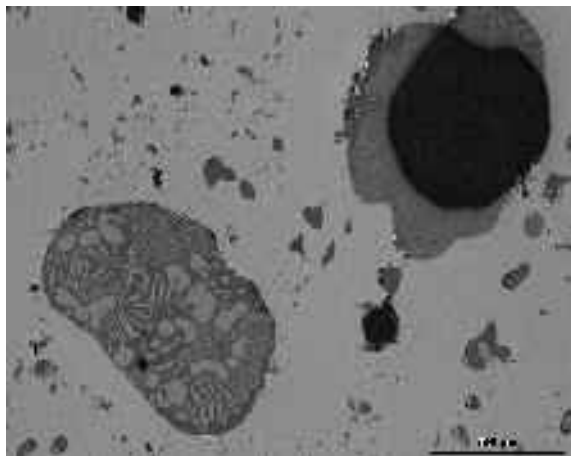
Pohybujeme se tedy v oblasti druhého eutektického bodu (804 °C a 43,1% As), kde při tuhnutí vznikají dvě intermediární fáze Ni_5As_2 a $Ni_{11}As_8$ (příp. NiAs).



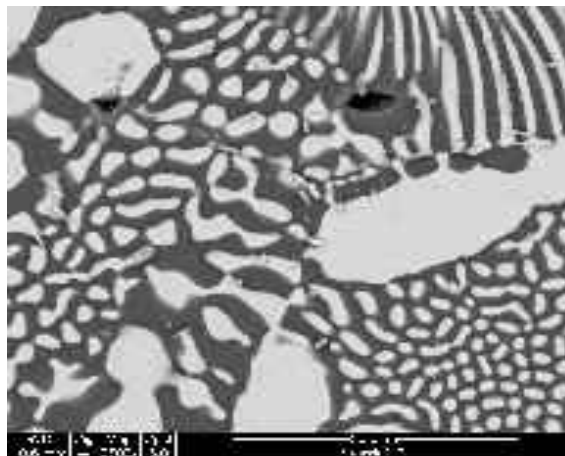
Obr. 2 Fázový diagram Ni-As

Ve vzorcích však lze nalézt celou řadu dalších fází a struktur, často velmi bizarních. Například rozpustnost síry v niklu je velmi nízká (udává se 0,005 %). Nikl se sírou tvoří eutektikum za

teploty 645 °C (Ni-Ni₃S₂). Rozpustnost síry v arzenu je také minimální. Arzén tvoří se sírou několik sloučenin: As₂S₃, AsS a As₄S₃. Mimo sírníku As₂S₃ se vyskytují ve více modifikacích. Vzniklé eutektikum má velmi nízkou teplotu tání 200 °C. K určení druhu a rozložení jednotlivých fází jsme použili elektronový mikroskop s mikrosondou pro stanovení lokálního chemického složení.



Obr. 3 Vyleštěný, nenaleptaný povrch vzorku č. 7. Vlevo dole jsou patrné různé fáze olova.



Obr. 4 Vzorek č. 7 pod elektronovým mikroskopem. Světlá oblast je tvořena fází PbCu, tmavá oblast je tvořena fází CuS a FeS.

Závěr

Domníváme se, že oba materiály vznikly ve středověku a že jsou pravděpodobně odpadem při získávání stříbra nebo antimonu.

V případě studia materiálů z archeologických nalezišť je třeba získat co nejvíce informací z malého množství vzorku. V našem případě byla situace ještě komplikována vysokou heterogenitou materiálu. Popsaný postup rozboru, tedy stanovení celkového chemického složení pomocí RTG fluorescence a následné studium fází pomocí elektronového mikroskopu s mikrosondou poskytuje velmi detailní informace z nichž lze usuzovat na původ a způsob vzniku vzorků. Další informace lze získat metodou RTG difrakce nebo Mössbauerovou spektrometrií.

Poděkování

Tento článek vznikl za finančního příspěví MŠMT v rámci projektu výzkumu a vývoje LN00B084.