XI. ARCHEOLOGINĖS MEDŽIAGOS TYRIMAS

Audronė Bliujienė, Gražina Gleiznienė

Masių spektrofotometrijos pritaikymas archeologinio metalo sudėčiai tirti

Jau ne vieną dešimtmetį archeologijos mokslas yra glaudžiai susijęs su metalinių dirbinių analize. Spalvotųjų metalų sudėtis pradėta tirti XIX a. antroje pusėje ir iki šių dienų įvairiais cheminiais ir fiziniais metodais ištirtas nemažas kiekis lydinių, nustatant kokybinę ir kiekybinę jų sudėtį.

Nuo seno metalurginiams tyrimams taikoma spektrometrija: tiriamos rūdos, lydiniai, metalų kitimai perdirbimo metu. Gana sėkmingai spektrometriniai tyrimai taikomi ir archeologinių metalų sudėčiai nustatyti. Pagal legiruojančių metalų, Zn, Sn, Pb kiekį daugiakomponenčiai vario lydiniai buvo suskirstyti į metalurgines grupes, o pagal priemaišų, tokių kaip As, Sb, Ag, Bi, Ni, ir kt., mikrokiekius galima bent jau apytikriai nustatyti rūdos šaltinį. Iki aštuntojo dešimtmečio vidurio kokybinė ir pusiau kiekybinė metalų sudėtis daugiausia buvo nustatinėjama pagal emisinius spektrus 23OO-35OO Å bangos ilgio diapazone. Archeologiniam metalui tirti buvo pritaikyta gerai žinoma M. M. Klero pusiau kiekybinio tyrimo metodika, iki tol naudota rūdų ir uolienų sudėčiai nustatyti. Minėtas metodas yra patogus tuo, kad vienu metu galima atlikti gana daug analizių, kokybiškai nustatyti iki kelių dešimčių cheminių elementų ir gauti palyginti tikslią kiekybinę charakteristiką. Metodo trūkumas yra toks, kad

daugybė labai artimų spektrinių linijų apsunkina spektrų šifravimą ir kokybinį elementų identifikavimą. Norint nustatyti kiekybinę sudėtį būtinai reikalingos kalibracinės kreivės, gaunamos užrašant tiksliai žinomos sudėties etaloninių lydinių spektrus. Be to, savo sudėtimi pastarieji turi būti artimi tiriamajam objektui.

Vėliau archeologinių lydinių sudėčiai nustatyti pradėta taikyti atominė absorbcinė spektrofotometrija, kur spektre fiksuojama ne atomo išspinduliuojama, bet sugeriama tam tikro bangos ilgio šviesa. Bet čia, kaip ir anksčiau minėtu atveju, neišvengiamai susiduriama su gana sudėtingu mėginio paruošimu analizei, spektrinių linijų gausumu ir būtinybe turėti etaloninį lydinį.

Aštuntojo dešimtmečio pradžioje literatūroje pasirodė duomenų apie masių spektrometrijos taikymą archeologinio metalo tyrimui. Nedetalizuojant metodikos, reikia pažymėti, kad masių spektre kiekvienas cheminio elemento izotopas turi vieną griežtai apibrėžtą liniją, kurios vietą spektre nulemia izotopo atominė masė, todėl kokybinis sudėties įvertinimas nesukelia jokių sunkumų, nes periodinėje cheminių elementų sistemoje nėra dviejų izotopų su visiškai vienoda atomine mase. Spektrinių linijų intensyvumas yra tiesiogiai proporcingas izotopo koncentracijai bandinyje, todėl iš masių spektro nesunkiai galima apskaičiuoti ir kiekybinę tiriamo lydinio sudėtį. Be to, norint kiekybiškai tirti medžiagą, nėra būtinas iš anksto žinomos sudėties etalonas. Naudojant etaloninius lydinius, gauti rezultatai yra apskaičiuojami taip pat, kaip anksčiau minėtais metodais, t. y. pagal kalibracines kreives. Skirtumas tas, kad emisinio spektro atveju kiekvienai bandinių serijai reikalingas lygiagretus etalono spektras, o tiriant masspektroskopiškai, pakanka vienąkart užrašyti etalono spektrą ir nusibrėžti vieną kalibracinę kreivę tiriamam izotopui.

Kaip jau minėta, kiekybinę analizę galima atlikti ir be kalibracinės kreivės, t. y. be etaloninio lydinio. Tačiau šiuo atveju, norint nustatyti atskiro elemento kiekį lydinyje, reikalingi sudėtingesni skaičiavimai. Todėl patogiau naudotis elementų tarpusavio santykiu lydinyje, neskaičiuojant absoliučių kiekių. Beje, lydinių sudėties įvertinimas ir jų palyginimas pagal komponentų tarpusavio santykį buvo vienas iš grupės, dirbusios prie Vienos universiteto ketvirtajame-penktajame dešimtmečiuose, darbo principų. Ši grupė viena pirmųjų pradėjo sisteminti duomenis apie įvairių žalvarinių dirbinių sudėtį, jų radimvietes ir žaliavų šaltinius. Taigi operuojant komponentų santykiais lydinyje, galima objektyviai įvertinti lydinio sudėtį ir, kas svarbiausia, palyginti jį su kitais lydiniais, nepriklausomai nuo tyrimo metodo.

Visa tai iliustruoja mūsų atlikti 199O m. Užpelkių, Kretingos raj., kapinyne atsitiktinai rastos žalvarinės diržo sagties su apkalu masspektrometriniai tyrimai. Radinio spektrinė analizė atlikta nenaudojant etaloninio lydinio, lazeriniu EMA L-2 tipo masių spektrometru; izotopų fotoatsakų mikrofotografavimas-UFO-451 tipo densitometru (tyrimus atliko gamtos m. dr. A. Petravičius, Taikomųjų mokslų institutas, Vilniaus universiteto, Fizikos fakultetas).

2 lentelėje pateikiami legiruojantys metalai ir pagrindinės priemaišos. Skaičiai reiškia vieno iš lydinį sudarančių elementų masės santykį su pagrindinio metalo-vario - mase.

Užpelkių radinys įdomus tuo, kad sagtis ir apkalas puošti skandinavišku Borre stiliaus (IX a. vidurys - X a. paskutinis ketvirtis) elementais. Bandant nustatyti sagties ir apkalo gamybos vietą ir laiką, ieškota analogijų Lietuvos, Latvijos, Rytprūsių ir Skandinavijos šalių archeologinėje medžiagoje. Deja, visiškai analogiškų dirbinių rasti nepavyko. Artimiausia analogija žinoma

iš X a. Kopparsvik kapinyno, esančio 1 km piečiau Visby, Gotlando saloje, Švedijoje. Sagtys su panašaus ornamento motyvais žinomos iš Birkos (Švedija) IX- a. pabaigos - X a. kapų Nr. 71, 949. Lyginant Užpelkių sagtį ir apkalą su kitais Borre stiliaus dirbiniais, galima teigti, kad ji nėra visiškai tipiškas Skandinavijos kraštuose paplitusio Borre stiliaus pavyzdys, todėl nustatyti gamybos vietą padėjo masspektrinė analizė. Iš 1 lentelės matyti, kad Užpelkių sagtis ir apkalas pagaminti iš daugiakomponenčio vario lydinio. Sagties lankelio ir ornamentuotos apkalo pusės lydiniai panašūs. Juos būtų galima skirti II metalurginei grupei; apkalo apatinės plokštelės lydinį III, o sagties liežuvėlį I metalurginei grupems.

1 lentelė

Užpelkių sagtis ir apkalas				
Cheminis elementas	Sagties lankelis	Ornamentuota apkalo pusė	Apkalo apatinė plokštelė	Sagties liežuvėlis
1	2	3	4	5
Zn	0.191	0.111	0.107	0.277
Pb	0.103	0.068	0.191	0.233
Sn	0.019	0.048	0.067	-
Sb	-	-	-	-
Fe	0.004	0.007	0.009	0.005
As	0.002	0.004	0.005	0.007
Ni	-	-	-	-
Ag	0.010	0.012	0.044	0.005

Kaip minėta, artimiausia analogija Užpelkių sagčiai žinoma iš Gotlando X a. Kopparsvik kapinyno medžiagos, bet, kaip matyti iš 2 lentelės, Užpelkių sagties metalas skiriasi nuo Kopparsvik kapinyne rastų sagčių metalo. Todėl greičiausiai minėta sagtis ir

apkalas buvo pagaminti Lietuvoje, kopijuojant Borre stilių ir skandinavišką gamybos technologiją.

2 lentelė

Kopparsvik kapinyne rastos sagtys (Inv. Nr.)							
Cheminis elementas	1209	1220	4046	8490	10602	12276	28714
Sn	0.119	0.124	0.097	0.142	0.107	0.334	0.240
Pb	0.032	0.024	0.021	0.012	0.011	0.021	0.017
Zn	0.043	0.006	0.006	0.069	0.011	0.026	0.067
Fe	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-

Kadangi Užpelkių sagties lydinio sudėtis buvo tirta beetaloniniu metodu, rezultatams palyginti su kitais tyrimais reikėjo pastaruosius perskaičiuoti santykiniais vienetais, t. y. apskaičiuoti kiekvieno komponento koncentracijos santykį su vario koncentracija lydinyje. Šis mūsų sėkmingai pritaikytas dimensijų suvienodinimas leidžia palyginti bet kokius paskelbtus tyrimų duomenis, nepriklausomai nuo metodo, kuriuo jie buvo gauti.

Išvados:

1. Masių spektometrinė lydinių analizė gali būti sėkmingai taikoma archeologinio metalo sudėčiai nustatyti. Metodo tikslumas leidžia nustatyti labai mažas elementų koncentracijas, o mėginio mikrokiekio paėmimas lazeriu praktiškai nepadaro žalos radiniui.

2. Beetaloninis tyrimo metodas neriboja tyrėjo galimybių gauti patikimus rezultatus.

3. Operuojant lydinio komponentų masių santykiais, išvengiama galimos paklaidos dėl atsitiktinių priemaišų ar korozijos įtakos.

Laima Vedrickienė

Ornamentuotos tošies konservavimas

1992 m. pradėta laboratorinė ornamentuotų tošies fragmentų konservacija. Šie radiniai rasti Kernavėje, Pajautos slėnyje, buvusio XIII-XIV a. miesto amatininko-kauladirbio sodyboje. Tošies atraižos 1988 m. ekspedicijoje konservuotos in situ, vadovaujant archeologui dr. A. Luchtanui. Atraižos buvo išplautos, dezinfekuotos, karštame vandenyje ištiesintos deformacijos ir lėtai išdžiovintos, įdėjus tarp dviejų stiklų.

Pirminio apdorojimo dėka tošies būklė, pradedant pilnąją konservaciją, buvo pakankamai gera: ji išliko lanksti, nekito spalva, rūgštingumas (pH), kurio didėjimas atspindi cheminio irimo tendenciją, buvo 5,8-6,5, t. y. pH išliko beveik neutralus. Tačiau prasidėjęs skaidymasis į plonus sluoksnelius rodė, jog būtina tolesnė konservacija.

Patyrimo konservuojant tokius radinius neturėta, todėl išbandžiau daug medžiagų tošiai tvirtinti ir parinkau tinkamiausią. Bandžiau medžiagas, kurios jau naudotos restauravimo praktikoje - miltų klijų, celiuliozės darinius, akrilatinį polimerą A-45K. Rinkausi tokias, kurių plėvelės yra elastingos ir ši savybė išlieka senėjimo procese.

Geriausiai tiko ir buvo pasirinkta tolesniam darbui karboksimetilceliuliozė (KMC). Šis polimeras yra artimas medienos