

Karel Stránský, VAAZ Brno

Antonín Rek, VAAZ Brno

Miloslav Slabina, Národní muzeum Praha

Analýza halštatského prstence z Minic u Kralup nad Vltavou

Prstencový náramek z halštatského hradiska na lokalitě Minice u Kralup nad Vltavou, datovaný do 6. století před n.l., má jisté znaky společné se známým železným prstencem z jeskyně Býčí skála u Adamova. Vedle zhruba stejného stáří a podobného základního tvaru v obou případech jde o dutý prstenec - anuloid, jsou to ještě feromagnetické vlastnosti, které vypovídají o tom, že jednou ze složek tvořících prstenec z Minic je buď železo nebo oxidy železa, obdobně jako je tomu u prstence z jeskyně Býčí skála.¹⁾

Nález prstence z Minic pochází ze dne 22.8.1974, ze sondy 1/IX-1, vrstvy 50 až 60 cm, z výzkumu, který řídil PhDr. Miloslav Slabina z Národního muzea v Praze. Prstenec je zobrazen na obr. 1 a 2. Nezachoval se celistvý. Sestává celkem z pěti fragmentů, přičemž jako nejméne porušené se jeví fragmenty 3 až 5 (obr. 1). Vnější průměr prstence se pohyboval kolem 6,5 cm, vnitřní kolem 4,4 cm, takže průměr kružnice, jehož rotací kolem osy vzniká anuloid, byl přibližně 10,5 mm.

K rozboru byly z úlomku č. 4 (obr. 1) kotoučovou diamantovou pilou odříznuty čtyři vzorky k metalografické a prvkové mikroanalýze. Řezy byly vedeny podle obr. 1 tak, aby byl vždy zachycen průřez pláštěm prstence. K analýze byl použit metalografický mikroskop Zeiss-Neophot II, elektronový rastrovací mikroskop JSM-840 a elektronová mikrosonda JXA-3A s vlnově disperzními rtg. spektrometry. Cílem analýz bylo určit složení a strukturu prstence a tím získat podklady k posouzení způsobu jeho výroby.

Výsledky analýz

Proměřením všech čtyř řezů z fragmentu č. 4 (obr. 3 až 6) se zjistilo, že průřez prstence má tvar spíše oválný než kruhový o vnějších průměrech v rozmezí asi 8,6 až 11,3 mm, se

střední hodnotou asi 9,4 mm, přičemž vnitřní průměr řezu prstencem činí asi 6,0 mm. Tloušťka pláště prstence je však značně proměnlivá a kolísá od 1 mm až do 4 mm a již zmíněnou střední hodnotou 2 mm. Dutina prstence není zcela prázdná a jak plyne z obr. 3, 5 a 6 je přetrnuta a zčásti vyplněna žebry, spíše však fragmenty těchto žeber (obr. 3 a 6).

Je pozoruhodné, že na žádném z příčných řezů fragmentem prstence nebyly zjištěny ve větším rozsahu kovově čisté prvky. V podstatě celý prstenec je tvořen oxidy, což také vysvětluje jeho velikou křehkost a lámavost. Pouze ojedinělé ostrůvky hmoty prstence o rozměrech kolem 30 um jsou tvořeny, jak bude ukázáno dále, mědí s příměsí cínu a železa.

Charakteristické strukturní složky a fáze vyskytující se ve struktuře prstence byly nejprve podrobeny bodové rtg. spektrální mikroanalýze na mikrosondě JXA-3A, která přinesla tyto hlavní výsledky:

Složka A. Tato homogenní složka má kovovou povahu a je tvořena převážně mědí s příměsí cínu a železa (jednotky %) a niklu (desetiny %). Analyzovaná složka je fází, představuje tuhý roztok cínu, železa a niklu v mědi a je zobrazena na obr. 7.

Složka B. Tato dosti heterogenní strukturní složka světle šedého zbarvení je oxidické povahy a je tvořena převážně železem s příměsí mědi (jednotky %), dále síry a křemíku (setiny %). Složka je zobrazena na obr. 8 a jde o směs fází.

Složka C. Tato strukturní složka světle šedého zbarvení zobrazená na obr. 7 je oxidické povahy na bázi mědi a obsahuje navíc cín a železo (desetiny až jednotky procent). Jde nejspíše o směs fází.

Složka D. Tato velmi světle se zobrazující složka, procházející na obr. 8 přibližně osou pláště prstence, se pod dopadem elektronového svazku taví. Je tvořena oxidem na bázi mědi, s příměsí železa, vápníku a niklu (desetiny %).

Složka E. Tato strukturní složka má podobu eutektika, které je však v daném případě již tvořeno kovovou a oxidickou fází. Složka obsahuje kyslík (jednotky %), měď, která tvoří její bázi (obsahuje Cu více než padesát %), cín (jednotky až

desítky %), železo (desetiny %), nikl a síru (setiny %). Složka je zobrazena na obr. 8.

Z bodové rtg. spektrální mikroanalýzy prstence tedy plyne, že hlavní prvky tvořící jeho nynější strukturu jsou měď, železo, cín a kyslík. Abychom zjistili, jak jsou tyto prvky v plášti prstence rozloženy, byla změřena jejich koncentrace podle přímky procházející pláštěm prstence, jehož struktura je zobrazena na obr. 8. Poloha přímky je na tomto snímku vymezena spojnicí středů písmen O a protíná též písmena B a D na tomtéž obrázku (obr. 8).

Ke kvantitativnímu zpracování výsledků měření spektrálních čar rtg. záření $Fe K_1$, $Cu K_1$ a $O K$ bylo jako standardů použito goethitu $FeO(OH)$ - pro Fe a O, a pro Cu a Sn čistých kovů. Hodnoty koncentrací Fe a O byly počítány bez korekcí, k výpočtu koncentrací Cu a Sn byl aplikován systém korekcí ZAF (korekce na atomové číslo, absorpci a fluorescenci). Získané výsledky jsou graficky znázorněny na obr. 9.

Překvapující je vysoká mikroheterogenita všech základních prvků - Cu, Fe, Sn a O - tvořících nynější strukturu prstence. Přesto je však možno rozlišit v analyzované oblasti pláště prstence tři vrstvy charakteristického složení. První obvodová, vnější vrstva pláště prstence má větší obsah železa než mědi a velmi nízký obsah cínu, který se pohybuje v desetinách procenta. Ve srovnání s oběma zbývajícimi vrstvami má největší tloušťku - 540 μm . Druhá, vnitřní vrstva, byla původně bronzová, neboť obsahuje převážně měď, má vysoký obsah cínu a v jednotkách procent je přítomno železo. Její tloušťka je nejmenší a činí 225 μm . Třetí vrstva na vnitřním obvodu prstence má větší obsah mědi než železa a poněkud větší obsah cínu než vrstva první. Tloušťka této třetí vrstvy je 240 μm .

Kyslík má největší průměrnou koncentraci v první vrstvě a nejmenší ve vnitřní, druhé vrstvě. Přesné údaje o průměrném prvkovém složení vrstev i o průměrném složení analyzované oblasti prstenu poskytuje tab. I.

Vlivem kyslíku, vody, tlaku zeminy v níž byl prsteneček uložen a jejich tisíciletého působení, proběhla metamorfóza původní kovové hmoty prstence na současnou strukturu tvořenou

oxidy, která v převážné míře překryla původní metalografické znaky výrobní technologie prstence. Navíc vedly tyto procesy následkem rozdílných měrných objemů kovových a oxidických fází ke vzniku četných mikrodutin. Jako pozoruhodná se však jeví struktura vnitřní, původně bronzové vrstvy, v níž se zachovala morfologie eutektické strukturní složky, vyloučené po hranicích primárních dendritů. Tyto dendrity byly poměrně jemné, asi 3 až 4 stupně podle škály pro velikost zrna dané normou ČSN.

Zhodnocení výsledků

Vrstevnatost struktury, která je dobře patrná v příčných řezech na obr. 3 až 6, téměř s jistotou vylučuje možnost, že dutý prstenec z Minic by mohl být vyroben jako odlitek. Naopak je velmi pravděpodobné, že byl svinut z velmi tenkých, pájením přeplátovaných plíšků o tloušťkách kolem poloviny milimetru i méně, popřípadě ještě ovinut tenkou folií z téhož materiálu a jeho povrch upraven pájením. Výrobce přitom zřejmě pracoval nejméně s třemi druhy plechů, z toho v jednom případě zásadně odlišného složení a vlastností. Vyloučíme-li z analýz uspořádaných v tab. I kyslík a normujeme-li zbylé kovy na 100 %, lze odhadnout výchozí složení plechů, či spíše plíšků, na 52,5 % Fe, 47,3 % Cu a 0,3 % Sn u první vrstvy, na 5,0 % Fe, 76,1 % Cu a 19,0 % Sn u druhé vrstvy a 42,4 % Fe, 57,0 % Cu a 0,6 % Sn u vrstvy třetí.

Pro složení druhé vrstvy, které charakterizuje bronz s vysokou příměsí železa, lze najít jisté analogie v souboru starých bronzových artefaktů přibližně z téže doby, uspořádaných a zhodnocených Tylecotem.²⁾ Naproti tomu složení první a třetí vrstvy, jež v podstatě určuje také průměrné složení kovové hmoty prstence (39,0 % Fe, 56,3 % Cu a 4,7 % Sn), nemá v téže době běžnou analogii a lze říci, že halštatscí výrobci se slitinou tohoto typu zřejmě běžně nepracovali. Takové složení totiž ukazuje na surovou, nerafinovanou měď, která se teprve přetavováním v inertní, popř. oxidační atmosféře zbavovala železa.²⁾

Měď a železo se jeden v druhém jen omezeně rozpouštějí, takže sestávali slitina z cca 40 % Fe, 55 % Cu a 5 % Sn, potom je její struktura při teplotě okolí tvořena jednak krystaly tu-

hého roztoku mědi s cínem a s příměsí železa, jednak krystaly tuhého roztoku alfa železa, které v sobě rozpouštějí jen nepatrné množství Cu (desetiny %), avšak vyznačují se dobrou rozpustností cínu (až deset % při teplotě okolí³⁾). Prsteneček byl zřejmě vyroben z Cu-Fe plíšků o této výchozí struktuře a z bronzových plíšků, v nichž navzdory všem transformačním procesům, které materiál prstence prodělal, zůstala zachována struktura původního eutektika na hranicích dendritů (obr. 7-E). Toto eutektikum vzniklo nejspíše již při tuhnutí primárního slitku.

Bronzový plíšek o složení charakteristickém pro druhou vrstvu (tab. I) má tavicí teplotu kolem 900°C, zatímco krystaly tuhého roztoku na bázi mědi vyžadují k roztavení teplotu nejméně nad 1095°C. Krystaly tuhého roztoku železa alfa s cínem a s příměsí mědi jsou stabilní do poměrně vysokých teplot a podle obsahu cínu se začínají natavovat až nad teplotou asi 1100°C.

Uvedené Cu-Fe plíšky bylo možno tedy velmi dobře spojovat pájením, přičemž funkci pájky mohl plnit bronzový plíšek o tloušťce kolem 0,2 mm. Je také pravděpodobné, že při pájení mohlo být použito jako mezivrstvy mezi pájkou a základním materiálem tavidla, jak nasvědčuje strukturní složka D na rozhraní mezi první a druhou vrstvou. Tavidlo pronikalo snázeji do bronzového plíšku, jak o tom svědčí jazyky po hranicích původních zrn (obr. 8 - nad písmenem D), než do Cu-Fe plíšku s vyšší teplotou tavení.

O stáří prstence a tím i o jeho originalitě hovoří nadevší pochybnost jeho metamorfóza, při níž nastala, obdobně jako tomu bylo u prstence z jeskyně Býčí skála u Adamova, téměř úplná mineralizace původní kovové hmoty prstence. Se značnou pravděpodobností lze přitom předpokládat, že železo transformovalo převážně na hematit - Fe_2O_3 , měď a kuprit - Cu_2O (oblasti bohaté mědí propůjčují řezům prstencem mírně nazelenalé zbarvení) a cín na oxid cínatý - SnO , popř. na cínovec - SnO_2 . Některé z uvedených oxidů mohou přitom ještě obsahovat jisté množství chemicky vázané vody. Tab. II v níž jsou uvedeny hmotnostní koncentrace předpokládaných typů oxidů, vypočtené z kovové složky podle stechiometrického složení, dává v souhrnu -

pokud jde o koncentrace kyslíku - v podstatě shodné výsledky s měřením. Plyne to rovněž z následujícího srovnání změřených a podle stechiometrie vypočtených koncentrací kyslíku v prstenci:

	<u>změřená koncentrace kyslíku v %</u>	<u>vypočtená koncentrace kyslíku v %</u>
1. vrstva	22,2	22,2
2. vrstva	10,3	12,5
3. vrstva	18,2	20,2
v prstenci celkem	18,6	19,6

Závěr

Analýzou halštatského prstence z Minic u Kralup nad Vltavou bylo zjištěno, že prsteneček byl vyroben z plíšků o tloušťkách asi 0,2 až 0,5 mm, jejichž bázi tvoří slitina Cu-Fe s příměsí cínu v desetinách hmotnostních procent. Tyto plíšky byly navzájem přeplátovány pájením, přičemž funkci pájky měl bronzový plíšek o tloušťce 0,2 mm, obsahující kolem 19 % cínu.

V plíščích ze slitiny Cu-Fe se mění poměr Cu/Fe v mezích od 0,90 do 1,34, avšak jenom pokud jde o jejich průměrné složení. Mikroheterogenita mědi a železa je v těchto plíščích neobvykle vysoká, což nasvědčuje, že původně měly dvoufázovou kovovou matici.

Dá se odůvodněně předpokládat, že k usnadnění difúzního spojení Cu-Fe plíšků s bronzovou pájkou mohlo být použito tavidla.

Poznamenáváme, že ke složení Cu-Fe plíšků nebyla prozatím nalezena analogie ani u prstence z Býčí skály, ani u jiných podobných předmětů z téže doby. Prsteneček z jeskyně Býčí skála u Adamova byl vyroben jenom ze železného plechu, i když ani u něho nelze vyloučit možnost plátování jednotlivých vrstev a jejich spojování pájením pomocí bronzových pájek.

Literatura

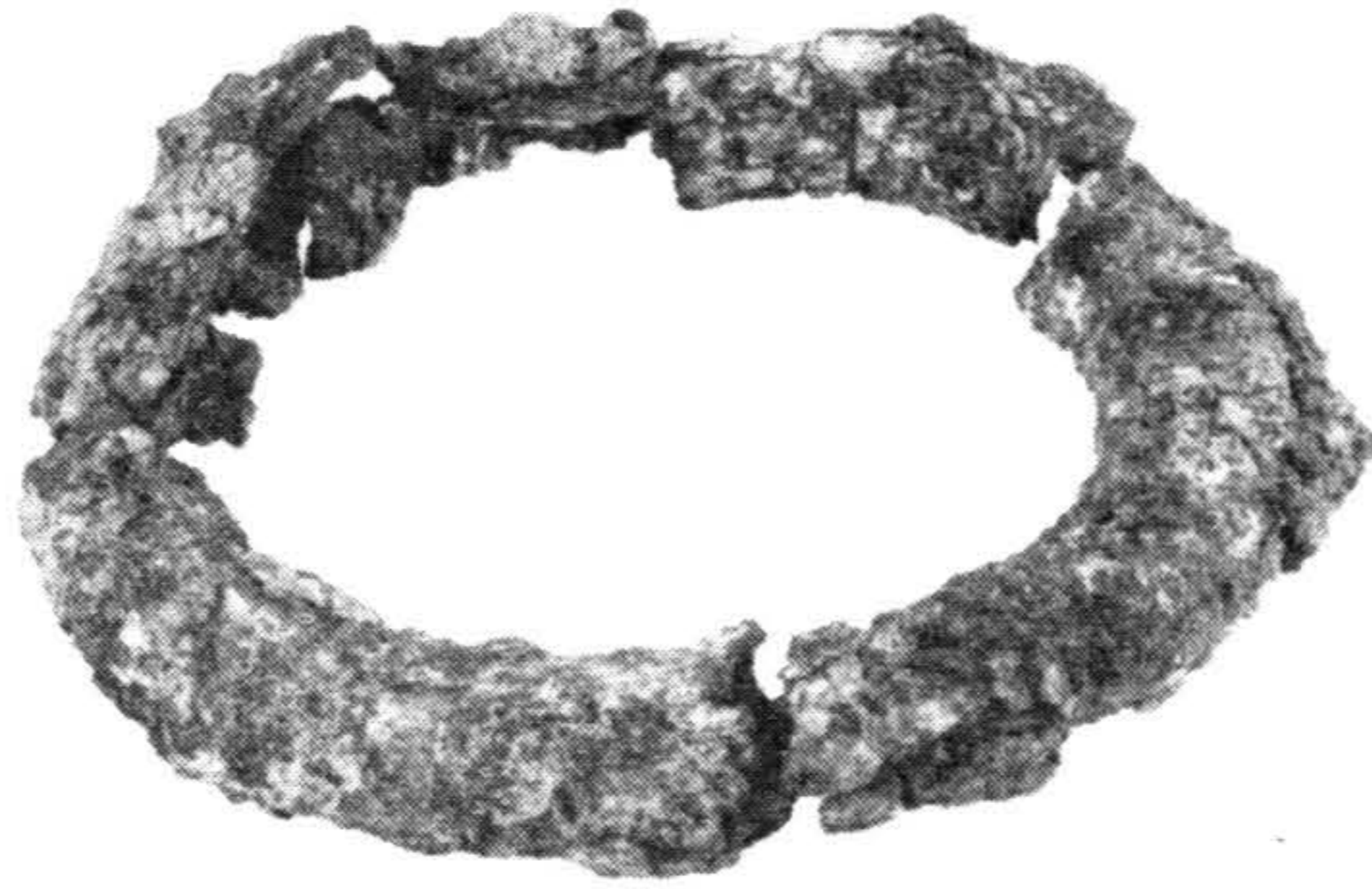
1. Stránský, K.: Novodobá historie železného prstenu z Býčí skály. In: Wankelův nález v Býčí skále ve světle nejnovějších objevů. Okresní muzeum Blansko 1985, s.45-54.

2. Tylecote, R.F.: A history of metallurgy. The Metals Society, London 1976, s. 21.
 3. Kaščenko, G.A.: Základy nauky o kovech. SNTL, Praha 1954.
-

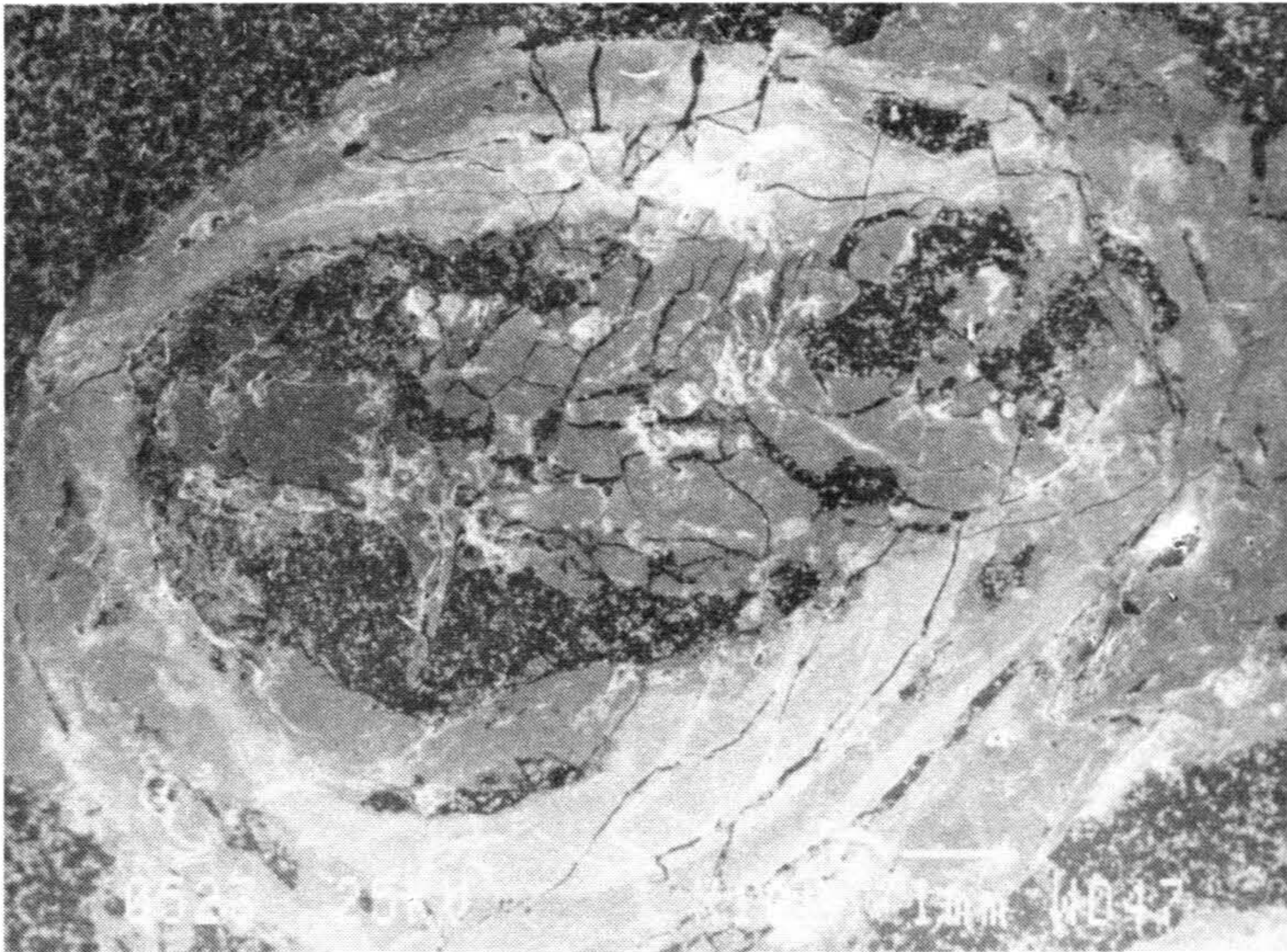
Das Ringarmband aus der Hallstätter Burstätte in Minice bei Kralupy nad Vltavou ist in das 6. Jahrhundert v.u.Z. datiert. Es hat eine annuloide Form, Innendurchmesser 44 mm, Aussendurchmesser 65 mm und besteht aus 5 Fragmenten veränderlicher Wandstärke. Es wurden 4 Muster des Ringmaterials untersucht. Die Schichtung der Ringstruktur deutet an, dass dieser durch Überlappung aus dünnen, gegenseitig aneinander gelöteten Blechen hergestellt wurde. Das Material der Bleche ist Kupfer mit einem hohen Prozentsatz von Eisen und einer Beimischung von Zinn (1. und 3. Schicht) 52,5 % Fe; 47,3 % Cu und 0,3 % Sn in der 1. Schicht, und 42,4 % Fe, 57 % Cu und 0,6 % Sn in der 3. Schicht). Der Innenteil des Ringes weist eine Zusammensetzung von 5 % Fe, 76,1 % Cu und 19 % Sn auf. Der metallische Grundstoff ist stark oxidiert.



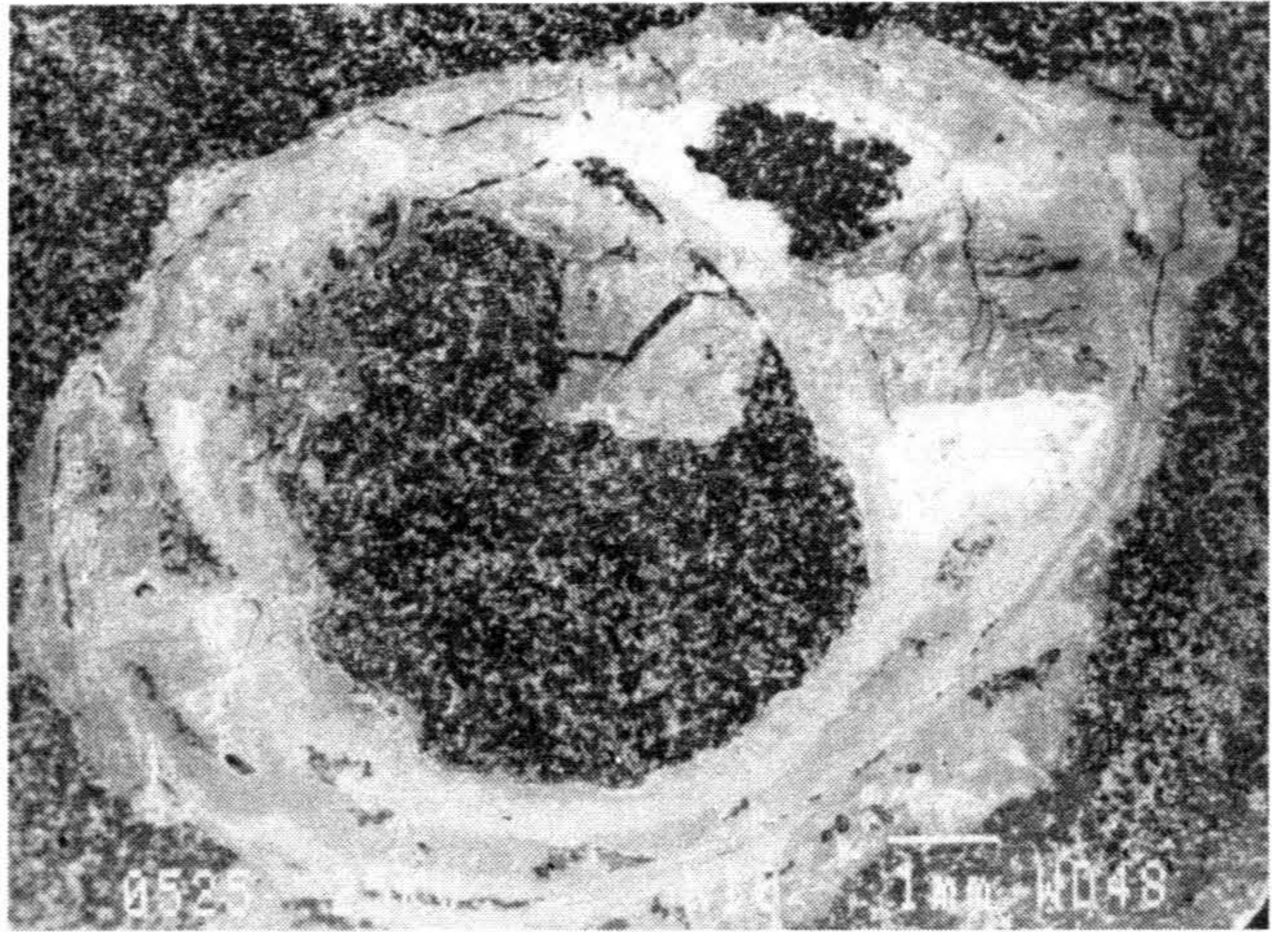
Obr. 1



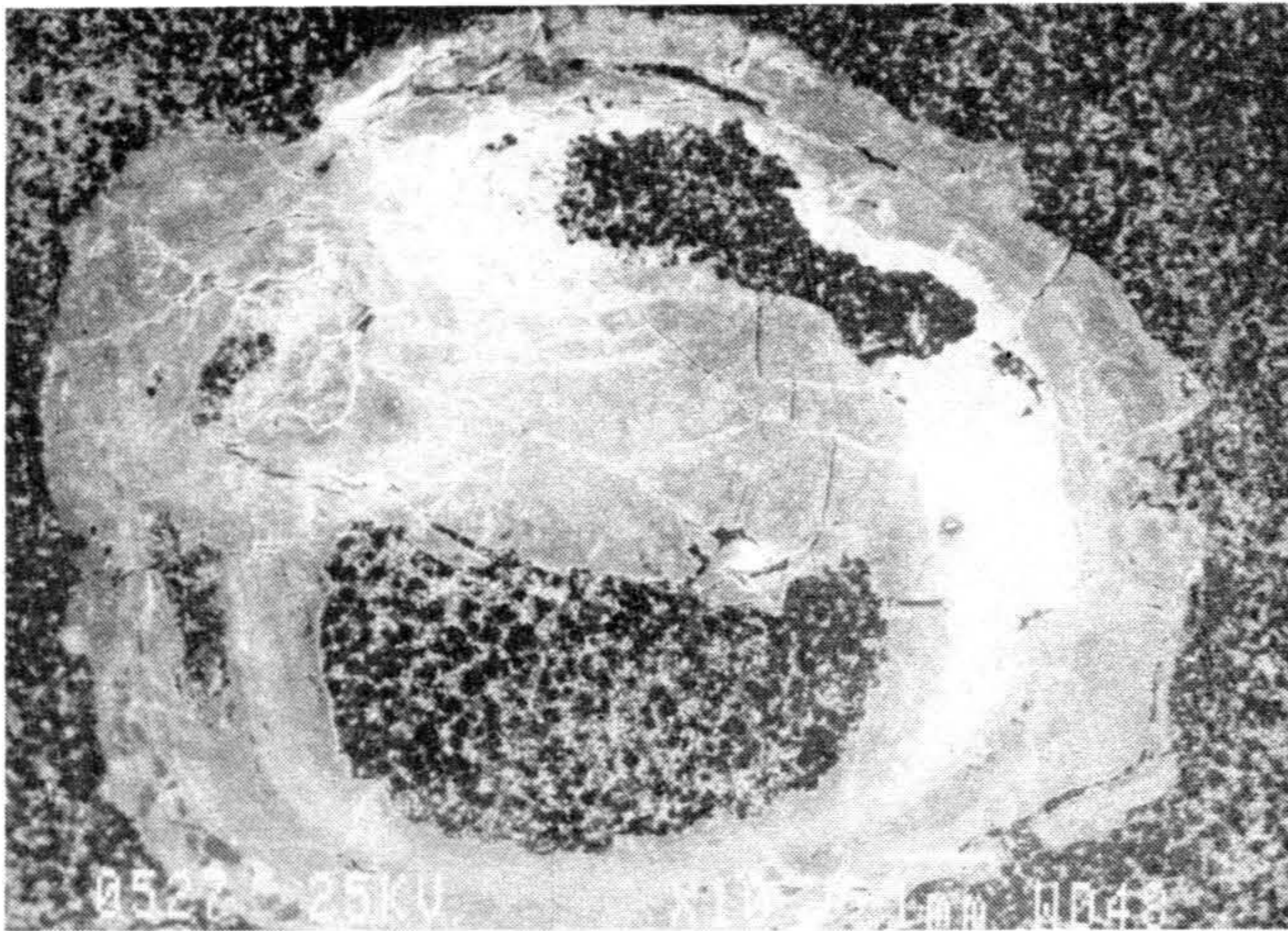
Obr. 2



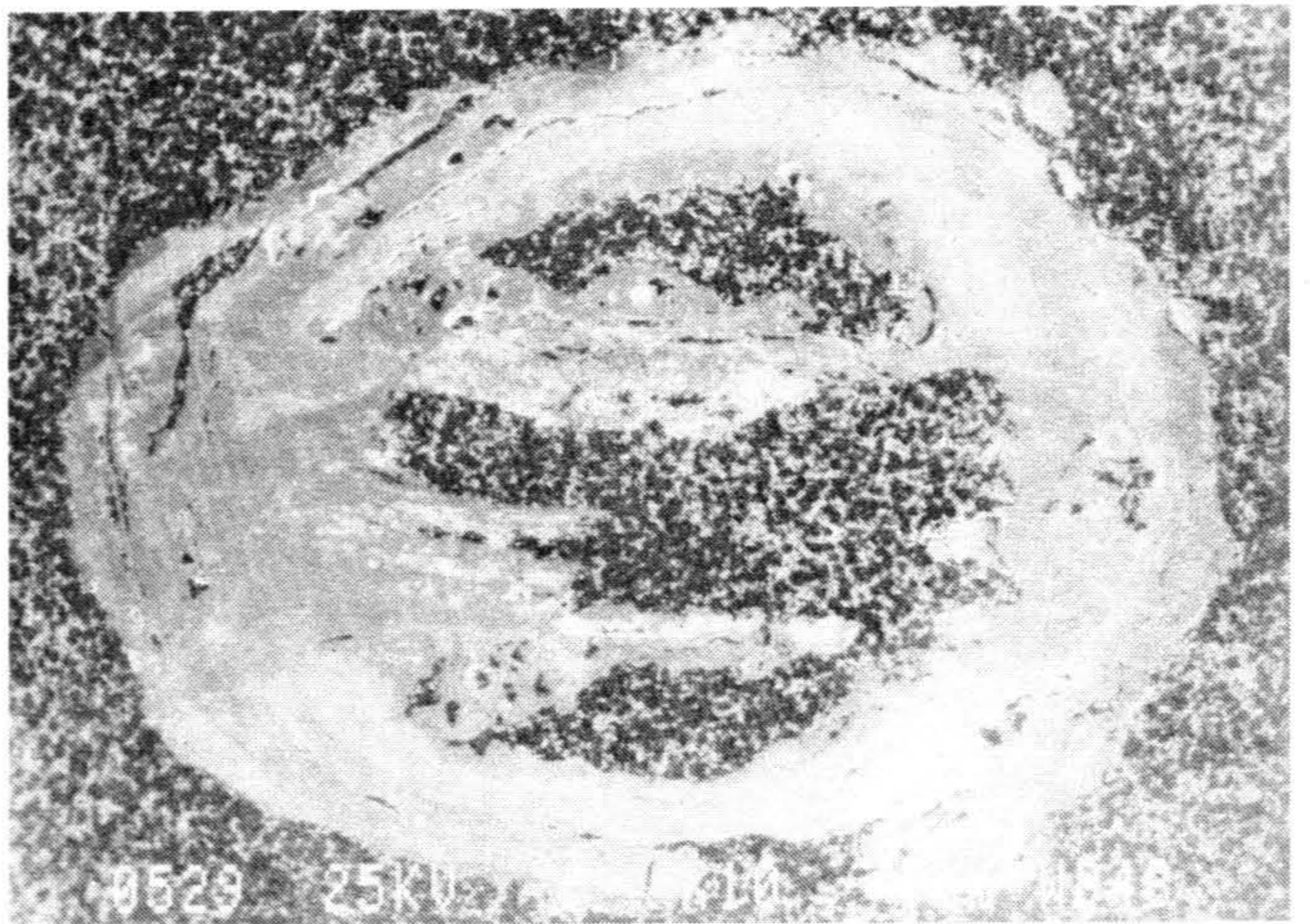
Obr. 3



Obr. 4



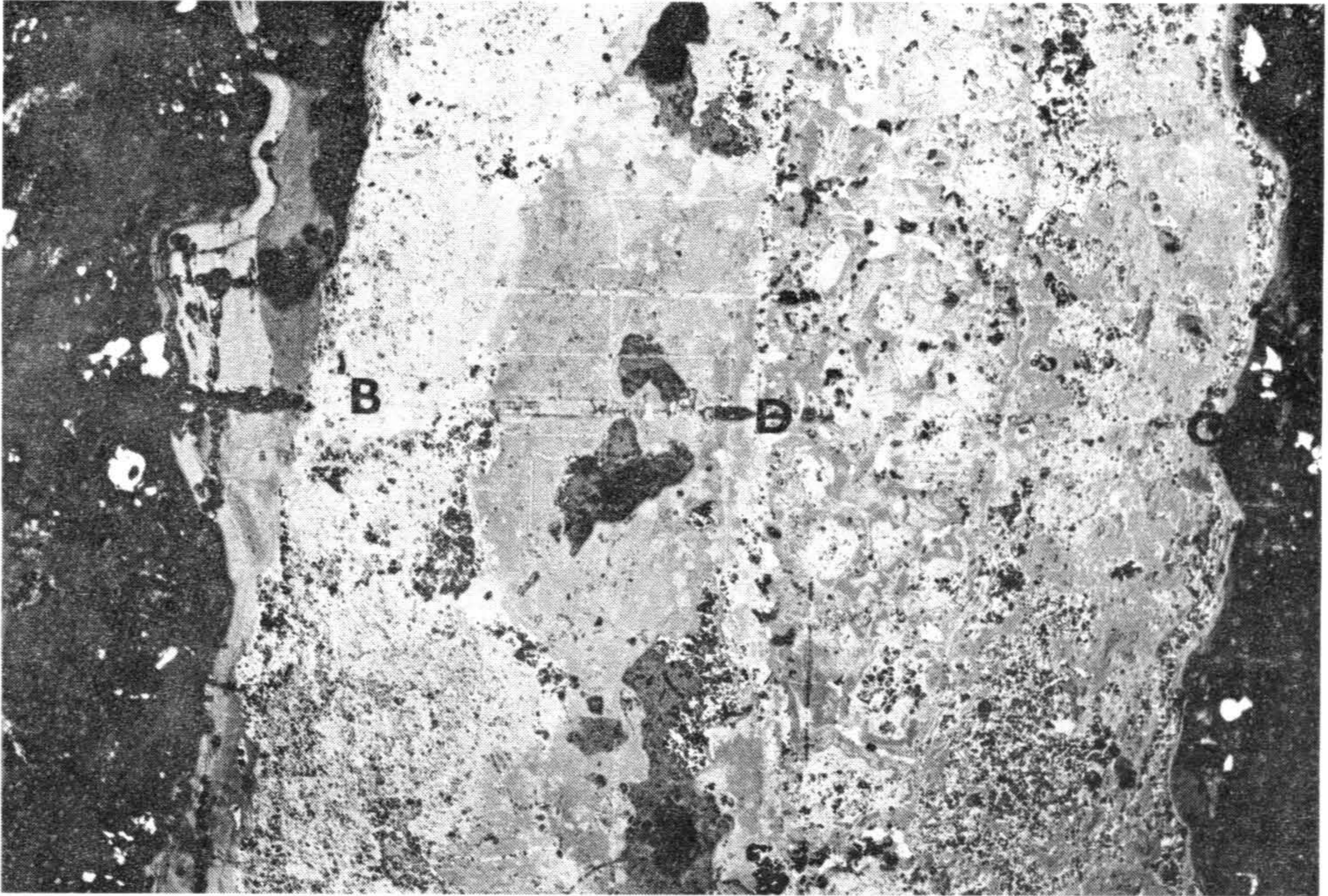
Obr. 5



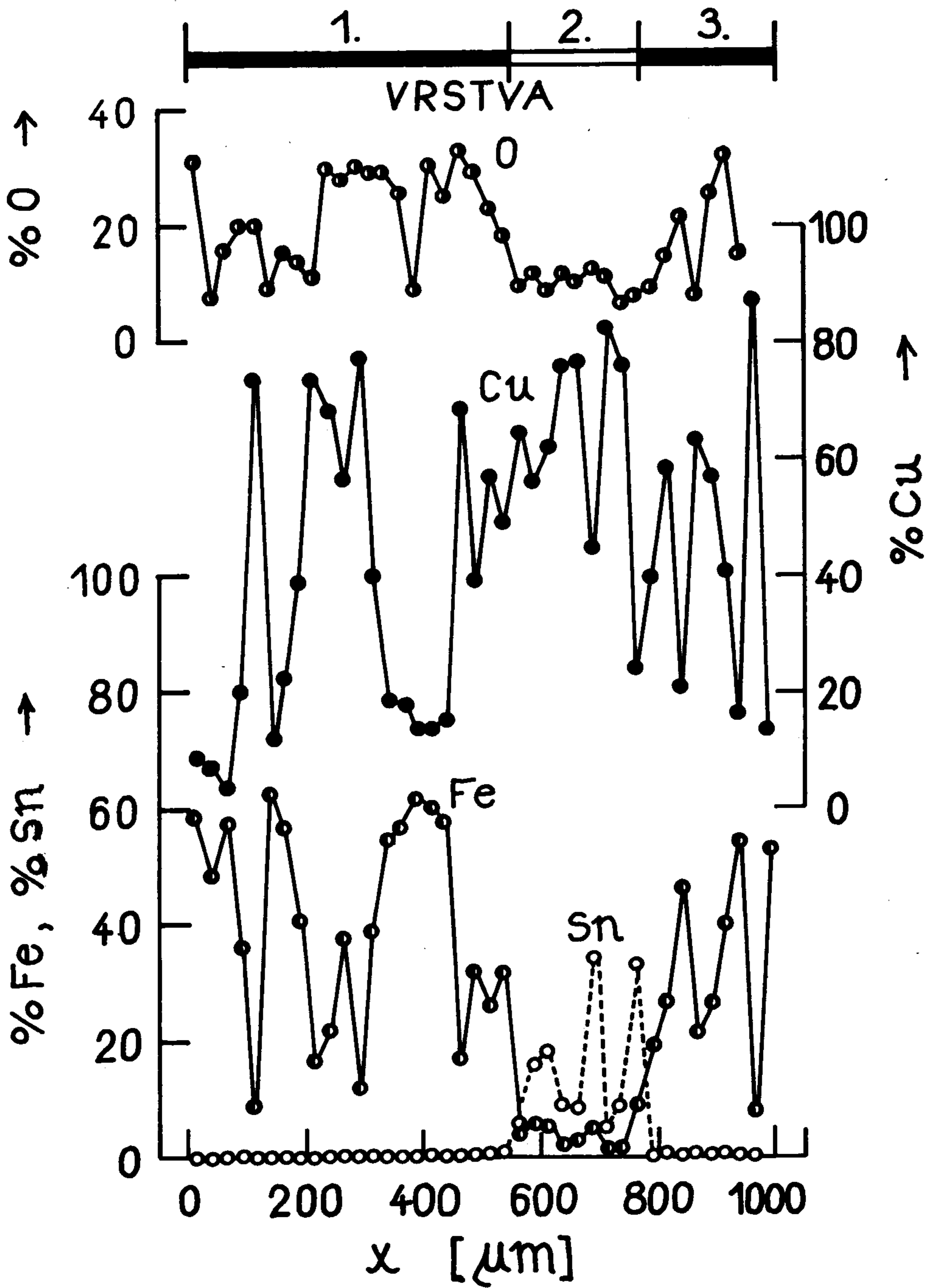
Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9