

**MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL**

HELENA FAJFAR

**ANALIZA STEKLENIH, KOVINSKIH IN MINERALNIH
PREDMETOV S PROTONSKIM ŽARKOM V ZRAKU NA
PODROČJU KULTURNE DEDIŠČINE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

LJUBLJANA, APRIL 2017

ANALIZA STEKLENIH, KOVINSKIH IN
MINERALNIH PREDMETOV S PROTONSKIM
ŽARKOM V ZRAKU NA PODROČJU
KULTURNE DEDIŠČINE

Helena Fajfar

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: prof. dr. Žiga Šmit, Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Primož Pelicon, predsednik, MPŠ in Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

doc. dr. Mateja Kos Zabel, član, Narodni muzej Slovenije, Ljubljana, Slovenija

doc. dr. Alenka Miškec, član, Narodni muzej Slovenije, Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Helena Fajfar

ANALIZA STEKLENIH, KOVINSKIH IN MINERALNIH
PREDMETOV S PROTONSKIM ŽARKOM V ZRAKU NA
PODROČJU KULTURNE DEDIŠČINE

Doktorska disertacija

ANALYSIS OF GLASS, METAL AND MINERAL
SAMPLES OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS WITH
PROTON BEAM IN THE AIR

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Žiga Šmit

Ljubljana, Slovenija, april 2017

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Žigu Šmitu za strokovno pomoč, za zaupanje in usmerjanje pri izdelavi doktorskega dela.

Zahvaljujem se sodelavcem na Mikroanalitskem centru Odseka za fiziko nizkih in srednjih energij Instituta "Jožefa Stefan", za stimulatívno okolje, kjer mi je bilo omogočeno delo v optimalnih pogojih.

Posebna zahvala gre Zdravku Rupniku za pomoč pri izdelavi programa za mapiranje in tehnično pomoč pri meritvah.

Hvala Javni agenciji Republike Slovenije za spodbujanje podjetništva, internacionalizacije, tujih investicij in tehnologije za financiranje v okviru programa mladih raziskovalcev.

Posebna zahvala tudi podjetju JUVI Domžale d.o.o., da so mi omogočili sodelovanje in za podporo med procesom izdelave doktorskega dela.

Ne nazadnje bi se zahvalila vsem svojim najbližjim za vso podporo in pomoč v času študija.

Povzetek

V doktorskem delu sem se posvetila analizi predmetov kulturne dediščine. Predmeti so zgodovinske vrednosti in moramo z njimi ravnati skrajno previdno, zato za analizo uporabimo neporušni metodi, kot sta metoda s protonsko vzbujenimi žarki X (PIXE) in metoda s protonsko vzbujenimi žarki gama (PIGE). Z metodo PIXE ne moremo analizirati lahkih elementov, zato analizo dopolnimo z metodo protonsko vzbujenih žarkov gama. S tema metodama smo analizirali različne vzorce: steklo, drage kamne, antične novce iz medenine, primerke bronastega strelnega orožja, barvne pigmente. Kot del doktorskega dela smo razvili sistem za mapiranje vzorcev. Novi sistem za mapiranje vzorcev je dopolnilo in nadgradnja metode PIXE, saj lahko s tem sistemom analiziramo vzorce še bolj nazorno in v več podrobnostih. Sistem je postavljen na žarkovni liniji s protonskim žarkom v zraku na Mikroanalitskem centru Instituta "Jožefa Stefan". Z metodo, ki smo jo razvili, smo določili koncentracijske zemljevide in tako pokazali prostorsko porazdelitev elementov v vzorcu. Vzorec pripravimo in pritrdimo na kontrolno mizico, kjer s preciznimi motorčki premikamo vzorec v smeri x-y z natančnostjo 0,01 mm. Korak med točkami lahko spreminjamo, v našem primeru smo glede na velikost protonskega žarka izbrali korak 1 mm. Med meritvami se podatki avtomatsko shranjujejo. Po končanih meritvah podatke obdelamo, izračunamo koncentracije elementov in narišemo koncentracijske zemljevide. Delovanje sistema smo najprej preizkusili na vzorcu surovega bronu. Sistem smo dodobra spoznali in opravili meritve raznovrstnih vzorcev (zgodovinskih novcev, kovinskih fragmentov, potez s črnilom v knjigi itd). S temi podatki smo lahko ugotovili različne postopke pri izdelavi predmetov, posebno strukturo in način izdelave tankih kovinskih plasti, kot so kositrenje-srebrjenje in zlatenje z amalgamiranjem. S sistemom za mapiranje vzorcev smo dosegli, da lahko zajemamo več podatkov hkrati, in s tem še dopolnili metodo PIXE.

Abstract

In the present doctoral thesis, I focused on the analysis of cultural heritage objects. The artefacts have a historical value and need to be handled with extreme caution. The analysis has then relied on non-destructive methods, such as the method of proton-induced X-ray emission (PIXE) and the method of proton-induced gamma ray emission (PIGE). With PIXE, we cannot detect light elements, so the method of proton-induced gamma rays emission was used. With these two methods, we analyzed different samples: glass, precious stones, ancient coins, brass, examples of bronze firearms, color pigments. We developed a system for elemental mapping of the samples. The new mapping system complements and upgrades the PIXE method, because with this system we can analyze samples more clearly and in more detail. The system was constructed at the external (in air) beamline of the Microanalytical Centre at the Jožef Stefan Institute. With the method we developed, we can determine the elemental maps, thus showing the spatial distribution of elements in the sample. The sample is prepared and attached to the control table. With precision motors we move the sample in the x-y direction with an accuracy of 0.01 mm. With respect to the size of the proton beam, we select the step between scanning points, in our case we chose a 1 mm step. During the measurements, the data is automatically saved. After the measurements, the data are processed, we calculate the concentrations of the elements and draw elemental maps. The system was first tested on a sample of archaeological bronze. After the system was fully understood, we carried out measurements on a selection of samples (historical coins, metal fragments, manuscripts in the book, etc.). With these data we can recognize a variety of processes concerning manufacture of the objects, particularly the structure and methods of manufacturing thin metal layers, such as in tinning-silvering and by amalgamation. With our mapping system we have achieved that we can extract more data from the sample at the same time, and thus supplemented the PIXE method.

Kazalo

Slike	xiii
Tabele	xvii
Kratice	xix
1 Uvod	1
2 Fizikalno ozadje in pregled metod	5
2.1 Fizikalne osnove.....	5
2.1.1 Elektronsko stanje atoma.....	5
2.2 Rentgenske fluorescenčne metode	6
2.3 Metodologija	7
2.3.1 PIXE.....	8
2.3.1.1 Razpad vrzeli	8
2.3.1.2 Rentgenski spekter.....	9
2.3.1.3 Oblika spektra gama.....	11
2.3.1.4 Izkoristek detektorja	12
2.3.1.5 Tanka tarča.....	13
2.3.1.6 Absorberji.....	14
2.3.1.7 Debele tarče.....	15
2.3.2 Metoda PIGE	17
2.3.2.1 Detekcija fotonov gama	18
3 Steklo	21
3.1 Definicija stekla	22
3.2 Naravno steklo.....	22
3.3 Lastnosti stekla.....	23
3.3.1 Gostota in druge lastnosti	24
3.3.2 Viskoznost	24
3.4 Natrij-kalcijevo steklo	27
3.5 Komponente kremenčevega stekla	27
3.6 Talila.....	28
3.6.1 Soda (Na_2CO_3).....	28
3.6.2 Pepelika (K_2CO_3).....	29
3.7 Stabilizatorji	29
3.7.1 Apnenec.....	29
3.7.2 Magnezijev oksid.....	30

3.8	Intermediati	30
3.8.1	Aluminijev trioksid.....	30
3.8.2	Fosfor	30
3.8.3	Svinec.....	30
3.9	Sredstva za bistrenje in doseganje motnosti stekla	31
3.10	Barvanje stekla	31
3.10.1	Vloga pigmentov.....	32
3.10.2	Železo	33
3.10.3	Mangan.....	33
3.10.4	Žveplo.....	33
3.10.5	Kobalt.....	34
3.10.6	Baker	34
3.11	Kristalizacija stekla	34
3.12	Izdelava stekla	35
4	Eksperimentalni del	41
4.1	Eksperimentalna oprema – ionski pospeševalnik.....	41
4.2	Meritve in analize spektrov.....	43
4.3	Analiza stekla	44
4.4	Tonovcov grad	61
4.5	Granati.....	67
4.6	Smaragdi.....	76
4.7	Medeninasti novci iz 1. stoletja pred našim štetjem in začetka 1. stoletja našega štetja	80
4.8	Srednjeveško strelno orožje.....	86
4.9	Nov sistem za mapiranje vzorcev	88
4.9.1	Aes rude	91
4.9.2	Posrebreni rimski novnci iz 3. stoletja našega štetja.....	93
4.9.3	Pozlačeni fragment.....	97
4.9.4	Mapiranje črnila.....	99
4.10	Analiza knjige in barvnih pigmentov	101
5	Zaključek	111
	Literatura	115
	Bibliografija	129
	Biografija	131

Slike

Slika 1: Pregled ionskih spektroskopskih metod.....	6
Slika 2: Spektroskopske oznake karakterističnih spektralnih črt, ki ustrezajo prehodom med notranjimi lupinami.	9
Slika 3: Fluorescenčni pridelek ω v odvisnosti od vrstnega atomskega števila Z [54].....	10
Slika 4: Detekcijsko območje spektralnih črt v odvisnosti od njihove energije in vrstnega števila atomov [54].	11
Slika 5: Izmerjeni spekter vira fotonov gama z energijo E_γ [51].	12
Slika 6: Števna učinkovitost detektorja rentgenskih žarkov pri različnih filtrih [63].	13
Slika 7: Rentgenski spekter uranovega stekla. Nizkoenergijski del spektra je udušen z 0,1 mm debelim aluminijevim absorberjem.	15
Slika 8: Vzbujanje rentgenskih žarkov v debeli tarči [51].	16
Slika 9: Naravno ozadje pri spektroskopiji gama [51].	20
Slika 10: Amorfnna struktura a) in kristalna struktura stekla b) [68].	22
Slika 11: Naravno steklo obsidian [75].	23
Slika 12: Prikaz glavnih točk, ki so značilne pri procesu izdelave stekla [78].	25
Slika 13: Prikaz viskoznosti steklaste snovi v odvisnosti od temperature [82].	27
Slika 14: Shema izdelave stekla.	36
Slika 15: Izdelava stekla v 15. stoletju [93].	37
Slika 16: Prikaz kontinuirnega postopka pridobivanja stekla [94].	38
Slika 17: Pihanje stekla v preteklosti [95] in danes.	39
Slika 18: Ulivanje stekla v kalup in balzamarij, ki je bil izdelan s tehniko pihanja v kalup [22].	40
Slika 19: Shema tandemskega pospeševalnika [4].	42
Slika 20: Prikaz merilnih linij na Institutu "Jožefa Stefan".	43
Slika 21: Analizirana zbirka rumeno-zelenih stekel.	45
Slika 22: Meritve rumeno-zelenih stekel (kozarci, vaze, čaše itd.).	48
Slika 23: Rentgenski spekter, dobljen z merjenjem uranovega stekla.	48
Slika 24: Razdelitev rumeno-zelenih stekel z metodo glavnih komponent [109].	49
Slika 25: Koncentracija UO v odvisnosti od PbO.	50
Slika 26: Koncentracija CaO v odvisnosti od Al ₂ O ₃ [109]. Številke in črke se nanašajo na tabelo 4.	51
Slika 27: Koncentracija UO v odvisnosti od koncentracije MgO [109].	52
Slika 28: Zbirka rdečih stekel, pripravljenih na meritve.	52
Slika 29: Razdelitev rdečih stekel v skupine z metodo glavnih komponent po merjenju na rdečem območju [109].	56
Slika 30: Razdelitev rdečih stekel v skupine z metodo glavnih komponent po merjenju, .	56

Slika 31: Koncentracija MgO v odvisnosti od Na ₂ O na rdečih površinah.....	57
Slika 32: Koncentracija K ₂ O v odvisnosti od koncentracije Na ₂ O.....	58
Slika 33: Koncentracija CaO v odvisnosti od koncentracije K ₂ O.....	58
Slika 34: Diagram prikazuje porazdelitev stekel glede na sestavo alkalnih oksidov.	59
Slika 35: RBS spekter, pomejen na rdeči stekleni površini.....	60
Slika 36: Značilni primerki analiziranega stekla z najdišča Tonovcov grad.	61
Slika 37: Porazdelitev stekel iz Tonovcovega gradu z metodo glavnih komponent [126]..	64
Slika 38: Koncentracije K ₂ O v odvisnosti od MgO [126].	65
Slika 39: Koncentracija Ti ₂ O v odvisnosti od koncentracije Fe ₂ O ₃ [126].....	66
Slika 40: Koncentracija ZrO v odvisnosti od SrO [126].	67
Slika 41: Primerki granatov, ki smo jih analizirali z metodama PIXE in PIGE [132].....	69
Slika 42: Koncentracije CaO v granatih v odvisnosti od koncentracij MgO.....	74
Slika 43: Porazdelitev granatov v tri skupine, ki ustrezajo trem značilnim tipom [132]...	74
Slika 44: Razdelitev granatov v pet tipov skupin po Calligaru [27]. Granati iz Slovenije so prisotni le v skupinah I – III [132].....	75
Slika 45: Trojni diagram FeO-MgO-CaO z vrisanimi slovenskimi granati [142].	75
Slika 46: Zlat nakit z vgrajenimi smaragdi [143].....	77
Slika 47: Razdelitev smaragdov z metodo glavnih komponent [143].	78
Slika 48: Koncentracija Na ₂ O v odvisnosti od koncentracije MgO [143].....	79
Slika 49: Medeninasti novci, ki smo jih analizirali (tabela 10) [151].	82
Slika 50: Dobljene koncentracije cinka v novcih.	83
Slika 51: Zbirka novcev za analizo slednih elementov [151].	85
Slika 52: Ohranjeni fragmenti strelnega orožja [160].	87
Slika 53: Merilni sistem za mapiranje vzorcev.	89
Slika 54: Program za mapiranje – nastavitev lege preiskovanega vzorca. Z motorčki premikamo vzorec v smeri x-y.	89
Slika 55: Določitev števila točk za analizo in nastavitev začetne točke za mapiranje.	90
Slika 56: Prikaz programa tik pred začetkom merjenja in mreža točk na izbranem območju vzorca.	91
Slika 57: Koncentracijski zemljevidi vzorca aes rude.....	92
Slika 58: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Proba.....	94
Slika 59: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Gordijana.....	95
Slika 60: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Voluzijana.....	96
Slika 61: Koncentracijski zemljevidi srednjeveškega fragmenta, ki prikazuje prizor oznanjenja.....	98
Slika 62: Meritev črnila s sistemom za mapiranje vzorcev.....	99
Slika 63: Koncentracijski zemljevidi vzorca črnila.....	100
Slika 64: Meritev knjige Gratae posteritati z metodo PIXE.	101
Slika 65: Meritev PIXE v točkah 1–3 na naslovni strani [175].....	104
Slika 66: Analiza barvnih pigmentov v točkah 4–11 [179].	105
Slika 67: Meritev PIXE v točkah 12–17 [179].	106
Slika 68: Meritev PIXE na Herbersteinovem portretu: na bradi in plašču ter na ozadju [179].	106
Slika 69: Meritev PIXE v različnih barvnih točkah [179].	107

Slika 70: Meritev PIXE na točkah 30–36 v knjigi [179].....	108
Slika 71: Linearne korelacije kobalta, železa in arzena v odvisnosti od silicija v modrem barvilu.	109

Tabele

Tabela 1: Najmočnejše črte gama, ki jih sevajo lahki elementi [20].	19
Tabela 2: Seznam najmočnejših črt, ki jih seva ozadje.	20
Tabela 3: Nekateri barvni kovinski ioni.	32
Tabela 4: Koncentracije, izmerjene v rumeno-zelenih steklih v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.	47
Tabela 5: Koncentracije, izmerjene na rdečih površinah, v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.	54
Tabela 6: Koncentracije, izmerjene na prozornih površinah rdečih stekel, v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.	55
Tabela 7: Izmerjene koncentracije na steklih z najdišča Tonovcov grad, v masnih %. Vrednosti pod mejo detekcije so označene z n.d.	62
Tabela 8: Koncentracije oksidov v vzorcih granatov so podane v masnih %. Vrednosti n.d. označujejo koncentracije pod detekcijsko mejo.	70
Tabela 9: Primerjava oksidov v smaragdih iz arheoloških predmetov, v primerjalnih smaragdih in po podatkih iz literature (v masnih %). Vrednosti n.d. označujejo koncentracije pod detekcijsko mejo.	80
Tabela 10: Elementne koncentracije v medeninastih novcih (v masnih %).	83
Tabela 11: Koncentracije elementov v novcih iz kovnice v Amisosu in v rimskih novcih iz avgustejskega obdobja ter Julijana II. (v masnih %).	86
Tabela 12: Koncentracije elementov v vzorcih strelnega orožja (v masnih %).	87
Tabela 13: Ploskovne gostote elementov pri meritvah pigmentov v knjigi Gratae posteritati (v $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Vrednosti pod mejo detekcije so označene z n.d. [175].	102

Kratice

Seznam kratic, ki so v uporabi v doktorskem delu, po abecednem vrstnem redu:

ADC	... analogno digitalni pretvornik
AES	... atomska emisijska spektroskopija
ASTM	... Ameriško združenje za preizkušanje materialov
AXIL	... program za obdelavo rentgenskih spektrov
FWHM	... širina energijske porazdelitve na polovični višini
GEOPIXE, GUPIX	... programa za analizo spektrov PIXE
GRILS	... program za analizo spektrov gama
IBA	... spektroskopske metode z ioni
IJS	... Institut "Jožef Stefan", Ljubljana
MCA	... večkanalni analizator
MIC	... Mikroanalitski center na Institutu "Jožefa Stefan", v Ljubljani
NIM	... Nuclear Instrumentation Module, digitalni procesor
NIST	... Državni urad za standarde in tehnologijo (National Institute of Standards and Technology) v ZDA
NMS	... Narodni muzej Slovenije
ORIGIN	... program za risanje diagramov in drugo delo s podatki
PCA	... metoda glavnih komponent (Principal Component Analysis)
PIGE	... protonsko vzbujeni žarki gama
PIXE	... protonsko vzbujeni rentgenski žarki
RBS	... Rutherfordovo povratno sipanje
SSKJ	... Slovar slovenskega knjižnega jezika

Poglavje 1

Uvod

V doktorskem delu želim prikazati uporabo ionskih spektroskopskih metod (IBA- ion beam analysis) na različnih predmetih, predvsem takšnih, ki so del kulturne dediščine. Kulturna dediščina je rezultat ustvarjanja človeka in njegovih dejavnosti v družbi v preteklosti. Je zapuščina predmetov, odraz religije, delovanja skupine ali celotne družbe. Predmeti so se podedovali iz preteklih generacij, se vzdržujejo v sedanjosti in so obnovljeni v korist prihodnje generacije. S preučevanjem arheoloških ostankov lahko rekonstruiramo življenjske navade v preteklosti, se seznanimo oziroma pojasnimo delovanje družbe v starih časih. S preučevanjem arheoloških predmetov si lahko pomagamo tudi pri razumevanju arhitekture, tehnologije in na splošno bivanja v tistem času. Ker so predmeti zelo pogosto edinstveni in nezamenljivi, imajo veliko zgodovinsko vrednost, zato moramo narediti vse, da se pri raziskovanju in analizah ne poškodujejo.

Ionske spektroskopske metode so pomembna skupina novodobnih analitskih tehnik. Z njihovo uporabo lahko na dokaj enostaven način določimo sestavo preiskovanega vzorca. Vse metode IBA so zelo občutljive in omogočajo zaznavanje elementov na površini [1, 2]. Z metodami IBA je bilo narejenih že veliko raziskav [1-15] in marsikatera uganka je bila razrešena prav z njihovo pomočjo. Veliko prednost teh metod predstavlja tudi njihova natančnost. Med ionskimi spektroskopskimi metodami se bomo posvetili predvsem metodama protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov in protonsko vzbujenih žarkov gama. Metode so začeli razvijati in uporabljati od leta 1960 dalje. K temu je pripomogel tudi hiter razvoj polprevodniških detektorjev, saj so z ločljivostjo presegli scintilacijske detektorje. Metodo so pozneje poimenovali metoda PIXE [16-19] in je danes predvsem analitsko orodje za raziskave na različnih interdisciplinarnih področjih, kot so medicina, biologija, arheologija itd.

Za kemijske analize arheoloških predmetov uporabljamo različne metode, med katerimi pa moramo izbrati take, ki so neporušne. Idealne metode za analizo dragih, nenadomestljivih predmetov so zato ionske spektroskopske metode. Analitski postopki temeljijo na uporabi sevanj, ki se vzbudijo pri interakciji ionov z atomi v vzorcu. Energija, ki jo ioni ob ustavljanju v tarči predajo atomom, se sprosti z izsevanjem fotonov ter elektronov s karakterističnimi energijami. Prednosti teh metod pred ostalimi so predvsem nedestruktivnost, velika natančnost in sposobnost, da lahko hkrati določimo veliko elementov. Metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE) je zelo občutljiva, prav tako pa se metode med seboj dopolnjujejo. Metodo PIXE najpogosteje dopolnjujemo z metodo protonsko vzbujenih žarkov gama (PIGE [16-20]), saj je metoda

zelo primerna za določanje koncentracij izbranih lahkih elementov v homogenih debelih tarčah. Meritve se lahko izvajajo sočasno in ni treba veliko priprav za analizo vzorca. Metode uporabljamo za določanje koncentracij posameznih elementov v vzorcu. Pri naših raziskavah se bomo najprej osredotočili na stekla, medenino, preučili bomo dve vrsti dragih kamnov, zlatih predmetov, kovin itd. Glavni namen raziskave je določiti predmetom njihovo starost, poiskati ustrezno kategorizacijo artefaktov, najti izdelovalce oz. geografsko pripadnost. Glede na dobljene rezultate analiz pa lahko preverimo oziroma potrdimo tudi pristnost arheoloških ali umetniških predmetov.

Karakterizacijo arheološkega stekla otežuje dejstvo, da je le malokateri izdelek ohranjen v celoti. Večina steklenih predmetov je bila skozi stoletja burnih sprememb, vojn in družbenih preobratov popolnoma ali deloma uničenih. Pomanjkljivi podatki o steklarski industriji v preteklosti na območju evropskega prostora dodatno otežujejo vrednotenje arheološkega stekla [10, 15, 21, 22]. Pri ocenah starosti, izvirnega področja in načina izdelovanja posameznih steklenih predmetov nam v veliki meri pomaga kemična analiza. Končna ocena izvora in nastanka stekla pa ni odvisna le od kemične analize primarnih prvin in oksidov nečistoč v izdelkih, pač pa tudi od količine in vrste primarnih surovin – recepture, ki prav tako pripomore k nastanku končnega izdelka.

Z ionskimi spektroskopskimi metodami želimo opraviti kemično analizo steklenih predmetov in po podatkih o sestavi ugotoviti vir surovin, tehnološke postopke, načine uporabe. Predmetom s konca 19. in začetka 20. stoletja želimo določiti izvor oz. ugotoviti, ali je možna opredelitev vzorcev glede na izdelovalce. Iz literature [21-23] in iz inventarnih knjig lahko ugotovimo, da so analizirani predmeti zavedeni tudi kot izdelki čeških steklarn [24, 25]. Predvsem pa bi radi dokazali, da so analizirani predmeti tudi iz naših krajev. S tem bi potrdili, da je bilo v tistih časih na našem ozemlju kar nekaj steklarn – glažut, ki so izdelovale tudi umetniško in tehnično zahtevnejše izdelke. Slovenska rdeča in uranova stekla so bila do sedaj še neraziskana. S podobnimi raziskavami pa so se ukvarjali predvsem na Češkem, saj je znano, da so najboljši mojstri izhajali prav iz češkega mesta Haide (danes Novy Bor).

Na arheološkem področju se bomo ukvarjali z analizo granatov, ki so vdeleni v različne arheološke predmete, kot so na primer fibule in pasne spone [6, 26]. Predmete z granati so izkopali predvsem na območju današnjega Kranja. Pri analizi granatov se bomo osredotočili na njihov izvor, saj bi na naše ozemlje lahko prišli iz različnih krajev (Češka ali Indija), odsotnost kakega vira (na primer Češke) pa lahko pokaže na drugačne politične razmere, ki so povezane z naselitvijo Slovanov. Z raziskavami granatov so se v preteklosti ukvarjali tudi drugi priznani strokovnjaki (Calligaro, Mathis) [27-31]. Po zaključkih iz njihovih raziskav bomo utemeljili tudi izvor granatov s slovenskih najdišč.

Med drage kamne spadajo tudi smaragdi, ki so jih z arheološkimi raziskavami prav tako našli v Sloveniji. Ker je njihov izvor še uganka, ga želimo določiti z našimi metodami. Po do sedaj znanih podatkih so bili antični viri smaragdov v Evropi, Egiptu, Afganistanu in morda tudi na Uralu. Naše raziskave potekajo v sodelovanju z drugimi institucijami, saj jim s fizikalno-kemijskimi metodami pomagamo določiti izvor najdenih predmetov oz. jih umestimo v okolje.

Z metodo, ki jo bomo razvili za določitev koncentracijskih zemljevidov, bomo povečali uporabnost metode PIXE. Do sedaj smo vzorec lahko merili le v eni točki, zdaj pa bomo

lahko določili območje, ki nas zanima, in opravili meritve na mreži točk. Ko bomo vzorec pomerili, bomo lahko narisali koncentracijske zemljevide in iz njih razbrali, kakšne metode so uporabljali za izdelavo in iz katerih surovin so naredili predmet. Iz koncentracijskih zemljevidov bomo dobili tudi več informacij o samem vzorcu, kaj se je z njim dogajalo, kakšne tehnike so bile v rabi in kakšno recepturo so poznali pri sami izdelavi. Glede na literaturo in raziskave [32, 33] drugih znanstvenikov in raziskovalcev se nadejamo, da bomo naredili velik korak in metodo še izboljšali.

Meritve bomo izvajali na tandemskem pospeševalniku, ki je postavljen v Mikroanalitskem centru na Institutu “Jožefa Stefan”, (IJS). Spektroskopske metode z ioni temeljijo na uporabi sevanj, ki se vzbudijo pri interakciji ionov z atomi v vzorcu. Energija, ki jo ioni ob ustavljanju v tarči predajo atomom, se sprosti z izsevanjem fotonov in elektronov s karakterističnimi energijami.

Poglavje 2

Fizikalno ozadje in pregled metod

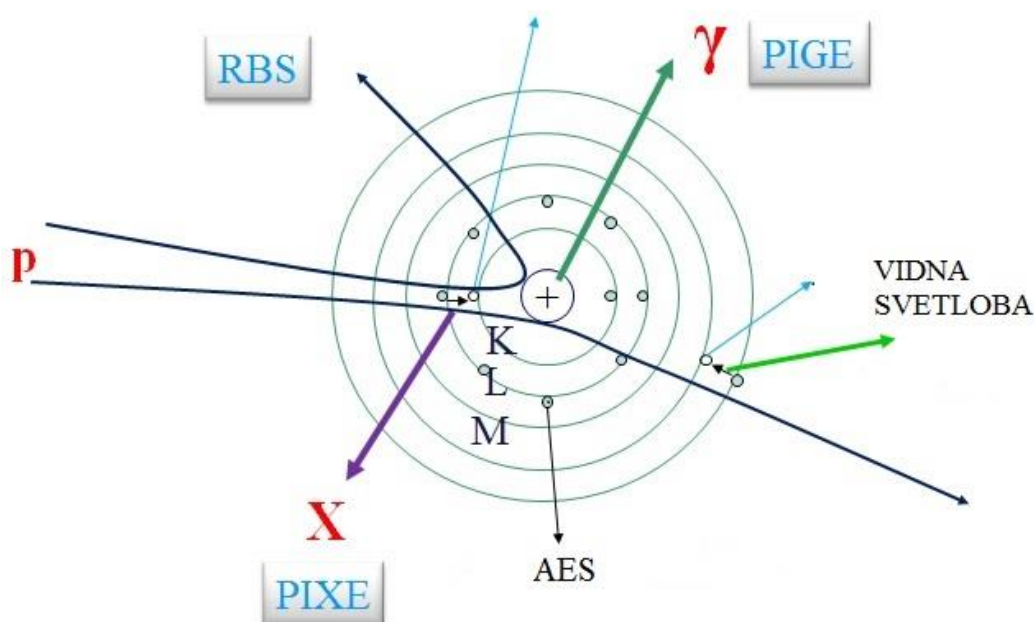
2.1 Fizikalne osnove

2.1.1 Elektronsko stanje atoma

Elektroni v atomu zasedajo le določena stanja. Prosti elektroni imajo lahko poljubne energije, elektroni v atomu pa le določene energije, ki so značilne za vrsto elementa. Čim višja je energija, tem bolj so zgoščena elektronska stanja. Atom seva fotone, če njegovi elektroni preskočijo iz stanj z večjo energijo v stanja z manjšo energijo. Energija izsevanih fotonov je enaka razliki energij začetnega in končnega stanja elektronov.

Mirujoč prosti elektron ima energijo nič. Gibajoč se prosti elektron ima pozitivno energijo. Elektron v notranjosti atoma pa ima zaradi vezave na atomsko jedro manjšo energijo kot prosti elektron, tako da je njegova energija negativna. Čim bližje je elektron jedru, tem bolj bodo njegova elektronska stanja, ki jih zaseda, negativna, in energija elektronov v atomih je tem bolj negativna, čim večje je vrstno število elementa. Atom je v osnovnem stanju, če njegovi elektroni zasedajo stanja z najmanjšimi možnimi energijami. Pri vzbujenem atomu (vzbudimo ga s segrevanjem ali z dovedeno energijo ob trku) je vsaj en elektron v višjem stanju, kakšno nižje stanje pa je prazno. Vzburjen atom slej ali prej z emisijo fotona preide v osnovno stanje [34].

Elektronska energijska stanja v atomu razvrstimo v energijske lupine. Energijska lupina obsega stanja, katerih energije se ne razlikujejo mnogo. Energijska stanja sosednjih lupin se mnogo bolj razlikujejo kot stanja znotraj posameznih lupin. Posamezne lupine označimo z velikimi črkami od K naprej. Druga možnost je, da lupine označimo s celim, kvantnim številom n : $n=1$ za lupino K itd. Naslednja višja lupina L ima 8 stanj, lupina M pa 18 stanj. Posamezno energijsko stanje lahko zaseda le en elektron. Energijsko stanje je ali zasedeno z enim elektronom ali prazno (Paulijevo izključitveno načelo) [35]. Če so atomi nevzbujeni, zasedajo elektroni stanja z najnižjimi možnimi energijami. Za vsak element periodnega sistema je ugotovljeno, kako so elektroni razporejeni po posameznih lupinah. Od njihove razporeditve so odvisne kemijske lastnosti elementa. Pomembna je razporeditev predvsem zunanjih elektronov [16, 34].



Slika 1: Pregled ionskih spektroskopskih metod.

2.2 Rentgenske fluorescenčne metode

Radioaktivnost je prisotna že od samega nastanka Zemlje. Prvi je rentgenske žarke odkril Wilhelm Conrad Röntgen [36] leta 1895, ko jih je opazoval s katodno cevjo in fluorescenčnim zaslonom. Opazil je namreč, da sevanje osvetljuje zaslon, tudi če je zavarovan pred sevanjem iz katodne cevi. Ker je bilo to sevanje zanj nekaj novega oz. neznane vrste, ga je poimenoval sevanje žarkov X. Za to izjemno odkritje je prejel tudi prvo Nobelovo nagrado za fiziko leta 1901. Najprej se je metoda uporabljala v medicini, sedaj pa je uporaba rentgenskih žarkov zelo široka. Raziskave z rentgenskimi žarki iz radioaktivnih snovi je prvi naredil Chadwick [37] leta 1912.

Z obstreljevanjem elementov z delci α sta skupaj z Röntgenom raziskovala njihovo pretvorbo in preučila naravo atomskega jedra. Odkrila sta karakteristično sevanje iz atomov. Leta 1896 je Antoine Henrie Becquerel po naključju odkril naravno radioaktivnost pri proučevanju fosforescence uranovih soli. Radioaktivnost kot pojem je uvedla znanstvenica Marie Curie [38, 39]. Z raziskavami radioaktivnih kemijskih elementov je navdušila tudi moža Pierra. Izdelala sta razne aparature za eksperimente, predvsem s področja radioaktivnosti. Dve leti pozneje sta zakonca odkrila še radioaktivno snov radij.

Na začetku je bilo navdušenja več kot znanja in le počasi so prodirala spoznanja o nevarnostih in tveganju zaradi sevanja. Uveljavilo se je namreč prepričanje, da uporaba rentgenske svetlobe ne more imeti negativnih učinkov, saj je človeška čutila ne zaznajo in ne povzroča nikakršnih bolečin. Na žalost je tako pojmovanje privedlo do tega, da je za marsikoga spoznanje in zavedanje o resničnih posledicah prekomerne izpostavljenosti prišlo prepozno. Rentgensko sevanje so uporabljali predvsem v medicini za diagnostiko,

ko pa je prišlo do razvoja pospeševalnikov za raziskave v jedrski fiziki, so sevanje uporabili tudi na drugih področjih.

2.3 Metodologija

Naše delo temelji na meritvah arheoloških predmetov, ki so edinstveni, zato moramo skrbno paziti nanje v času merenj. Pri delu uporabljamo nedestruktivne analitske metode, da na analiziranih predmetih ne pustijo sledov analize in jih ne poškodujejo, kar je bistvenega pomena. Meritve so se izvajale na tandemskem pospeševalniku, ki je postavljen v Mikroanalitskem centru (MIC) na Institutu “Jožefa Stefan”, (IJS). Spektroskopske metode z ioni temeljijo na uporabi sevanj, ki se vzbudijo pri interakciji ionov z atomi v vzorcu. Energija, ki jo ioni ob ustavljanju v tarči predajo atomom, se sprosti z izsevanjem fotonov ter elektronov s karakterističnimi energijami. Metodi, ki smo ju uporabljali pri analizah, sta metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE) in metoda protonsko vzbujenih žarkov gama (PIGE). Z metodo PIXE ne moremo analizirati lahkih elementov, ker se njihovi rentgenski žarki preveč absorbirajo, zato analitski postopek dopolnimo z metodo protonsko vzbujenih žarkov gama. S PIGE določamo koncentracije izbranih lahkih elementov v homogenih debelih tarčah. Prednost metode PIGE je velika občutljivost za elemente $Z \leq 20$, velika prodornost žarkov gama in razmeroma velika globina (50–100 μm), ki jo dosežemo s protoni energije okoli 3 MeV. Rutherfordovo sipanje (RBS) uporabljamo kot spektroskopsko tehniko, s katero raziskujemo strukturo površin in debelino tankih plasti. Pri tem upoštevamo dva pojava: 1) energija sipanih ionov je odvisna od mase atomov v tarči, 2) ioni se v tarči ustavljajo, tako da glede na energijo sipanih ionov lahko sklepamo, kako globoko v tarči so se sipali. Pri tej metodi zaznamo delce, ki se sipajo nazaj pod sipalnimi koti, ki so večji od $\theta > 90^\circ$. Kadar kemijske sestave vzorca ne poznamo, jo uporabimo v kombinaciji s PIXE. Z uporabo metod PIXE in PIGE izmerimo kemijsko sestavo vzorca, s kombinacijo metod RBS in PIXE pa nato določimo stehiometrijo ter strukturo in debelino tankih plasti na površini vzorca [40, 41].

Koncentracije določimo z merjenjem jakosti spektralnih črt v rentgenskem spektru vzorca. Te so posledica obstreljevanja tarče z MeV protoni, ki ionizirajo notranje lupine atomov v tarči. Tako nastale vrzeli se zapolnijo z elektroni iz višje ležečih lupin. Najizrazitejše karakteristične črte v rentgenskem spektru atoma so črte K, ki ustrezajo razpadu atoma z vrzeljo v lupini K. Število zaznanih karakterističnih žarkov K pa je sorazmerno gostoti atomov v tarči. Merjenje jakosti karakterističnih črt omogoča določanje koncentracije elementov v vzorcu. Prednost metode PIXE je predvsem velika občutljivost (meja detekcije posameznega elementa 1–10 $\mu\text{g/g}$), PIXE je absolutna metoda (umeritev s standardi ni obvezna), metoda je nepoškodovalna (predvsem pomembno za analizirane predmete, ki so del arheološke in kulturne dediščine), z ekstrakcijo protonskega žarka iz vakuumskega sistema je mogoče analizirati predmete, ki jih ni mogoče meriti v vakuumu (tekočine, večji vzorci). Protonsko vzbujeni žarki X pri metodi PIXE v predmetu ne povzročajo škode.

2.3.1 PIXE

Metodo PIXE je prvič predstavil Johansson [42] leta 1970 na Tehniškem Inštitutu v Lundu. Uporabil je 2 MeV protonski žarek in visokoločljivi Si(Li) detektor. Metoda se je izkazala za zelo občutljivo in neporušno. Dokazali so tudi, da lahko z visoko ločljivostjo analizirajo tudi sledne elemente. Za analizo slednih elementov so uporabljali tudi druge metode, vendar je pri drugih metodah sama priprava vzorcev zapletena in predolgotrajna. Metoda PIXE [16, 43, 44] je zelo uporabna za analizo materialov, saj je zelo hitra in tudi priprave vzorca za meritve skorajda ni. Analiziramo lahko elemente, ki imajo $Z > 11$ in koncentracije v območju nekaj ppm. Postopek analize s PIXE poteka v dveh fazah. Najprej se določijo elementi glede na karakteristično energijo vrhov v spektru sevanja, nato pa se glede na jakost sevanja določi tudi, koliko je posameznega elementa, prisotnega v vzorcu. Metoda PIXE hkrati uvaja kvalitativne in kvantitativne prednosti v enem samem merjenju. Da sta razvoj in razširitev metode potekala zelo hitro, obstaja nekaj razlogov. Zavedanje o stanju okolja in vse večji interes o problematiki okolja sta vodila k metodi, ki lahko detektira tudi sledne elemente. Majhni pospeševalniki so bili vse bolj dostopni in prisotni v laboratorijih. Razvoj metode je zahteval boljše poznavanje atomskih parametrov in hkrati spodbudil raziskave v atomski fiziki [18, 45]. Zgodovinski razvoj je mogoče najti v nekaterih preglednih člankih [42]. Tehnične izboljšave in uporabe metode PIXE na številnih znanstvenih področjih so bile predstavljene na različnih mednarodnih konferencah PIXE [46-50].

Najpogosteje za sevanje uporabljamo protone, saj imajo v snovi največji doseg. Nabiti delci se v snovi ustavljajo. Imajo omejen doseg in vzbujeni rentgenski žarki se že delno absorbirajo v samem vzorcu. Visokoenergijski proton zadene atom in izbije elektron iz notranje lupine. Atom ostane v vzbujenem stanju z vrzeljo v notranji lupini. Atom želi ponovno vzpostaviti energetske stabilno stanje, zato nastalo vrzel zapolni elektron iz višje ležeče lupine. Proces za zapolnitev vrzeli v notranjih lupinah sta izsevanje karakterističnega fotona in Augerjev prehod elektronov. Z energijsko analizo sevanja iz vzorca lahko določimo elemente, ki sestavljajo vzorec. Izsevan karakteristični foton ima energijo enako energijski razliki med vrzelma pred in po izsevanju. Augerjev elektron pa ima kinetično energijo enako razliki med vrzelma, zmanjšano za ionizacijsko energijo. Ker se Augerjevi elektroni v snovi ustavljajo, se energije elektronov, ki pripadajo izbranim prehodom, razmažejo in premaknejo. Zaradi tega lahko z Augerjevo spektroskopijo analiziramo le vzorce v obliki tankih plasti. Debelejše plasti pa analiziramo s fotoni, saj njihova energija ostane nespremenjena. Verjetnost, da pride do sevalnega prehoda, se imenuje fluorescenčni pridelek ω . Le-ta za lupino K narašča z atomskim vrstnim številom Z .

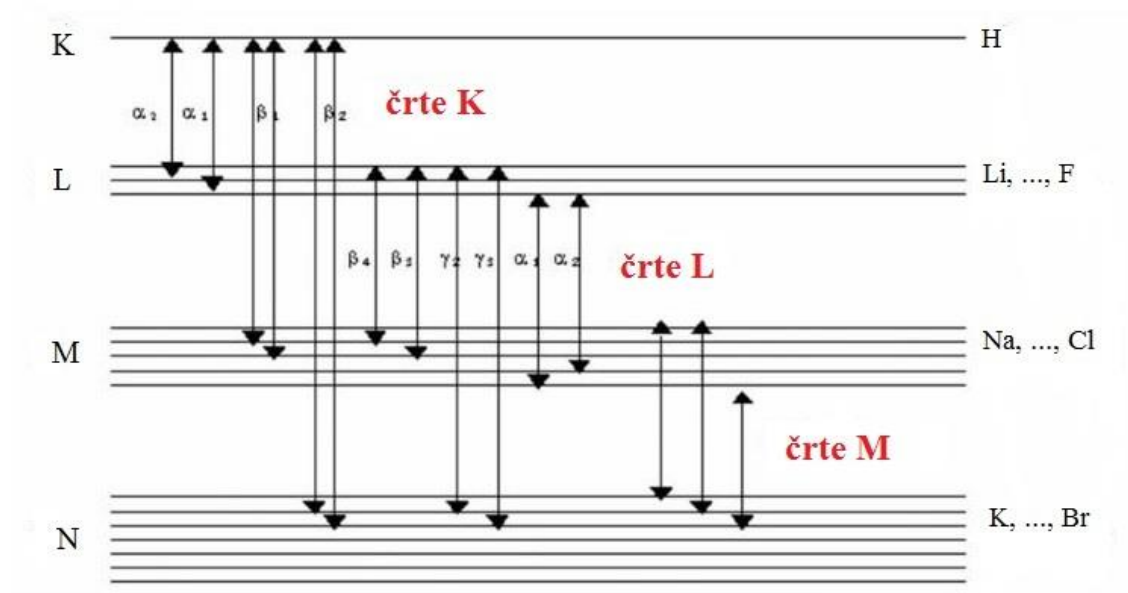
2.3.1.1 Razpad vrzeli

Po trku protona z atomom le-ta ostane v vzbujenem stanju z vrzeljo v notranji lupini. Takšno stanje ni stabilno in zato razpade. Ker je pri energijah vpadnih protonov, ki pridejo v poštev pri metodi PIXE, čas preleta atoma (10^{-18} s) znatno krajši od življenjskega časa vrzeli, ki nastane pri ionizaciji (10^{-16} s), lahko v prvem približku razpad obravnavamo neodvisno od ionizacije. Razpad vzbujenega stanja z vrzeljo v notranji

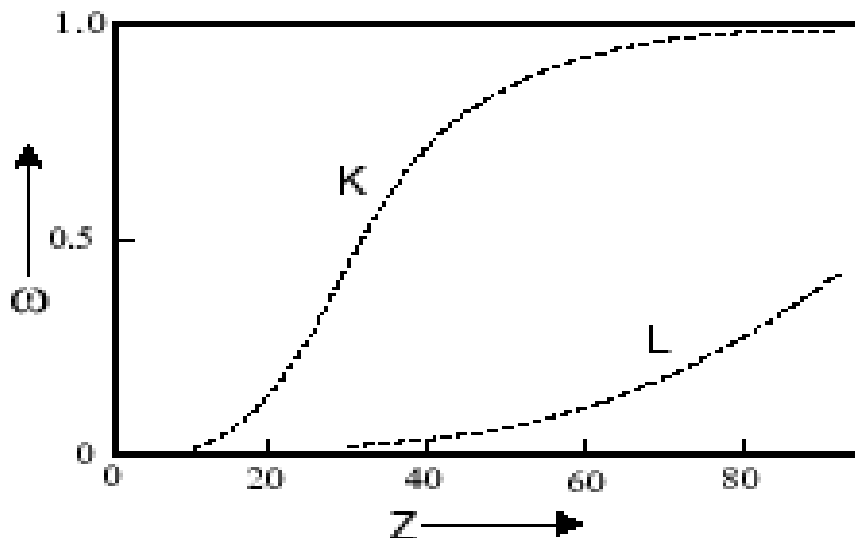
lupini poteka s prehodom elektrona iz višje ležeče lupine. Najbolj verjetna procesa zapolnitve vrzeli v notranjih atomskih lupinah sta Augerjev prehod ter izsevanje karakterističnega fotona.

2.3.1.2 Rentgenski spekter

Vzbujena stanja elektronov v notranjih lupinah lahko natančno opišemo v sklopitvi spin-tir (LS). Vrzeli v lupini se lahko zapolni z elektronom iz kateregakoli stanja, za katerega veljajo dipolna izbirna pravila: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$. Izsevani žarki tako ustrezajo vrzelim v lupini K, L ali M (slika 2). Najmočnejšo črto imenujemo α , drugo najmočnejšo β in tretjo γ [51]. Razmerja jakosti posameznih spektralnih črt so določena z razmerji širin za ustrezni sevalni prehod. Vrednosti za lupino K so podane v [52]. Vrednosti za razmerje med črtama K_β in K_α so podane v tabelah [53] in se zelo dobro ujamejo z eksperimentalnimi vrednostmi.



Slika 2: Spektroskopske oznake karakterističnih spektralnih črt, ki ustrezajo prehodom med notranjimi lupinami.



Slika 3: Fluorescenčni pridelek ω v odvisnosti od vrstnega atomskega števila Z [54].

Semiempiričen izraz za izračun fluorescenčnih pridelkov je podal Bambynek [55]:

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right)^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=0}^3 B_i Z^i \quad (1)$$

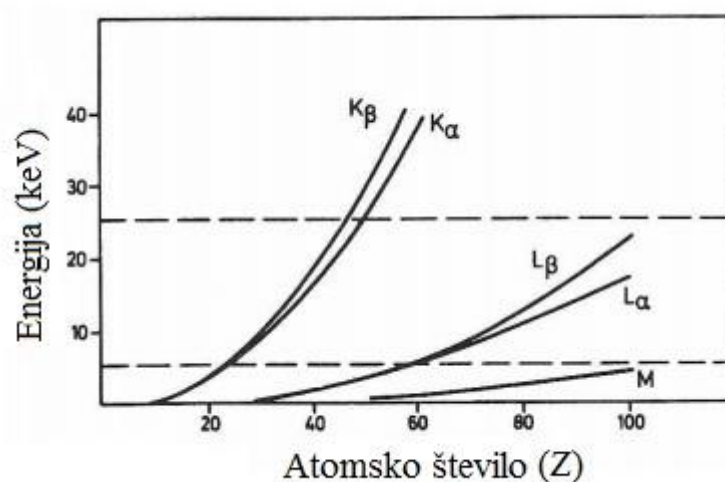
vrednosti koeficienta B_i so podane v tabelah.

Nastanek osnovnih črt K in L [56] je podan na sliki 2. Številske vrednosti energijskih prehodov in poimenovanje posameznih črt so tabelarično podani v Bearden [57, 58].

Narejenih je bilo veliko teoretičnih računov za razmerje K_α/K_β za vse prehode v lupino K, vendar je nekaj pomanjkljivosti še zlasti v območju $Z=21$ do $Z=32$, kjer se polni tudi lupina 3d. Točne vrednosti razmerja K_α/K_β so potrebne zaradi prekrivanja spektralnih črt, ki se pojavijo med črto K_α elementa Z in črto K_β elementa $Z-1$. Zaradi omejene ločljivosti rentgenskih detektorjev pri lahkih elementih navadno ne ločimo med črtama $K_{\alpha 1}$ in $K_{\alpha 2}$.

Pomembna lastnost in hkrati prednost metode PIXE je tudi ta, da lahko analiziramo različne predmete (tekoče, trdne, v prahu, velike, majhne). Glavna prednost analize PIXE z zunanjim žarkom pa je tudi ta, da so lahko predmeti poljubne oblike in poljubne velikosti. To je zelo pomembno za predmete, ki se ne smejo poškodovati, npr. slike, artefakti.

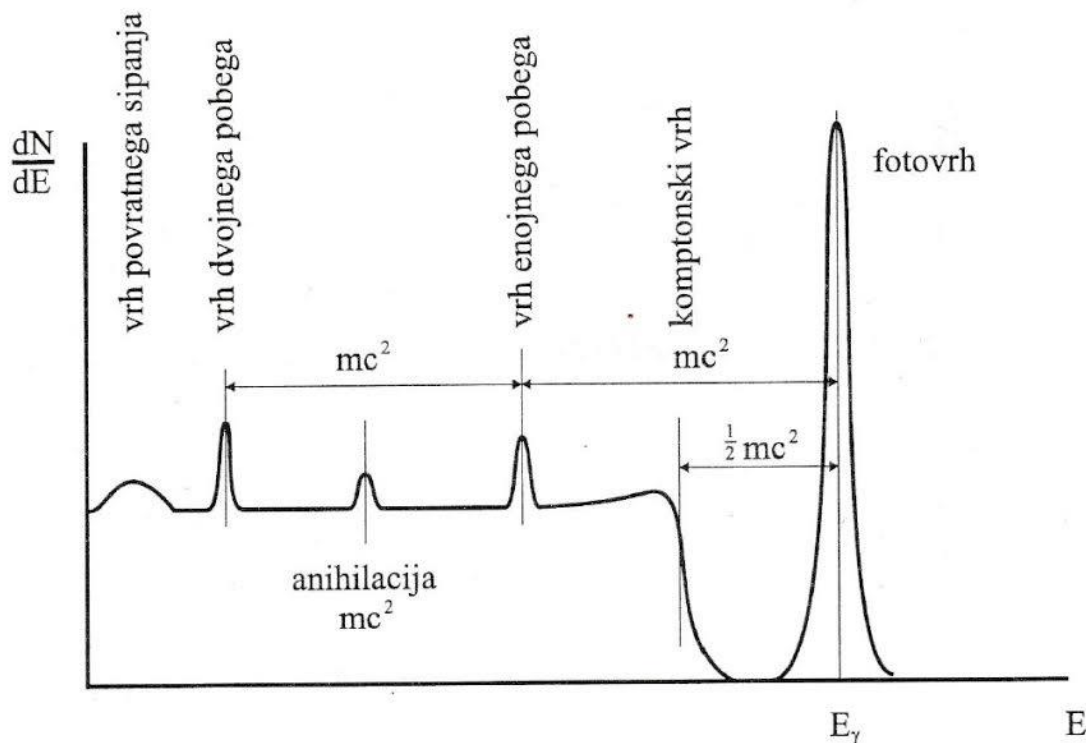
Izkoristek Si(Li) detektorja je dokaj konstanten v območju med 5-25 keV, vendar se močno spremeni pri nižjih oz. višjih energijah. Na sliki 4 je jasno videti, da je detekcija črt K najboljša v območju $20 < Z < 50$, črt L pa za $Z > 50$.



Slika 4: Detekcijsko območje spektralnih črt v odvisnosti od njihove energije in vrstnega števila atomov [54].

2.3.1.3 Oblika spektra gama

Na sliki 5 vidimo primer izmerjenega spektra gama. V spektru opazimo različne strukture, ki jih dobimo, če detektor obsevamo s fotoni. Fotovrh najdemo pri največji energiji. Tu se foton gama s fotoefektom absorbira v detektorski snovi. Pri tem fotoelektron izgubi vso kinetično energijo v občutljivem delu detektorja. Porazdelitev (oblika fotovrha), ki pripada vpadnim delcem z idealno ostro določeno energijo, je Lorentzova [59], pri slabši ločljivosti detektorja pa približno Gaussova [60]. Širina črte na polovični višini (FWHM) je tudi merilo za ločljivost detektorja [61]. Komptonsko ozadje sega do energije, ki je približno $\frac{1}{2} mc^2$ manjša od energije črte. Komptonsko sipanje je prevladujoče v lahkih atomih in pri večjih energijah [62]. Na sliki 5 vidimo tudi vrh enojnega in vrh dvojnega pobega, ki se zgodita, če iz detektorja uidejo anihilacijski fotoni z energijo mc^2 . Vrh enojnega pobega v spektru je od fotovrha manjši za mc^2 , če pa iz detektorja uideta oba fotona, pa je vrh pri energiji, ki je za $2 mc^2$ manjša od fotovrha. V spektru pa se lahko pojavi še vrh povratnega sipanja.



Slika 5: Izmerjeni spekter vira fotonov gama z energijo E_{γ} [51].

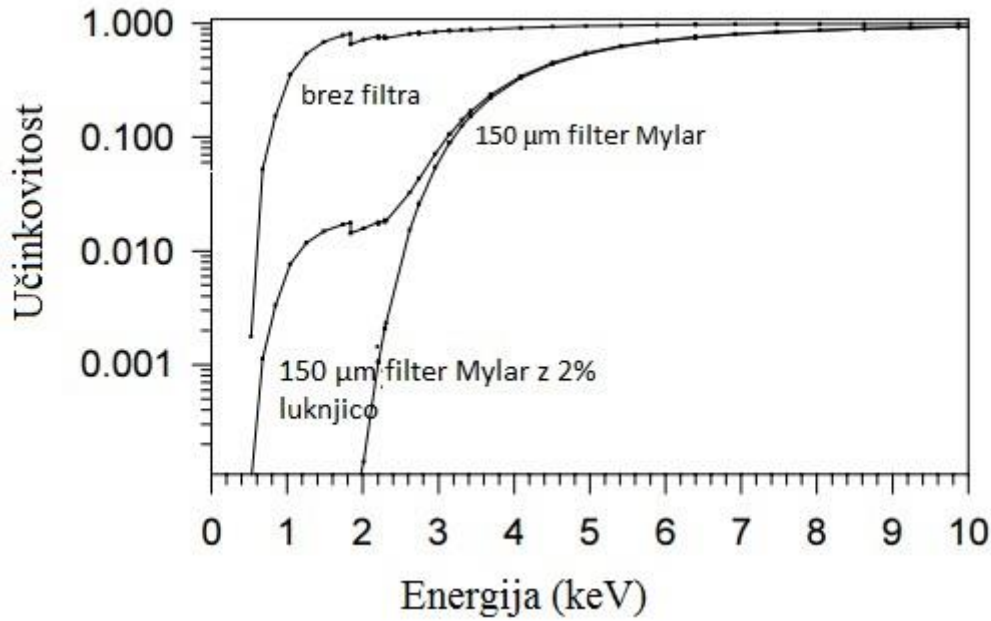
2.3.1.4 Izkoristek detektorja

Izkoristek Si(Li) detektorja lahko določimo bodisi neposredno z meritvami bodisi s teoretičnimi napovedmi. Teoretično je izkoristek detektorja odvisen od prostorskega kota $\Omega/4\pi$ in njegove števne učinkovitosti ε_i . Učinkovitost detektorja lahko izračunamo po izrazu:

$$\varepsilon = \frac{\Omega}{4\pi} e^{-\sum_{i=1}^4 \mu_i t_i} f_E (1 - e^{-\mu_{Si} D}) \quad (2)$$

V prvem delu izraza upoštevamo absorpcijo fotonov v samem detektorju. Izraz f_E odraža izgube zaradi pobega silicijevih žarkov K, medtem ko zadnji del v enačbi opisuje vpliv debeline detektorja D . Za 3 mm Si(Li) detektorje ta postane pomembna pri energijah, ki so višje od 10 keV [63].

Najpomembnejši in najbolj občutljiv del krivulje je pri nizkih energijah (od 0,5 do 5 keV), kar lepo vidimo tudi na sliki 6. Neposredno merjenje učinkovitosti na tem območju je nemogoče, saj ne obstaja standard, ki bi seval fotone pri teh energijah. Lahko pa uporabimo meritve PIXE na standardih iz čistih elementov.



Slika 6: Števena učinkovitost detektorja rentgenskih žarkov pri različnih filtrih [63].

2.3.1.5 Tanka tarča

Preseke za izsevanje rentgenskih žarkov s protoni označimo s σ_i^x . Za lupino K lahko presek za tvorbo žarkov K_α zapišemo v obliki:

$$\sigma_i^x = \frac{\sigma_i \omega_i}{1 + \frac{K_\beta}{K_\alpha}}, \quad (3)$$

kjer je σ_i ionizacijski presek za celotno lupino K, ω_i je fluorescenčni pridelek, $1 + \frac{K_\beta}{K_\alpha}$ pa predstavlja relativni delež črte K_α . Presek protonskega žarka naj bo A , vzorec v času t zadene N_p protonov. Gostoto protonskega toka tako zapišemo :

$$j_p = \frac{N_p}{At}. \quad (4)$$

Z N_i označimo število atomov v vzorcu znotraj žarka. Število izsevanih rentgenskih žarkov tako zapišemo

$$Y_i^{tot} = \sigma_i^x j_p t N_i \quad (5)$$

Delež fotonov, ki jih zazna detektor, je podan s faktorjem ϵ_i . Pri tem je ϵ_i izkoristek detektorja, η_i pa prepustnost absorberjev med okencem detektorja in tarčo. Število

atomov, ki se znajdejo znotraj žarka, zapišemo $N_i = \frac{m_i N_A}{M_i}$. M_i je molska masa atomov i , N_A pa Avogadrovo število. Maso izrazimo z delno masno gostoto ρ_i in dobimo $N_i = \frac{\rho_i N_A A d}{M_i \cos(\alpha)}$. Kot α je vpadni kot protonov na tarčo. Produkt $j_p A t$ je število protonov N_p , tako da za število izmerjenih rentgenskih žarkov v detektorju velja:

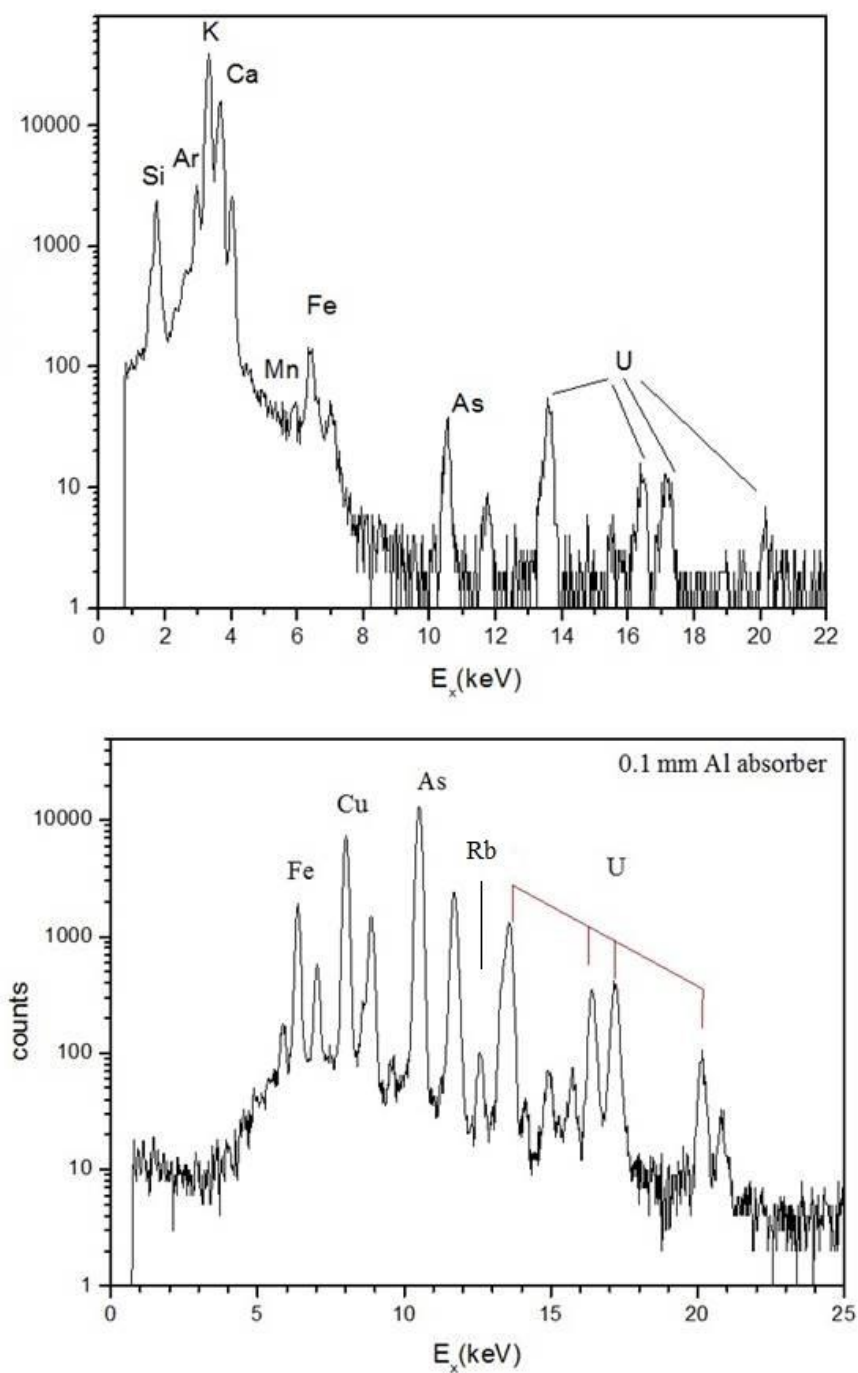
$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i \sigma_i^x}{M_i} \frac{q_i}{\cos(\alpha)} . \quad (6)$$

S q_i smo označili ploskovno gostoto $\rho_i d$. Faktor $\cos(\alpha)$ pa opozarja na to, da je tarča nagnjena za kot α proti žarku [4, 51].

2.3.1.6 Absorberji

Ker smo pri hitrostih štetja omejeni s časovno ločljivostjo sistema (1000–2000 sunkov/s), ostane edini prost parameter čas meritve. Da bi pri meritvah zmanjšali visoke hitrosti štetja, uporabljamo filtre, ki so nameščeni pred rentgenskim detektorjem. S tem se zmanjša hitrost štetja nizkoenergijskih rentgenskih žarkov. Najprimernejši filtri so folije iz različnih polimernih materialov, kot so na primer mylar, kapton, pleksi steklo itd., saj so sestavljene iz lahkih elementov ogljika, kisika in vodika ter v spektru ne dobimo nobenih absorpcijskih robov [64]. Nekaj sto mikronov debele folije skoraj popolnoma oslabijo Al in Si črte K, medtem ko se črte pri elementih, kot sta kalij in kalcij, bistveno zmanjšajo. Za absorber uporabljamo tudi aluminijeve folije različnih debelin. Pomanjkljivost filtrov pa je v tem, da se lahki elementi popolnoma izničijo oz. jih zmanjšamo do te mere, da jih v spektru morda niti ne opazimo več. Za take primere uporabimo filter z majhno luknjico. Imenujemo ga "funny filter" in je idealen za analizo PIXE v širokem energijskem območju [44, 51].

Selektivno filtriranje upošteva tudi prisotnost absorpcijskih vrhov. Za vzorce, kjer se en element oz. skupina elementov nahaja v določenem delu spektra, kjer je občutljivost majhna, lahko z ustrezno izbiro filtra bistveno izboljšamo zmogljivost metode PIXE.

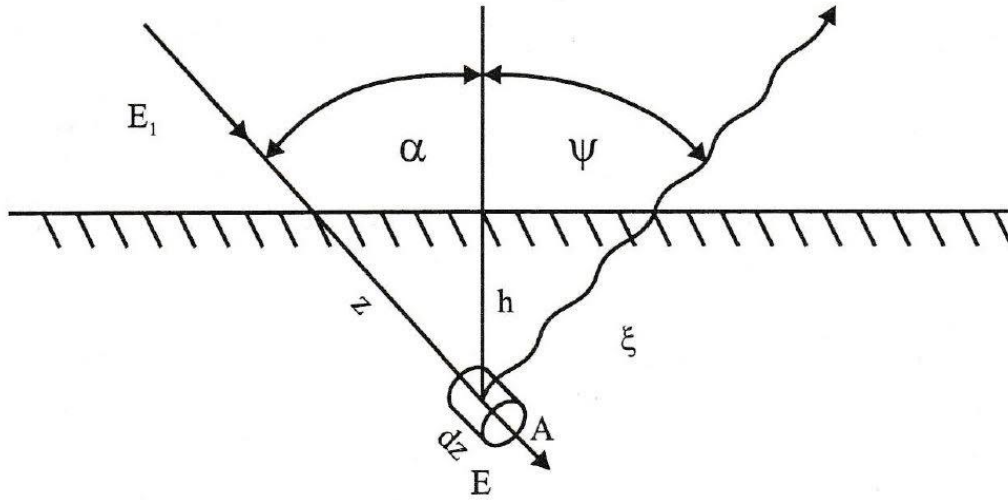


Slika 7: Rentgenski spekter uranovega stekla. Nizkoenergijski del spektra je udušen z 0,1 mm debelim aluminijevim absorberjem.

2.3.1.7 Debele tarče

Največkrat imamo opravka z debelimi tarčami, zato si bomo sedaj pogledali, kako se lotimo njihove analize. Pri debelih tarčah nas zanima masni delež nekega elementa v tarči. Masni delež x_i lahko definiramo z delnimi gostotami ρ_i kot ρ_i/ρ , kjer je ρ gostota

merjenega vzorca. Protoni pri prodiranju skozi debelo tarčo izgubljajo energijo in s tem se manjša ionizacijski presek.



Slika 8: Vzbujanje rentgenskih žarkov v debeli tarči [51].

Prispevek rezine debele tarče podaja enačba :

$$dY_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i}{M_i} \sigma_i(z) e^{-(\mu_i \xi(z)) \rho_i} dz \quad (7)$$

V enačbi smo upoštevali absorpcijo rentgenskih žarkov na poti iz tarče in odvisnost preseka od globine. Dolžino poti ξ v tarčah z ravno in gladko površino lahko zapišemo kot:

$$\xi = \frac{\cos\alpha}{\cos\psi} z, \quad (8)$$

kjer je α vpadni kot ionskega žarka, ψ pa izstopni kot rentgenskih žarkov.

Z integracijo enačbe izračunamo pridelek rentgenskih žarkov debele tarče :

$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i T_i}{M_i} x_i. \quad (9)$$

Integracijo po z moramo prevesti v integracijo po energiji, saj je presek funkcija protonske energije:

$$dz = \frac{dz}{dE} dE = dE / (dE / dz) = -\frac{dE}{\rho S(E)}, \quad (10)$$

kjer je $S(E)$ zavorna sila, ki ni odvisna od gostote.

Sedaj iz enačbe (9) zberemo energijsko odvisne količine in zapišemo faktor debele tarče T_i .

$$T_i = \int_0^{E_1} \frac{\sigma_i^x}{S(E)} e^{-(\mu_i^x(E))} dE \quad (11)$$

Izraz za T_i je odvisen od deležev vseh elementov v vzorcu, saj vsi vplivajo na zavorno silo ter atenuacijo fotonov v tarči [4, 20, 51].

2.3.2 Metoda PIGE

Metodo PIXE običajno kombiniramo z metodo protonsko vzbujenih žarkov gama – PIGE [16, 44, 65]. Z metodo PIGE določimo koncentracije lahkih elementov v vzorcu. Metodo izvajamo pri višjih energijah (3–4 MeV) kot PIXE. Analitsko ima veliko občutljivost za elemente $Z \leq 20$. Prodornost protonov v tarči je večja, tudi do 100 μm , prav tako je velika tudi prodornost žarkov gama iz tarče, ki se v zraku ne absorbirajo v tako veliki meri kot rentgenski žarki.

Pri obstreljevanju tarče s protonskim žarkom izmerimo pridelek žarkov gama (Y_i) v debeli tarči. Zapišemo ga z enačbo

$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p \frac{\varepsilon_i \eta_i}{M_i} N_a x_i \int \frac{\sigma_\gamma}{S(E)} dE, \quad (12)$$

kjer je $\Delta\Omega$ prostorski kot detektorja, N_p je število vpadlih projektilov, ε_i izkoristek detektorja, η_i prepustnost absorberja, σ_γ presek za tvorbo žarkov, x_i pa je masni delež elementa.

Presek za vzbuditev vmesnega jedra je sestavljen iz prispevkov različnih resonanc. Resonančno odvisnost preseka opiše Breit-Wignerjeva formula [66]:

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{k^2} \frac{g \Gamma_i \Gamma_f}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (13)$$

kjer je k valovni vektor projektila, Γ_i je širina prehoda v začetno stanje, Γ_f je širina končnega stanja za izbrani razpad, E_R je resonančna energija in g je statistični faktor.

Prispevek resonance je v celoti zajet v pridelku žarkov gama v primeru, če je energija protonskih projektilov večja od izbrane resonančne energije za nekaj resonančnih širin. Potem lahko pridelek podamo z zvezo

$$\Sigma = \int \sigma_\gamma dE = \frac{2\pi^2 g \Gamma_i \Gamma_f}{k^2 \Gamma}. \quad (14)$$

Pridelek žarkov gama v debeli tarči pri energiji projektilov, ki je večja od različnih resonančnih energij, lahko približno podamo z

$$Y_i = \frac{\Lambda\Omega}{4\pi} N_p \frac{\varepsilon_i \eta_i}{M_i} N_A \frac{x_i}{\langle S \rangle} \sum_j \Sigma_{ij}, \quad (15)$$

kjer je $\langle S \rangle$ povprečna zavorna sila na projektil v tarči, $\sum_j$ pa je prispevek vseh resonanc

z energijami do vpadne energije projektilov.

Masne deleže pa lahko natančno določimo le s standardi:

$$x_i = x_{st} \frac{Y_i}{N_p} \frac{N_p^{st}}{Y_i^{st}} \frac{\langle S \rangle}{\langle S^{st} \rangle}, \quad (16)$$

Indeks *st* označuje količine, ki se nanašajo na standarde.

2.3.2.1 Detekcija fotonov gama

Za analizo protonsko vzbujenih žarkov gama imamo na voljo scintilacijski ali polprevodniški germanijev detektor. Za dobro energijsko ločljivost žarkov gama izberemo polprevodniški germanijev detektor. Scintilacijski detektor pa uporabimo pri analizi zelo lahkih elementov – ogljika, dušika, fluorja, saj ti elementi sevajo trde žarke gama z energijami nekaj MeV [20, 51]. Pri meritvah spektrov elementov z $Z > 10$ je najbolj učinkovit polprevodniški detektor, kajti ti elementi sevajo mehkejša žarke gama z energijo do 3 MeV (tabela 1).

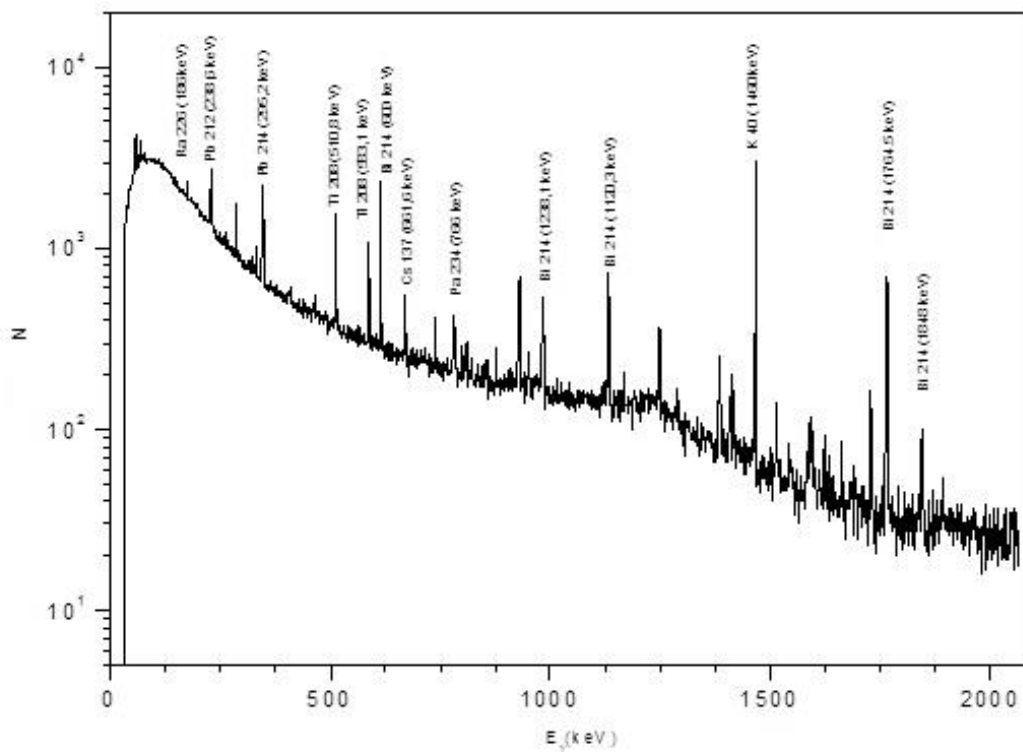
Tabela 1: Najmočnejše črte gama, ki jih sevajo lahki elementi [20].

element	energija črte (keV)	jedrska reakcija
Si	1266	$^{30}\text{Si}(p, \gamma)^{31}\text{P}$
	1273	$^{29}\text{Si}(p, p_1\gamma)^{29}\text{Si}$
	1779	$^{28}\text{Si}(p, p_1\gamma)^{28}\text{Si}$
	2028	$^{29}\text{Si}(p, p_2\gamma)^{29}\text{Si}$
O	459	$^{16}\text{O}(p, \gamma_1)^{17}\text{F}$
	871	$^{17}\text{O}(p, p_1\gamma)^{17}\text{O}$
	1982	$^{18}\text{O}(p, p_1\gamma)^{18}\text{O}$
P	1266	$^{31}\text{P}(p, p_1\gamma)^{31}\text{P}$
S	1219	$^{34}\text{S}(p, p_1\gamma)^{35}\text{Cl}$
Cl	1219	$^{35}\text{Cl}(p, p_1\gamma)^{35}\text{Cl}$
Mg	585	$^{25}\text{Mg}(p, p_1\gamma)^{25}\text{Mg}$
	975	$^{25}\text{Mg}(p, p_2\gamma)^{25}\text{Mg}$
	1369	$^{24}\text{Mg}(p, p_1\gamma)^{24}\text{Mg}$
Al	844	$^{27}\text{Al}(p, p_1\gamma)^{27}\text{Al}$
	1014	$^{27}\text{Al}(p, p_2\gamma)^{24}\text{Mg}$
	1369	$^{27}\text{Al}(p, \alpha\gamma)^{24}\text{Mg}$
Na	440	$^{23}\text{Na}(p, p_1\gamma)^{23}\text{Na}$
	1634, 1636	$^{23}\text{Na}(p, p_2\gamma)^{23}\text{Na}$

Prispevek črt naravnega ozadja zmanjšamo z namestitvijo svinčenega oklepa na detektor in s tem, da tok protonov naravnomo tako, da je hitrost štetja vzbujenih žarkov gama zelo velika v primerjavi s štetjem črt iz ozadja [20, 51].

Tabela 2: Seznam najmočnejših črt, ki jih seva ozadje.

element	energija črte (keV)
^{40}K	1460,8
^{214}Bi	1120,3
^{226}Ra	186,2
^{212}Pb	238,6
^{137}Cs	661,6
^{212}Pb	238,6
^{208}Tl	583,1
^{234}Th	63,3



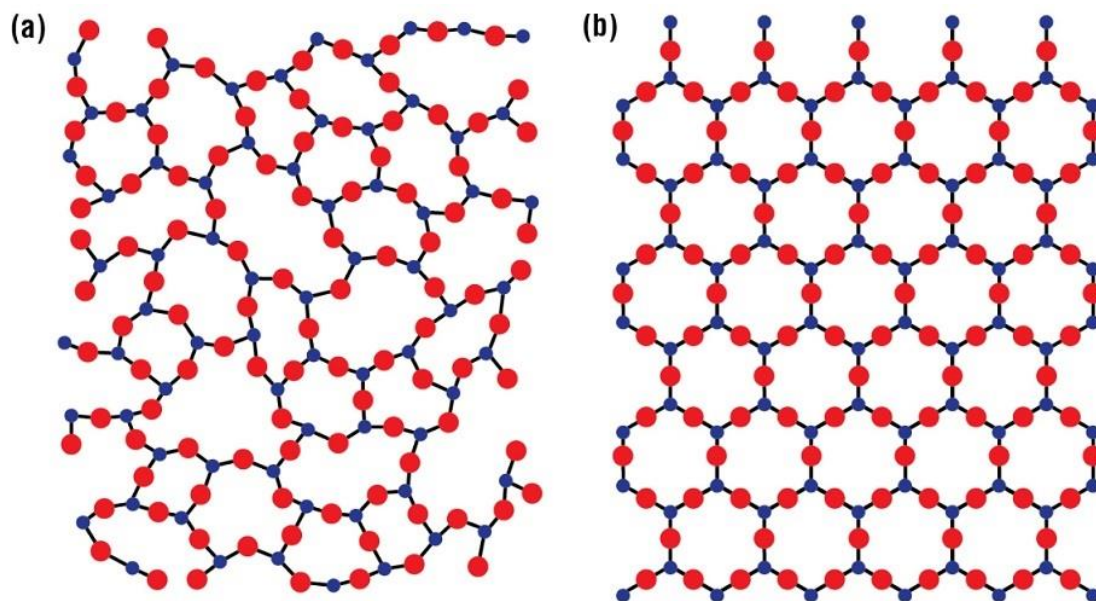
Slika 9: Naravno ozadje pri spektroskopiji gama [51].

Poglavje 3

Steklo

Steklo je nedvomno eden najpomembnejših materialov, kar jih poznamo. Ne vemo natančno, kdaj se je začelo uporabljati, vendar so najstarejši najdeni predmeti iz obdobja okoli 3000 let pred našim štetjem. Najdemo ga v različnih oblikah, različnih barvah in v različnem življenjskem okolju. Z njim se srečujemo praktično iz dneva v dan, saj je prisotno tako v gradbeništvu, medicini, umetnosti, prehrabni industriji itd. Uporablja se za izdelavo oken, očal, posode, kozarcev, veliko se uporablja tudi za izdelavo laboratorijske steklovine, izolatorjev, okraskov itd. Pri določanju izvora in starosti arheološkega stekla se pojavi težava, ker je le malo izdelkov ohranjenih v celoti. Velika večina steklenih predmetov je bila skozi dolgo zgodovino uničena; ohranili so se le posamezni fragmenti v obliki črepinj. Problem nastane tudi, ker se je steklarska obrt prenašala iz roda v rod in je bilo izdelovanje stekla oz. receptura skrbno varovana skrivnost. Zaradi tega se soočamo tudi s pomanjkljivo dokumentacijo o sami recepturi izdelovanja stekla. Steklo tvorijo osnovne sestavine, talila, stabilizatorji in barvila.

Steklo je amorfna, trdna snov (slika 10). Steklo je ponavadi krhek material in optično prozoren. Najbolj znana vrsta stekla, ki se uporablja že stoletja za okna, je natrij-kalcijevo steklo, sestavljeno iz približno 75 % silicijevega dioksida (SiO_2), Na_2O , CaO in več manjših dodatkov. Pogosto se izraz steklo uporablja v omejenem smislu. V znanosti je izraz steklo navadno definiran v veliko širšem smislu in pomeni le posebno vrsto predmetov, tako da vključuje vsak trden material, ki ima nekristalno (tj. amorfno) strukturo in ki kaže steklast prehod, ko ga ohlajamo v tekočem stanju [67]. V tem širšem smislu so lahko stekla iz precej različnih razredov materialov: kovinskih zlitin, ionske taline, vodnih raztopin, molekularnih tekočin in polimerov. Glede na strukturo so lahko snovi v kristalnem ali amornem stanju. Steklo spada med slednje. Amorfno stanje je stanje, ko se v trdnem stanju ohrani nepravilen razpored, kot je v raztopini. Ko pa se molekule pravilno razporedijo med seboj in tvorijo pravilno kristalno mrežo, govorimo o kristalnem stanju.



Slika 10: Amorfna struktura a) in kristalna struktura stekla b) [68].

3.1 Definicija stekla

Za besedo steklo najdemo več definicij. V Slovarju slovenskega knjižnega jezika (SSKJ [69]): *stêklo -a s (é) trda, krhka, navadno prozorna snov, ki se dobi s taljenjem kremenca, sode in dodatkov.*

Klasična definicija stekla temelji na zgodovinskih informacijah.

Klasična definicija stekla: *Steklo je podhlajena tekočina* [67]. (Težava pri tej definiciji nastane, ker obstaja tudi posebno steklo, ki ga lahko pripravimo, ne da bi bilo v tekočem stanju.)

Po opredelitvi Ameriškega združenja za preizkušanje materialov (ASTM) je steklo *anorganski produkt fuzije, ki je ohlajen brez kristalizacije* [70]. (Izključuje polimerno steklo.)

Alternativna definicija 1: *Steklo je tekočina, ki je izgubila svojo sposobnost za tečenje* [67, 70]. (Ta definicija je že bolj blizu modernemu fizikalnemu pogledu.)

Alternativna definicija 2: *Steklo je trdna snov, ki ne kaže dolgega reda dosega* [71, 72].

3.2 Naravno steklo

Človek uporablja naravno steklo že več tisoč let. Naravni kremen (osnovna sestavina stekla) najdemo v treh kristalnih oblikah, ki so kremen, tridimit in kristobalit. Najpogostejši med njimi je kremen. Steklarji so uporabljali predvsem kremenov pesek. Naravno steklo je z delovanjem naravnih pojavov, ki ustvarjajo visoko temperaturo (vulkanski izbruhi, udarci strele, trki meteoritov), nastalo potem, ko se je kamnina hitro stalila in nato še hitreje strdila.

Najstarejše naravno steklo je obsidian [67, 73-75]. Nastane, kadar se lava tako hitro ohladi, da minerali nimajo časa kristalizirati. Obsidian je podoben mineralu, vendar nima kristalne oblike, da bi to lahko bil. V naravi ga najdemo predvsem v temnejših barvah

(črna, siva, temno zelena, rdeča). Obsidian ima zelo ostre robove, zato so ga včasih uporabljali za rezila in orodje. V sodobnem času pa iz njega izdelujejo rezila za kirurške nože. Druge oblike naravnega stekla so vulkanski plovec, lešateljrit ali fulgurit in tektit [76]. Plovec je vulkanska kamnina svetle barve. Nastane z zelo hitrim strjevanjem lave ali z mešanjem lave in vode. Fulgurit je talina kremenčevega stekla, ki nastane z udarom strele v kremenov pesek. Nastanejo kremenove cevke (fulguriti), ki so lahko precej dolge. Tektit so majhni delci naravnega stekla. Nastali so pri padcu meteorita na Zemljo. Njihova sestava je podobna obsidianu, vendar vsebujejo več železa in mangana.



Slika 11: Naravno steklo obsidian [75].

3.3 Lastnosti stekla

Glavna sestavina stekla je kremen, tj. silicijev dioksid (SiO_2). Ker kovinski oksidi steklo obarvajo (npr. železov oksid), sme pesek vsebovati le 0,01–0,03 % železovega oksida. Kremen je glavna sestavina skoraj vseh stekel in od njega so odvisne tudi osnovne lastnosti in hkrati tudi struktura stekla.

Ker ima kremen zelo visoko tališče ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) in bi bila proizvodnja draga, se pesku primešajo še nekatere druge snovi, večinoma soda (Na_2CO_3), saj le-ta zniža visoko tališče kremenu. Da bi steklu povečali trdnost in kemijsko odpornost proti številnim kemijskim snovem, pesku in sodi dodajo še zmleti apnenec (CaCO_3).

Steklo je izjemno uporabno predvsem zaradi svoje prepustnosti za vidno svetlobo, saj je polikristalinične snovi praviloma ne prepuščajo. Posamezni kristaliti so lahko prozorni, njihove fasete (ploskve med zrni) pa svetlobo odbijejo in razpršijo, kar ima za posledico razpršen odboj svetlobe [77]. Steklo ne vsebuje notranjih gradbenih podenot, ki bi bile povezane z mejnimi ploskvami, zato ne sipa svetlobe. Površina stekla je običajno gladka, ker se med strjevanjem molekule podhladijo in se zato ne utegnejo zložiti v pravilno kristalno geometrijo, temveč se podrejajo površinski napetosti, ki jih zлага v mikroskopsko gladko površino. Te lastnosti dajejo steklu prozornost, ki se ohrani tudi, če steklo delno absorbira svetlobo, se pravi, če je obarvano.

Steklo lahko po zakonih optike brez sipanja lomi, odbija in prepušča svetlobo, zato je uporabno za izdelavo okenskega stekla in leč. Običajna stekla imajo lomne količnike okoli 1,5. Z dodajanjem manj gostih primesi, na primer bora, se lomni količnik zmanjša, z dodajanjem gostejših primesi, na primer kremena (kremenčevo steklo) ali svinčevega

oksida (svińčevosteklo), pa se lahko poveča do vrednosti 1,8 [77]. V zadnjem času se namesto svińčevega oksida uporabljajo manj strupeni oksidi, npr. cirkonijev, titanov in barijev oksid. Stekla z visokim lomnim količnikom, ki se uporabljajo za izdelavo brušene ali nebrušene steklene posode, dajejo bolj kromatično razpršeno svetlobo, podobno kot diamant, zato se običajno imenujejo kristalna stekla [67].

Steklo je prozorna tekočina z zelo visoko viskoznostjo in amorfno zgradbo, ki se začne mehčati pri 500–700 °C. V raztaljenem stanju se lahko piha, valja, vleče in uliva v različne votle izdelke, plošče ali zelo zapleteno oblikovane predmete. Steklo, ki ni laminirano ali kako drugače (termično) obdelano, je krhko in lomljivo, po drugi strani pa izredno trdno. Prenese do 30-krat večje tlačne obremenitve kot beton ali kamen in je zato zelo uporabno na številnih področjih.

Stekla so dobri toplotni in električni izolatorji, nimajo nobenega vonja in se zaradi gladke površine lahko čistijo. Odporna so na večino kislin, topil in drugih agresivnih kemikalij, zato so primerna za izdelavo posod za shranjevanje živil ter večine kemikalij.

3.3.1 Gostota in druge lastnosti

Gostota stekla znaša od 2500–5000 kg/m³ in je odvisna od vrste stekla. Tlačna trdnost stekla je visoka, znaša od 700 do 900 N/mm². Upogibna trdnost stekla je precej nižja in znaša od 25 do 120 N/mm², odvisno od vrste stekla. Modul elastičnosti stekla znaša približno $7,0 \cdot 10^4$ N/mm² ter Poisonovo število 0,23 [77].

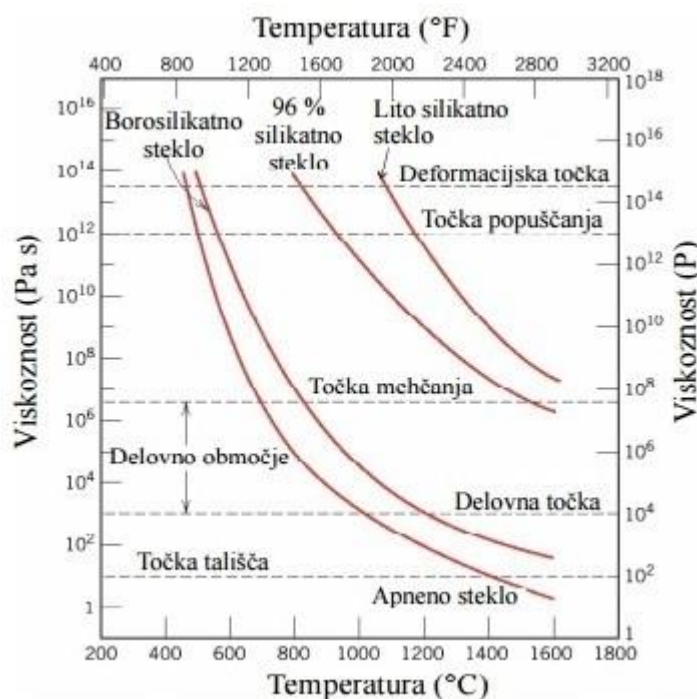
Steklo je odporno proti mnogim kemikalijam, krhko (kar je posledica načina ohlajanja) in dober električni izolator. Toplotno prevodnost ima približno 0,8 W/mK. S segrevanjem na temperaturo med 500 do 1000 °C se zmehča in ga lahko enostavno preoblikujemo. Steklo ima tudi optično lastnost, ki jo imenujemo »učinek tople grede« [77]. Močno prepušča valovne dolžine sončnega obsevanja ($0,3 \text{ mm} < \lambda < 3,0 \text{ mm}$) in je nepropustno za valovne dolžine bližnjega toplotnega sevanja (IR sevanje), ki ga oddajajo telesa v prostoru.

3.3.2 Viskoznost

Ena izmed najpomembnejših lastnosti stekla je viskoznost, ki določa pogoje za taljenje in homogenost stekla [67]. Viskoznost je sposobnost tekočine za tečenje, z drugimi besedami, močno viskozno tekočino je težko spraviti v gibanje. Tekočina z visoko viskoznostjo bo zato tekla počasi, medtem ko voda, ki ima razmeroma majhno viskoznost, teče veliko hitreje.

Razmerje med steklastim stanjem in običajnim trdnim ali tekočim stanjem lahko razumemo na podlagi dogajanja med ohlajanjem taline. Ko trdno snov v kristalni obliki segrejemo na temperaturo tališča, se spremeni v tekočino, medtem ko proces v obratni smeri imenujemo strjevanje. Tekočina se spremeni v trdno snov, če ima specifično strukturo s trdnimi kristali pod svojim zmrziščem. To je postopek kristalizacije, ki vključuje preureditev molekul v določen vzorec [77]. Stekla imajo značilno lastnost, da pri taljenju in ponovnem hitrem ohlajevanju v večini primerov ne kristalizirajo. Tu molekule ne morejo prevzeti jasne lege v kristalni strukturi. Za snov, ki kristalizira, je treba

poudariti, da se proces zgodi pri točno določeni temperaturi in pri tej temperaturi se zgodi tudi sprememba prostornine. Pri strjevanju se sprošča tudi toplota [77].



Slika 12: Prikaz glavnih točk, ki so značilne pri procesu izdelave stekla [78].

Pri ohlajanju tekoče steklaste mase se viskoznost taline poveča in temperatura pade postopoma – viskoznost doseže vrednosti, ki so tako visoke, da se za vse praktične namene snov obnaša kot toga trdna snov. Tako steklasto stanje je nenehno v tekočem stanju in se razlikuje od običajnega tekočega stanja po visoki viskoznosti. Praktično se vsak material lahko oblikuje v steklo, če se ohladi tako hitro, da ne pride do reorganizacije molekul v strukturo. Hitro ohlajanje povečuje viskoznost in s tem zmanjšuje možnost tvorbe kristalov. Razmerje med viskoznostjo stekla in temperaturo je pomembno v mnogih pogledih. Obstajajo nekatere referenčne točke oz. referenčne temperature, ki so povezane z viskoznostjo staljenega stekla.

Temperaturni razpon med delovno temperaturo in temperaturo zmečkanja (slika 12), ko je talina dovolj tekoča, da omogoča preoblikovanje pri razumnih napetostih, in hkrati dovolj viskozna, da ohrani svojo obliko po oblikovanju (rezanje, stiskanje ali pihanje), je običajno med 700 °C in 900 °C. Viskoznost v tem območju je med 10⁸ in 10¹² Pas. Po določenem času (običajno več ur) znižajo temperaturo, zaradi česar je talina vedno bolj viskozna in primerna za tvorbo stekla. To je območje, v katerem je staljeno steklo v delovnem temperaturnem območju in ima tako viskoznost, da je primerno za oblikovanje [79]. Proces oblikovanja (pihanje, vlivanje) je treba opraviti v relativno kratkem času (od nekaj sekund do nekaj minut), odvisno od dejanske sestave taline in delovnih pogojev. Točka zmečkanja je temperatura okrog 250 °C pod delovno točko in ustreza viskoznosti približno 10⁸ Pas [80].

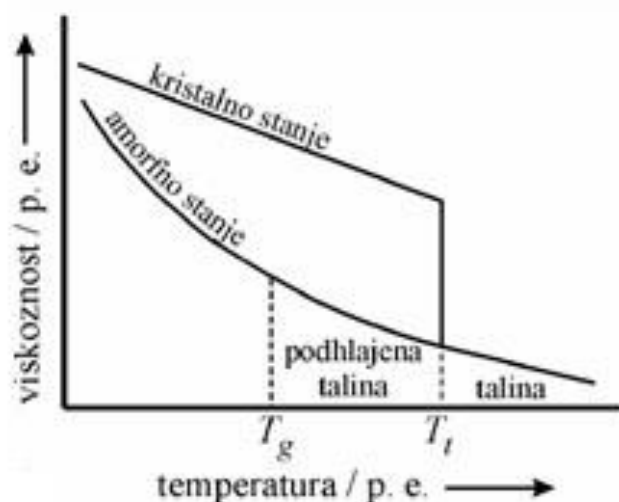
Drugi dve referenčni temperaturi sta pogosto navedeni pri oblikovanju steklenih talin. Ena je temperatura steklaste transformacije, T_g , ki se lahko določi iz meritev

temperaturne odvisnosti specifične toplote ali temperaturnega razteznostnega koeficienta stekla. Viskoznost, ki ustreza T_g pri večini stekel, ima povprečno vrednost 1011,3 Pas. Pri nižji T_g postane talina preveč viskozna za molekularno gibanje in sistem postane metastabilen glede na kristalno stanje – dobimo strukturo zmrznjene tekočine. T_g je odvisna od hitrosti ohlajanja taline [81].

Žarilna točka prikazuje temperaturo za odstranjevanje notranjih napetosti, ki nastanejo med procesom oblikovanja stekla. Stekla imajo v tej fazi viskoznost približno 1013,5 Pas. Žarjenje je proces segrevanja stekla na temperaturo kaljenja in ohranjanje te temperature za določen čas, nato sledi ohlajanje z nadzorovano hitrostjo. Steklovino moramo žariti pri temperaturi blizu kalilne točke, da preprečimo nevarnost deformacije. Pri počasnem ohlajanju zmanjšamo temperaturo sestavinam, ki ustvarjajo napetosti, potem ko steklo že postane toga. Navidezna temperatura je temperatura, pri kateri ni več konfiguracijskih sprememb stekla.

Čista snov kristalizira pri konstantni temperaturi T_t (slika 13). Iz reda kratkega dosega tako dobimo red dolgega dosega. Viskoznost take snovi se močno poveča. Viskoznost amorfne snovi pa se povečuje ob zniževanju temperature. Talina pod tališčem T_t se imenuje podhlajena talina. Pri temperaturi steklastega prehoda T_g se viskoznost tako poveča, da se atomi ne morejo več premikati drug proti drugemu. Taka snov lahko prenaša strižne obremenitve. Pri podhlajeni talini dobimo amorfnost stanja in red kratkega dosega [79, 82].

Pri ravnotežnem ohlajanju se entropija pri temperaturi tališča nenadoma zmanjša, saj snov preide iz neurejene strukture v urejeno kristalno strukturo. Če je ohlajanje hitrejšo od ravnotežnega, se entropija spreminja drugače. Naklon črte (slika 13) se ne spremeni do temperature steklastega prehoda T_g , ki pa je nižja od temperature tališča. Snov med temperaturo tališča in temperaturo steklastega prehoda imenujemo podhlajena talina. Pri temperaturi, nižji od T_g , se naklon črte krivulje zmanjša in postane podoben naklonu polne krivulje, ki ustreza kristalnemu stanju snovi. Snovi, katerih entropija ima podoben temperaturni potek kot črtkana črta in se nahajajo pri temperaturi, nižji od T_g , imenujemo stekla. Entropija stekla je večja od entropije ustreznega kristalnega stanja snovi, kar kaže na to, da je neurejenost v steklu večja od neurejenosti v kristalu. Podoben naklon obeh krivulj na sliki 13 pod temperaturo T_g je posledica dejstva, da se tako v kristalu trdne snovi kot v steklu atomi ne morejo več translacijsko gibati, niti ne morejo rotirati, kot je to možno v talini, edini način gibanja je le še vibriranje okoli ravnotežne lege. Z nižanjem temperature se v obeh primerih vibracije zmanjšujejo na podoben način – od tod podoben potek obeh krivulj. Temperatura steklastega prehoda za dano snov ni enolično določena. Njena vrednost je odvisna od hitrosti ohlajanja. Čim hitrejšo je ohlajanje, tem bolj neurejena je struktura nastalega stekla – manj časa je za vzpostavitev reda dolgega ali vsaj srednjega dosega [79, 82].



Slika 13: Prikaz viskoznosti steklaste snovi v odvisnosti od temperature [82].

3.4 Natrij-kalcijevo steklo

Med množico stekel, ki jih uporabljamo v različne namene, je najpogostejše natrij-kalcijevo steklo, ki je tudi najcenejše. Silicij lahko tudi sam tvori steklo brez drugih komponent, vendar bi bilo tako steklo predrago za komercialno uporabo. Steklu dodajamo kalcijeve okside, da zmanjšamo viskoznost in s tem delovno temperaturo, hkrati pa s tem zagotovimo tudi kemično obstojnost. Oksidna mreža je odprta struktura, v kateri je vedno na razpolago dovolj vezi, ki povezujejo poliedre za tvorjenje neprekinjene mrežne strukture [76]. To omogoča, da se v strukturo vključijo oksidi drugih kovin, ki delujejo kot modifikatorji mreže ali mrežni intermediat.

Surovine za natrij-kalcijevo steklo so silicijev dioksid SiO_2 , soda (natrijev karbonat, Na_2CO_3), ki razpade v Na_2O , in apnenec (kalcijev karbonat, CaCO_3), ki razpade v CaO . Natrij-kalcijevo steklo pridobimo iz 71 do 75 odstotkov kremenčevega peska, 12 do 16 odstotkov sode in 10 do 15 odstotkov apnenca. Sodo lahko pri izdelavi nadomesti tudi natrijev sulfat (IV) in oglje. Natrij-kalcijevo steklo se lahko tali, saj se zmehča že pri 500 do 600 °C in je v veliki meri odporno proti kemijskim vplivom, le alkalne raztopine ga hitro najedajo. To je ceneno "običajno steklo", ki se uporablja za okna, kozarce, ogledala in žično steklo. Steklo za steklenice izdelujejo iz še cenejših (manj čistih) surovin, zato vsebuje tudi železove silikate, ki dajejo steklu zeleno barvo, pa tudi alumosilikate.

3.5 Komponente kremenčevega stekla

Steklo vsebuje osnovno sestavino (modifikator), talila, stabilizatorje in barvila oz. sredstva za razbarvanje. Soda in kalijev klorid spadajo v skupino talil, apnenec in magnezijev oksid pa sta dobro znana stabilizatorja. Talila, kot sta soda ali kalijev klorid in stabilizatorji, so le redko na voljo v naravi. Natrijeve in kalijeve spojine se že od

najzgodnejših časov pridobivali s sežiganjem plevela. Delež talil v antičnem steklu je običajno večji kot v sodobnem steklu. Čeprav se relativne količine posameznih komponent lahko zelo razlikujejo, je zgornja meja njihove koncentracije običajno okoli 30 % celotne mase stekla.

Apnenec in dolomit delujeta kot stabilizatorja. Karbonati pri visoki temperaturi razpadejo, tako da se v mrežo vgradijo le kalcijevi in magnezijevi oksidi. Svinčev oksid (PbO) pri izdelavi stekla odigra vlogo talila. Znižuje tališče, kar omogoča delo pri nižjih temperaturah. Svinčevo steklo je mehkejše, ima manjšo viskoznost in se lažje oblikuje (brusi). Tako steklo ima tudi večji lomni količnik in zaradi tega močnejše odbija svetlobo in razpršuje barve. Prav zaradi tega pri brušenju pridobi na estetski vrednosti. Stabilizatorji ohranjajo strukturo ter povečujejo stabilnost stekla. Majhne količine magnezijevega oksida (MgO) ugodno vplivajo na znižanje temperature tališča [83]. Intermediati so oksidi, ki bodisi vstopijo v mrežo namesto osnovnih atomov bodisi zasedajo vmesne luknje kot modifikatorji, vendar sami ne morejo tvoriti stekel. Al_2O_3 (aluminijev oksid), TiO_2 (titanov oksid) in ZrO_2 (cirkonijev oksid) so lahko intermediati. Aluminijev oksid ima pomembno vlogo pri stabilizaciji mreže in je najpomembnejši intermediat [84]. Majhne količine barijevega oksida, borovega oksida in fluorida pogosto dodajo za znižanje tališča. Steklo ni nikoli povsem čisto, saj vedno vsebuje majhne količine drugih sestavin, ki so bodisi uvedene namenoma bodisi po naključju, saj v proces lahko vstopajo kot nečistoče pri sestavinah. Z dodajanjem majhnih količin sestavin, ki običajno predstavljajo manj kot 5 % celotne mase stekla, lahko pomembno izboljšamo določene lastnosti stekla. Primesi, o katerih govorimo kot o sledeh, lahko steklo obarvajo ali razbarvajo.

3.6 Talila

Talila znižujejo temperaturo taljenja. Učinkovita talila v steklu so oksidi alkalnih kovin. Pridobivali so jih iz mineralnih nahajališč in s sežiganjem obalnih in puščavskih rastlin [85]. Na območju srednje in severne Evrope pa so za talilo veliko uporabljali pepeliko (K_2CO_3), ki so jo pridobivali iz pepela listavcev [86].

3.6.1 Soda (Na_2CO_3)

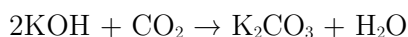
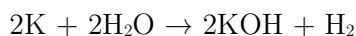
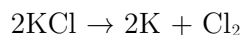
Natrijeve spojine so pri izdelavi stekla uporabljali že od samega začetka. V preteklosti so jih steklarji pridobivali iz sedimentov slanih jezer – njihov vir so bile večinoma alge ali druge morske rastline. Najbolj poznana nahajališča mineralnih natrijevih spojin, ki nastopajo pod imenom natron, so območja slanih jezer Wadi Natrun v Egiptu [87]. Drugi vir alkalij so rastline, bogate z natrijem, in so jih mnogi raziskovalci privzeli kot glavni vir alkalij pri izdelovanju prazgodovinskih stekel. Alkalijske rastline za rimska, islamska in evropska stekla so pridobivali tudi iz natrijevega bikarbonata, natrijevega karbonata, manjših količin kuhinjske soli in natrijevega sulfata ter nekaterih organskih snovi. To so s pridom uporabljali zlasti v puščavskih območjih. Natron za izdelavo stekla mora biti čist in bogat z natrijevim karbonatom in relativno brez kloridov in sulfatov.

Nahajališča natrona so bila jezera na območju Aleksandrije in Kaira. Natron vsebuje zelo majhne količine kalijevega, magnezijevega in aluminijevega oksida ($K_2O < 1 \%$, $MgO < 1 \%$), zato se tako steklo imenuje tudi natronovo steklo. Nizka vsebnost MgO in K_2O kaže na to, da so bile alge ali morska sol vir alkalnih snovi [83]. Stekla, ki so bila narejena z dodatkom rastlinskega pepela, večinoma vsebujejo več magnezija in kalija kot natronova stekla. Natronova stekla so bila prevladujoča vrsta stekla v Sredozemlju in Evropi od sredine prvega tisočletja pred našim štetjem do 9. stoletja našega štetja. Dodatek alkalij znižuje temperaturo mehčanja od $1710\text{ }^{\circ}\text{C}$ do okoli $728\text{ }^{\circ}\text{C}$ [88].

3.6.2 Pepelika (K_2CO_3)

V gozdnatih predelih srednje in severne Evrope so namesto sode uporabljali pepeliko. Pepeliko so pridobivali iz lesnega pepela. Največ so za pepeliko uporabljali bukov les; v nekaterih predelih so ga nadomestili tudi s hrastovim. Pepelika odigra vlogo modifikatorja pri tvorbi stekla. Glavna sestavina pepelike je kalijev karbonat, ki nastane po kristalizaciji lužine lesnega pepela in vinskega kamna. V preteklosti so ga proizvajali s praženjem pepelike v plavžu, kamor so jo dodajali za odstranjevanje nečistoč. Kalijev karbonat ali pepelika se proizvaja industrijsko z elektrolizo kalijevega klorida. Med elektrolizo nastane kalijev hidroksid, ki se nato z ogljikovim dioksidom pretvori v kalijev karbonat:

Elektroliza:



Kalijeva stekla imajo precej manjšo odpornost na vremenske vplive kot natrijeva stekla. Pozitivna korelacija med magnezijevim in kalijevim oksidom je pokazatelj, da je bil magnezij dodan s kalijem kot nečistoča v alkalnem viru in ne s kalcijem kot stabilizatorjem [89].

3.7 Stabilizatorji

Stabilizatorji v steklu ohranjajo strukturo in pripomorejo k temu, da je steklo kemično bolj obstojno in stabilno. V steklu se vežejo z materiali, ki formirajo steklo, in s talili.

3.7.1 Apnenec

Apnenec so dodajali steklu kot samostojno surovino ali pa vezanega s kakšno drugo komponento. Naravni apnenec je nastal kot sediment lupin morskih organizmov. Apnenec je lahko prisoten v apnenčasti zemlji in rastlinskem pepelu, ki je bogat z apnencem. Če

smo uporabili kremenov pesek kot vir kremenca, je lahko vseboval apnenec kot nečistočo, na primer v obliki lupin mehkužcev. Apnenec v školjkah lahko nastopa v aragonitni ali kalcitni obliki. Uporaba nečistega kremenovega peska lahko uvede tudi znatne količine drugih elementov, zlasti aluminija. Vsebnost stroncija, ki kaže podobno geokemično obnašanje kot kalcij, lahko pokaže, ali se je apnenec dodal kot aragonit (visoka vsebnost stroncija) ali kot kalcit (malo stroncija). Velika vsebnost stroncija v splošnem kaže na to, da so uporabljali obalni pesek [89].

3.7.2 Magnezijev oksid

MgO se običajno vnaša v steklo z dolomitom ali dolomitnim apnencem. Že majhne količine magnezijevega oksida ugodno vplivajo na znižanje tališča. Če izmerimo pozitivno korelacijo med kalcijem in magnezijem, je bil vir magnezija dolomitni apnenec. Apnenec in magnezijev oksid običajno predstavlja-ta približno 10 % sestave stekla [89].

3.8 Intermediati

3.8.1 Aluminijev trioksid

Aluminijev trioksid ali alumina (Al_2O_3) je pogosta sestavina stekla. Znižuje koeficient toplotnega raztezanja stekla, povečuje mehansko in toplotno odpornost ter povečuje kemično stabilnost. Preveč Al_2O_3 pa povečuje viskoznost stekla, kar vpliva na slabšo taljivost in otežuje delo s takim steklom. Z Al bogato steklo se je veliko uporabljalo v zgodnjem steklarstvu. Aluminij je najpogostejše prišel v steklo z drugimi surovinami kot nečistoča [85]. Običajno se pojavlja v nizkih koncentracijah (1–5 %). Glinenec ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$) je najpomembnejši vir aluminija. Pogosta oblika sta albit (namesto R_2O je Na_2O) in ortoklaz (namesto R_2O je K_2O). Nekorelirani koncentraciji SiO_2 in Al_2O_3 v steklu kažeta na to, da sta bila uvedena ločeno.

3.8.2 Fosfor

Fosfor (P_2O_5) je prisoten v kostnem pepelu in je pogosto koristna sestavina stekla. Negativna korelacija kalcij/fosfor kaže na to, da fosfor v steklo ni prišel s kostnim pepelom. Pozitivna korelacija med fosforjem in alkalijami pa pove, da fosfor izvira iz rastlinskega pepela. Pojavi se tudi v obliki apatita v nekaterih vrstah peska. Apatiti so netopni celo v talini pri visokih temperaturah in povzročajo motnost stekla. Prisotnost Al_2O_3 ali P_2O_5 v steklu povečuje stabilnost stekla.

3.8.3 Svinec

PbO (svinčev oksid) je še posebej koristen za raztapljanje nečistoč delcev, ki bi lahko povzročile napake v steklu. Svinčevo steklo (kristalno steklo) so začeli uporabljati konec 17. stoletja. V svinčevem steklu CaO nadomestimo s PbO. Svinec zmanjšuje temperaturo tališča. Svinčevo steklo se zaradi velikega lomnega količnika in večje gostote uporablja za

tesnila, optična stekla, kristalna stekla in za jedilno posodje. Svinčeva stekla vsebujejo nečistoče litargita (PbO).

3.9 Sredstva za bistrenje in doseganje motnosti stekla

Ena težjih nalog v proizvodnji stekla je bistrenje – odstranitev mehurčkov. Mehurčki so posledica plinov, zlasti hlapov ogljikovega dioksida in vode, ujetih v zgodnjih fazah taljenja ali sproščanja med taljenjem. Za tvorbo mehurčkov sta pomembna velikost zrn posameznih sestavin in velikost delcev odpadnega stekla. Če je odpadno steklo v obliki drobnih delcev, preprečimo uhajanje plinov in s tem tudi zmanjšamo možnost za nastanek mehurčkov [89]. Prisotnost mehurčkov ali tujkov v notranjosti stekla lahko privede do devitrifikacije v sosednjih območjih. Da bi se znebili mehurčkov, počakamo, da priplavajo na površje in dodamo majhne količine spojin, ki zmanjšajo nastajanje mehurčkov. Arzen in antimon sta najbolj primerni sestavini, ki pomagata, da se znebimo mehurčkov. Kalijeve in natrijeve nitrati, fluoridi (CaF_2 , NaF in Na_3AlF_6) in številni sulfati lahko prav tako delujejo kot sredstvo za bistrenje. Ti materiali so običajno prisotni v zelo majhnih količinah ($<1\%$) [83]. Antimon (Sb) v steklu je brezbarven. Bela in modra stekla so pretežno pomotnjena s $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in CaSb_2O_6 . Ione Cu^{2+} dodamo belim in rumenim steklom za ustvarjanje motno modre in zelene barve.

3.10 Barvanje stekla

Barvno steklo dobimo tako, da steklu dodajamo razne kovinske okside. Večino barve dajejo steklu kovinski ioni oz. kovinski atomi, ki izhajajo iz mineralov, običajno v majhnih količinah. Sestava obarvanega stekla ni bistveno drugačna, saj je koncentracija oksidov običajno zelo majhna. Barvna stekla so veliko uporabljali v cerkvah in za razne dekorativne izdelke. Tabela 3 predstavlja nekaj barvil, ki se uporabljajo pri izdelavi barvnega stekla.

Tabela 3: Nekateri barvni kovinski ioni.

Barva	kovina	oblika
<i>ČRNA</i>	Mangan	Mn^{2+}
	Baker	Cu^+
<i>RDEČA</i>	Baker	Cu^+
	Zlato	Au
	Selen	Se^{2+}
<i>ROŽNATA</i>	Mangan	Mn^{4+}
<i>MODRA</i>	Baker	Cu^{2+}
	Kobalt	Co^{2+}
<i>VIJOLIČNA</i>	Mangan	Mn^{3+}
<i>RJAVA</i>	Železo	Fe^{3+}
	Žveplo	S^{2-}
<i>RUMENA</i>	Uran	U^{4+}
	Srebro	Ag^+
	Svinec	Pb^{2+}
<i>ZELENA</i>	Baker	Cu^{2+}
	Železo	Fe^{2+}
	Krom	Cr^{3+}

3.10.1 Vloga pigmentov

Barva, ki jo dobimo z dodajanjem kovinskih oksidov, ni odvisna le od oksidacijskega oz. redukcijskega stanja, ampak tudi od tega, na katero mesto v strukturi stekla se atom/ion veže. Položaj, ki ga ioni zasedejo v strukturi stekla, lahko vpliva na barvo stekla. Barva stekla je drugačna, če kovinski ion deluje kot modifikator oz. če kovinski ion deluje kot tvorec mreže [89]. Prav tako na barvo stekla vpliva tudi usklajevanje kisikovih ionov s kovinskimi, saj lahko število sosednjih ionov variira od 4 do 6 (od tetraedrske do oktaedrske oblike). Pri obarvanosti stekla moramo upoštevati tudi to, da prisotnost določenega kovinskega oksida v različnih steklih lahko deluje drugače in lahko dobimo popolnoma drugačno barvo.

Želene barve stekla dobimo danes z nadzorovanjem pogojev v peči. Proizvodnja barvnega stekla ni odvisna le od vključitve oz. dodajanja kovinskih oksidov, ampak tudi od drugih oksidov, ki so prisotni pri izdelavi stekla. Na barvo stekla vplivata še temperatura in oksidacijsko stanje. Na primer, bakrov ion (Cu^{2+}) pri isti oksidacijski stopnji v dveh različnih okoljih lahko privede do modre ali turkizne barve. Obarvanost je odvisna tudi od velikosti koloidnih delcev v disperziji. Koloidni delci oblikujejo suspenzijo

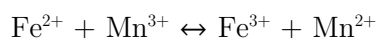
tudi v steklu. Barvni učinek je posledica sipanja svetlobe, tako da je barva določena z velikostjo in koncentracijo teh delcev. Obarvanost stekla lahko nastane tudi zaradi nečistoč, ki vstopajo s surovinami.

3.10.2 Železo

Če čist kremen, sodo (ali kalijev klorid) in apnenec segrevamo skupaj, dobimo brezbarvno steklo. V naravi ne obstajajo čiste surovine, saj vsebujejo različne primese oz. nečistoče. Najpogostejša nečistoča je železov oksid, ki steklo obarva v že zelo majhnih količinah. Z dodatkom železovega oksida dobimo zelenkasto steklo. Železo lahko tvori različne barve, od svetlo modre, rjave, rumene in zelene, odvisno od pogojev v peči. Intenzivnost obarvanja je odvisna od vsebnosti železovega oksida in oksidacijskega stanja. Železo lahko vstopa v steklo kot železov (II) oksid (Fe^{2+}) ali železov (III) oksid (Fe^{3+}). Fe^{2+} steklo obarva modro oz. zeleno, medtem ko Fe^{3+} obarva steklo temno rumeno oz. rjavo, če popolnoma oksidira. Razlog za to je položaj železovih ionov v mreži [76, 79].

3.10.3 Mangan

Manganov dioksid (MnO_2) se v glavnem uporablja za proizvodnjo vijoličnega stekla. Vijolično barvo dosežemo s trivalentnim manganom (Mn^{3+}), medtem ko v dvovalentnem stanju (Mn^{2+}) dobimo rumeno ali rjavo barvo, ki sta nadalje odgovorni za zeleno ter oranžno fluorescenco stekla. Dodatek mangana oksidira železo, kar da steklu rumeno barvo, če pa je rahel presežek mangana, dobimo steklo sive barve. Manganovi ioni, ki dajejo steklu temno vijoličasto barvo, optično prekrijejo zeleno barvo železa in ga spremenijo v manj opazno sivo. Železovi in manganovi oksidi so prisotni v brezbarvnih steklih v koncentracijah 0,5 % do 1,0 %, kar kaže na to, da so bili dodani namerno za zbistritev stekla. Obstajajo tudi drugi oksidanti, kot sta arzenov pentoksid (As_2O_5) in antimonov pentoksid (Sb_2O_5), ki pa rumene barve ne odpravita. Arzenov oksid, ki je stranski produkt proizvodnje bakra, deluje kot oksidacijsko sredstvo za železove okside. Železo in mangan se lahko med seboj reducirata in oksidirata (glej spodnjo enačbo). Proces je odvisen od razmer v peči, tako da dobimo širok spekter možnih barv.



Ko se železo v celoti zreducira, obarva steklo modro, mangan pa ne da nobene barve. Ko pa se železo popolnoma oksidira, prispeva rjavo barvo, mangan pa vijolično. V vmesnem območju pa dobimo zeleno, rumeno in rožnato barvo. Če so koncentracije MnO in Fe_2O_3 pod 1 %, smatramo, da sta oba elementa prisotna predvsem zaradi nečistoč [76].

3.10.4 Žveplo

Rastlinski pepel in školjke vsebujejo velike količine sulfatov (SO_4). Ko se za izdelavo stekla kot glavni vir natrijevih ali kalijevih oksidov uporablja rastlinski pepel ali pesek, ki vsebuje drobce lupin, lahko sklepamo, da žveplo ni bilo dodano namerno in je posledica kontaminacije med taljenjem. Pod močno redukcijskimi pogoji se nekaj sulfata reducira z železom [90]. Nastane zeleno ali temno rumeno (jantarno) steklo. Če ima temno rumeno

steklo nizko vsebnost kalija, magnezija, mangana in fosforja, izključimo možnost uporabe rastlinskega pepela. V takem primeru žveplo lahko izvira iz peska. Barvo jantarja lahko dobimo tudi z dodajanjem močno redukcijskega sredstva, npr. oglja v prahu.

3.10.5 Kobalt

Kobalt so kot barvilo prvič uporabili v Egiptu v času osemnajste dinastije (1570–1292 pr. n. št.). Kobaltov oksid je zelo močno barvilo. Že koncentracija $< 1 \%$ je dovolj, da dobimo temno modro steklo, in le $0,025 \%$, da dobimo svetlo modro barvo. Če kobalt ni prisoten, bakra pa je do 1% ali manj, dobimo blede modro barvo, medtem ko 2% ali več bakra ustvari zeleno steklo, posebno če to vsebuje tudi večje količine svineca ($4\text{--}35 \%$). Kobalt skupaj z drugimi kovinami najdemo v starih mineralih. Če gledamo korelacijo med kobaltom, bakrom, železom, manganom in cinkom, lahko določimo vrsto kobaltovih mineralov, ki so jih uporabljali za barvanje stekla. Viri kobalta so bili kobaltovi minerali iz zahodnih oaz v Egiptu [90]. Drugi viri kobalta so kobaltiti (CoAsS).

Baker je prisoten v steklih z relativno nizkimi vsebnostmi kobalta ($0,05\text{--}0,19 \%$ CoO), ne najdemo pa ga v steklih z visokimi koncentracijami CoO ($0,19\text{--}0,28 \%$). Baker so dodajali, da so še bolj poudarili oz. dobili lepšo, močnejšo barvo. Baker z dodatkom kobalta se običajno pojavlja pri približno $0,1 \%$ zgodovinskih stekel modrih barv [91]. Dodan je bil namenoma ali pa je bil v kobaltovih rudah prisoten kot nečistoča.

3.10.6 Baker

Baker je zelo močno in vsestransko barvilo. Slavno "egiptovsko modro" barvo, ki je bila zelo priljubljena v času rimskega imperija, so naredili iz surovin, med katerimi so prevladovali bakrovi karbonati. Ugotovili so, da je vir modre barve oksidirani baker v $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$. Egiptovska modra je sintetično modro barvilo, sestavljeno iz mešanice silicijevega dioksida, apnenca, bakra in alkalne komponente. Intenzivnost barve je odvisna od razmerja Cu/Ca [90]. Baker so največ uporabljali pri proizvodnji zelenega stekla. Uporabljali so ga tudi za rdeče rubinovo steklo. Iz bakrovega oksida (CuO) je zelo težko dobiti rubinovo steklo, saj so rubinovo steklo največ pridobivali z dodajanjem zlata. Če steklu dodajamo visoko oksidirane Cu^{2+} ione, dobimo svetlo modro steklo. Pri rahlo oksidiranem bakru pa dobimo lepo rdeče obarvano steklo. Antično rdeče steklo so običajno obarvali z bakrom v atmosferski peči, s čimer so dobili rdeče neprozorno steklo. Vsebnost kositra v rdeče obarvanem steklu kaže na to, da je bil kot dodatek prisoten tudi bron, posebno če je koncentracija kositra velika.

3.11 Kristalizacija stekla

Ker je steklo metastabilno, se pri nastanku pojavlja kristalizacija. Sama sestava stekla in struktura omogočata nastanek kristalizacijskih jeder. Za hitrejšo kristalizacijo sta potrebna povečana temperatura in čas. Nižja temperatura je primernejša za nukleacijo, višja pa za rast kristalov. Na kristalizacijo vplivata hitrost kristalnih jeder in rast kristalov. Kristalna jedra nastajajo med območjem tekoče taline in trdnim kristalnim stanjem.

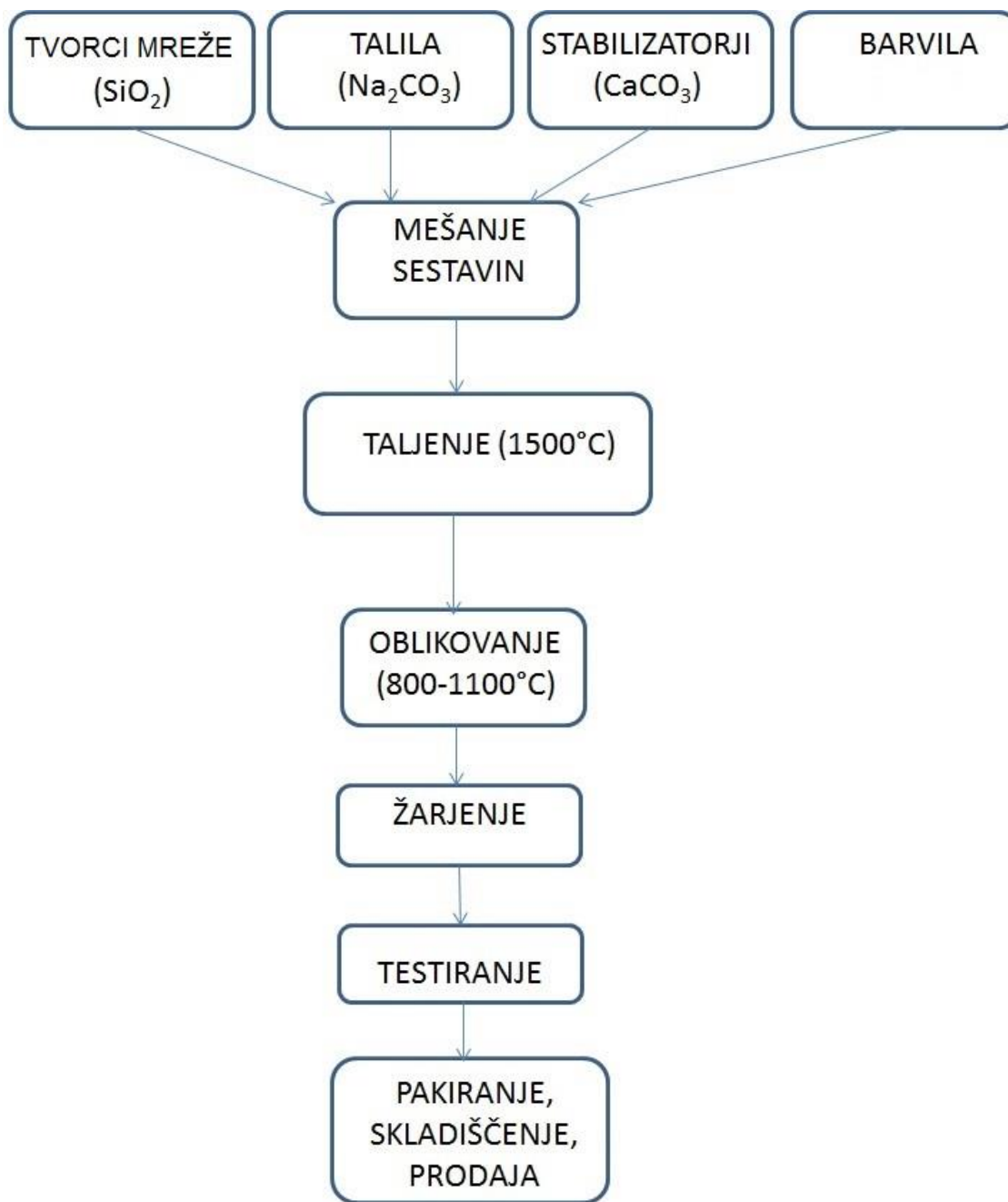
Pojem kristalizacija povezuje dva procesa v izdelavi stekla – nukleacijo in rast kristalov (homogena/heterogena nukleacija). Nukleacija je proces tvorbe stabilnega jedra. Prisotnost tujih delcev oz. tujih snovi omogoča, da se sproži kristalizacija pod temperaturo tališča. Tako nukleacijo imenujemo heterogena nukleacija. Če ni prisotne trdne snovi, je potrebno podhlajanje, da se začnejo tvoriti stabilna jedra kristala za naslednjo rast (homogena nukleacija) [79]. Ko tekočina pride v stik s hladno snovjo, jo ta hitro ohladi pod ledišče, posledica so nastanek velikih količin stabilnih kristalnih jeder. Proces nukleacije pospešimo s površinsko aktivnimi dodatki [89]. Le ti zmanjšajo medpovršinske napetosti na jedru kristala, kar povzroči množičen nastanek novih stabilnih jeder.

3.12 Izdelava stekla

Osnovni postopek za izdelavo stekla se je od antike le malo spremenil. Za izdelavo stekla obstaja šest glavnih proizvodnih faz (slika 14):

1. Izbira surovin
2. Drobljenje in mešanje surovin
3. Segrevanje in taljenje zmesi
4. Postopek izdelave – oblikovanje predmetov
5. Kaljenje stekla
6. Zaključek – ohlajanje izdelka

Surovine, ki jih potrebujemo za izdelavo stekla, so tvorci stekel (silikatni pesek), talila in stabilizatorji. Ponavadi se v sam postopek izdelave stekla doda tudi odpadno steklo (20–50 %). Največkrat se v proces izdelave stekla dodajo tudi sredstva za razbarvanje/barvanje stekla. Po drobljenju in mešanju sestavin, vključno z odpadnim steklom, zmes segrevamo. Sledi segrevanje zmesi do taline. Temperatura v pečeh je od 1000 do 1600 °C. Postopek taljenja je zelo pomemben za čistost stekla. Po sintranju nastane nehomogena snov z mehurčki, ki pa v postopku prečiščevanja izginejo in dobimo homogeno snov. Nato talino ohladimo do 1100 °C in sledi predelava oz. oblikovanje stekla [92]. Postopki za nadaljnjo predelavo talilne zmesi so različni (ulivanje, valjanje, pihanje, vlečenje, itd.).



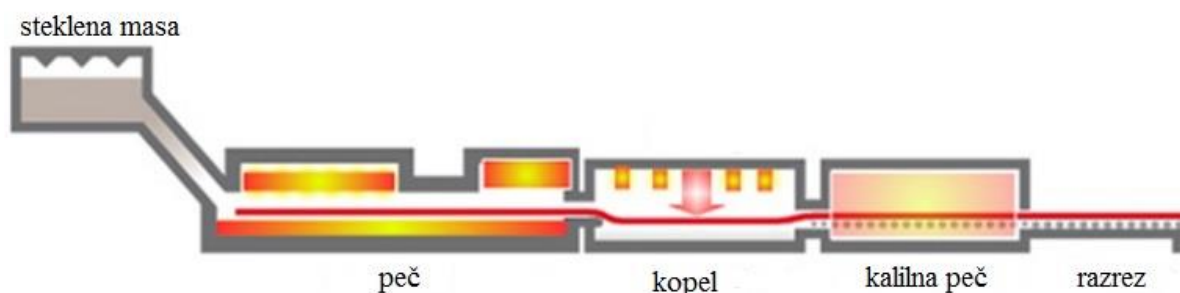
Slika 14: Shema izdelave stekla.



Slika 15: Izdelava stekla v 15. stoletju [93].

- Kontinuirni postopek za pridobivanje stekla

Razvili so ga leta 1959 v Veliki Britaniji. Stekleno maso zmešajo v zbiralnem lijaku in jo stalijo v peči. Raztaljena steklena zmes potem teče na gostejšo tekočino (kopel), običajno je to raztaljeni kositer. Kopel je lahko dolga več kot 50 m in več metrov široka. Steklo s tem dobi obliko enakomerno debele ravne plošče. Steklo se pri prehodu skozi kopel ohlaja [22]. Medtem ko kositer ostane tekoč, se steklo počasi strjuje. Zgornjo stran stekla izpostavijo dušiku pod visokim tlakom, ki daje steklu učinek poliranja. Steklo preko valjev prehaja v kalilno peč, po hlajenju pa steklo razrežejo in zložijo na tekoči trak za nadaljnji razrez.



Slika 16: Prikaz kontinuirnega postopka pridobivanja stekla [94].

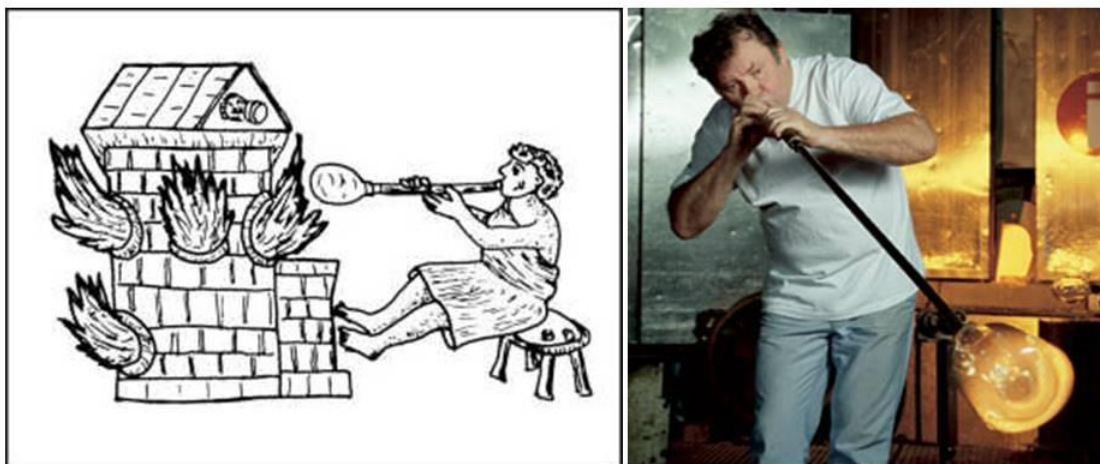
- Valjano steklo

Postopek se uporablja pri proizvodnji potiskanega ravnega stekla. Staljeno steklo vlijemo med valje, ki so hlajeni z vodo. Temperatura je okoli 1500 °C. Dno je običajno iz nerjavečega jekla ali litega železa in ima vgraviran vzorec stekla. Zgornji del valja je gladek. Stekljeni trak zapusti valje pri 850 °C. Po kaljenju se steklo razreže na želene velikosti.

- Pihanje stekla

V proizvodnji stekla je s tehniko pihanja prišlo do prave male revolucije, saj je proizvodnjo stekla poenostavila in pocenila. Druga velika prednost je možnost izdelave zelo tankih in lažjih predmetov, ki so veliko bolj sprejemljivi za domačo potrošnjo. Prvi pihani izdelki so verjetno nastali s pihanjem v glinene pipe, šele pozneje so jih zamenjali s kovinskimi. Že v Avgustovem času so poznali tehniko pihanja stekla. Prvi pravi dokazi izvirajo iz Izraela, kjer so našli pihano stekleničko. Pihalna cev je 1,5 m dolga jeklena cev, ki ima na eni strani ustnik. Steklopihač zajame majhno količino staljenega stekla in jo povalja po ravni plošči. Z valjanjem se steklo malo ohladi in dobi obliko, nato piha v cev in naredi balon – mehur. S ponovnim segrevanjem, pihanjem in valjanjem lahko steklo obdeluje naprej, dokler ne doseže želene oblike in trdote [22].

Zadnjih 2000 let je bilo pihanje stekla glavni način oblikovanja steklenih izdelkov. Konec 19. stoletja pa se je začela uporabljati tehnika pihanja stekla s stisnjenim zrakom in je v 20. stoletju pomenila velik korak naprej v steklarski industriji.



Slika 17: Pihanje stekla v preteklosti [95] in danes.

- Pihanje in ulivanje v kalup

Po odkritju pihanja stekla se je razvila tudi tehnika pihanja v kalup. Glede na arheološke najdbe lahko rečemo, da je pihanje stekla najmanj 70 let starejše od proizvodnje s pihanjem stekla v kalup. Najstarejši izdelki pihanja stekla v kalup so iz obdobja 14–37 n. š. Kalup za pihanje stekla mora biti iz takega materiala, da zdrži vročino in pritisk pihanega stekla. Kalupi so lahko izdelani iz različnih materialov, najpogosteje so bili iz kamna, gline, lesa ali kovine. Največ se je ohranilo kalupov iz žgane gline. Potrebujemo zunanji in notranji kalup. Zunanji da izdelku zunanjo obliko, notranji pa poskrbi za notranjo obliko proizvoda. Kvaliteta izdelkov je bila odvisna od izdelovalcev in steklopihačev. Ulivanje v kalup poteka pri temperaturi 800–1150 °C. Poznamo več vrst ulivanja stekla v kalup, in sicer:

- ulivanje v enodelne odprte kalupe,
- ulivanje v zaprte kalupe (večdelne),
- ulivanje steklenih diskov preko kalupa [22].

Pihanje v kalup se je v veliki meri začelo uporabljati, ko je prišlo v modo obarvano steklo. S pihanjem v kalup lahko naredimo več enakih izdelkov, kar vodi v serijsko proizvodnjo. Hkrati s tem se zniža tudi cena izdelka, ki postane lažje dostopen. Izdelki so bili tudi različno okrašeni. Odtisnjene so imeli različne motive (meandre, mandlje, mrežo, spiralo), imena gladiatorjev, zmagovalcev. Kalupi so bili izdelani tudi tako, da so nastale čaše s podobami božanstev, s prizori cirkuške dirke, pomembnih dogodkov (športnih, družabnih) ali s podobami ljudi.



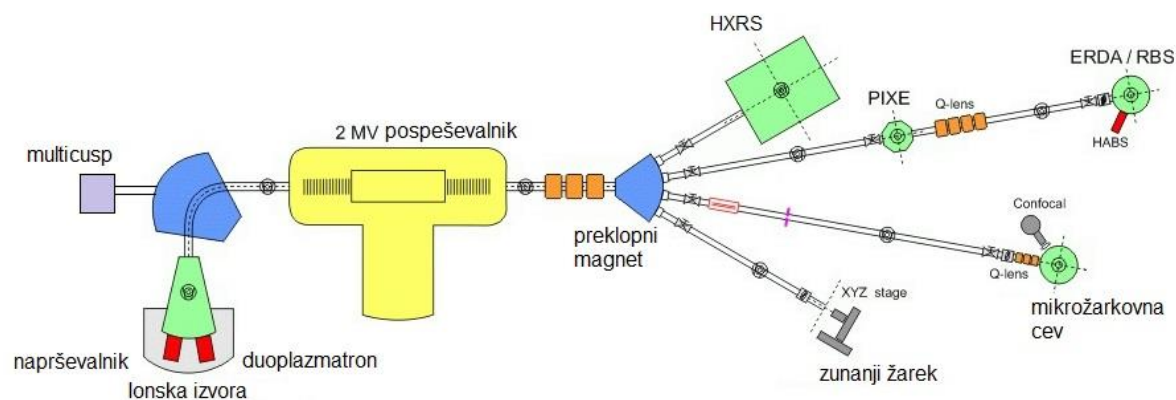
Slika 18: Ulivanje stekla v kalup in balzamarij, ki je bil izdelan s tehniko pihanja v kalup [22].

Poglavje 4

Eksperimentalni del

4.1 Eksperimentalna oprema – ionski pospeševalnik

Meritve smo opravili na tandemskem pospeševalniku na Institutu “Jožefa Stefan”, (slika 20). Ionski pospeševalnik omogoča tvorbo stabilnih ionskih žarkov z energijami od 100 keV do nekaj MeV. Tandetron je opremljen s tremi ionskimi izvori. V enem pripravimo negativno nabite ione H^- , v drugem lahko z naprševanjem Ar, Cs ionov pripravimo različne ione, v tretjem pa pozitivne ione He. Ker naprava potrebuje negativne ione, ione helija vodimo skozi kanal, v katerem so litijeve pare. Ioni tako spremenijo nabojno stanje. Ione usmerimo proti 90 stopinjskemu odklonskemu magnetu. Ta ione usmeri naprej v pospeševalno cev. Pospeševalnik pospeši ione v dveh stopnjah. V prvi stopnji negativni ioni dobijo del končne energije. Po prehodu skozi tanko cev, ki je napolnjena z dušikom in se nahaja v pospeševalni cevi, pozitivne ione še enkrat pospešimo z visoko napetostjo do končne energije. Končna energija je odvisna od naboja in od pospeševalne napetosti. V pospeševalni cevi moramo zagotoviti dober vakuum, zato da ioni izgubijo čim manj energije [4, 96].



Slika 19: Shema tandemskega pospeševalnika [4].

Analize PIXE smo izvajali s Si(Li) detektorjem, ki ima energijsko ločljivost 160 ± 5 eV pri energiji Mn črte $K\alpha$ (5.898 keV). Detektor je oklepal s smerjo protonskega žarka kot 135° . Z merilno napravo merimo vzorce kar v prisotnosti zraka, vakuum ni potreben. Ker merimo vzorce v zraku, so vzorci lahko zelo veliki. Z napravo lahko v zraku merimo elemente, težje od Si. Eksperimentalno postavitev vidimo na sliki 19.

Signal pripeljemo iz predojačevalnika v digitalni procesor NIM (Nuclear Instrumentation Module), kjer se signal pretvori v digitalno obliko, nato pa z večkanalnim analizatorjem (MCA) znamke Canberra zbiramo spektre. Za analizo spektrov obstaja več programov, mi pa smo uporabili program AXIL [97]. S programom lahko spektre zbiramo, jih obdelujemo in shranjujemo. Ko z obdelavo spektrov določimo jakosti črt, se koncentracije izračunajo s posebnim programom [9], ki je napisan v pascalovem programskem jeziku.

Za težje elemente povečamo protonski tok in uporabimo pred detektorjem filtre, da zmanjšamo signal lahkih elementov. Za zmanjševanje signalov uporabljamo različne filtre iz tankih kovinskih ali plastičnih folij.



Slika 20: Prikaz merilnih linij na Institutu "Jožefa Stefan".

4.2 Meritve in analize spektrov

Meritve opravimo tako, da v enem spektru zajamemo energijske črte vseh elementov v vzorcu, ki nas zanimajo. Na jakost črt vpliva predvsem koncentracija elementa in vrstno število elementa. Čas merjenja posameznega vzorca je odvisen od toka na tarči, prav tako pa tudi od sestave vzorca, saj so produkcijski preseki rentgenskih žarkov pri različnih elementih zelo različni. Tok omejuje hitrost štetja. Izbrati moramo tak tok, da še ne pride do nakopičenega nabiranja sunkov v detektorju, kar bi povzročilo podvojevanje vrhov in povečanje ozadja spektra. Vrhovi v spektru imajo približno Gaussovo obliko in so naloženi na energijsko odvisno ozadje. Tok protonov na tarči omejimo zgolj na nekaj nA in s tem preprečimo kopičenje sunkov. Pri velikih hitrostih štetja moramo prilagoditi nastavitvev ojačevalnika, vse v želji, da dobimo čim lepši spekter. Z nastavitvijo zmanjšamo repe pulzov, da se čim bolj približajo vrednosti nič. Signal se tako iz predojačevalnika in ojačevalnika pretvori v digitalno obliko z analognim digitalnim pretvornikom (ADC), v večkanalnem analizatorju (MCA) pa opravimo razvrstitev dobljenih števil [63]. V novejši postavitvi signale iz predojačevalnika procesiramo digitalno. Čas meritve vzorca lahko uspešno skrajšamo z uporabo absorpcijskih filtrov.

Na ozadje vplivajo zavorno sevanje, nizkoenergijski repi rentgenskih črt in komptonski prispevki visokoenergijskih črt gama. K zavornemu sevanju prispeva sevanje sekundarnih elektronov in sevanje skoraj prostih elektronov, ki je omejeno na nizke energije (2 keV), atomsko zavorno sevanje ter zavorno sevanje projektilov [51, 64].

Rentgenske črte imajo običajno obliko Gaussove funkcije, ki ima prispevek nesimetrične Gaussove funkcije in nizkoenergijski rep. V določenih primerih se lahko črte prekrivajo. V takih primerih obravnavamo del spektra kot celoto, pri tem pa upoštevamo fiksno razmerje med črtama $K\alpha$ in $K\beta$ oz. med črtami $L\alpha$, $L\beta$ in $L\gamma$ v določenem elementu. Za obdelavo spektrov obstaja na trgu kar nekaj programov, ki pa se ves čas razvijajo in dopolnjujejo baze podatkov: GEOPIXE [98], GUPIX [99], AXIL [100]. Pri naših analizah in meritvah smo uporabili program AXIL. Za dobro in čim bolj uspešno analizo moramo vnesti v program določene parametre, kot so: energijska kalibracija, podatke o vrsti absorberja, izkoristku detektorja, energiji protonov itd. Na začetku analize moramo izvesti tudi energijsko kalibracijo – v spektru določimo nekatere znane črte. Poženemo program, ki poišče približno linearno zvezo med kanalom v spektru in energijo. Izberemo še del spektra, ki nas zanima, in v tem območju poiščemo elemente, ki jim energijske črte pripadajo. Sledi računanje koncentracij. Na natančnost izračunanih koncentracij vplivamo z natančnostjo fizikalnih količin, kot so: zavorne sile, preseki, atenuacijski koeficienti, natančnost pri umerjanju detektorja, izbiri pravega absorberja, statistične negotovosti in mrtvega časa. V debelih tarčah lahko določimo natančnost koncentracij na 3–5 % v območju $20 \leq Z \leq 30$. V tem območju je metoda tudi zelo občutljiva za sledne elemente, njena občutljivost znaša nekaj $\mu\text{g/g}$.

Metoda glavnih komponent (angl. Principal Component Analysis, PCA) je najpogostejše uporabljena multivariatna metoda. Značilnost te metode je, da zmanjšamo večdimenzionalni prostor, ki ga predstavljajo koncentracije kemijskih elementov [101]. Analiza glavnih komponent omogoča povzemanje podatkov s čim manjšo izgubo informacij, tako da zmanjša razsežnost podatkov. Večdimenzionalni prostor s tem zmanjšamo v dvo- ali tridimenzionalni prostor posplošenih koordinat. Pogoji za izvedbo metode glavnih komponent pa je, da je matrika podatkov polna, to se pravi, da morajo biti znane vse vrednosti [102]. Vhodne podatke lahko pretvorimo z logaritemsko transformacijo po Duewerju: $c_i' = \ln(1 + c_i)$ [103]. S to transformacijo uravnotežimo zelo velike in zelo majhne vrednosti. Cilj analize je poiskati nekaj prvih komponent, ki pojasnjujejo večji del razpršenosti naših podatkov.

4.3 Analiza stekla

Predmet naše raziskave so bila obarvana stekla, proizvedena v poznem 19. in zgodnjem 20. stoletju, obarvana z dodatkom težkih kovin, kot je na primer uran. Steklene predmete (posode, vaze, čaše, kozarci), ki jih hrani Narodni muzej Slovenije (NMS), smo analizirali z metodama PIXE, PIGE in nekatere od njih tudi z RBS. Z analizo smo želeli razvrstiti predmete glede na njihovo sestavo in s tem tudi odkriti podrobnosti proizvodnje stekla. Stekla so obarvali z dodajanjem težkih kovin, kovinskih oksidov ali dodajanjem drugih spojin v talino. Na splošno pa se fizikalne lastnosti stekla s tem ne spremenijo.

Druga polovica 19. stoletja je čas ponovnega odkrivanja starih, zlasti srednjeveških tehnik oblikovanja in okraševanja stekla, predvsem barvanja, platiranja in okraševanja. To je tudi čas ponovnega prodora beneškega stekla, ki je bilo po letu 1600 globoko v senci češkega. Mnogi steklarski mojstri, tehnologi in kemiki so eksperimentirali z novimi recepturami za barve. Najbolj znan je Friedrich Egermann [104, 105], ki je delal v češki

steklarni Haida, se izkazal kot inovator in pripravil vrsto izboljšav (novih dekoracij, novih vrst stekla). Med njegovimi inovacijami je verjetno najbolj znano steklo litialin. Gre za steklo s trdo, polirano površino, ki posnema poldrage kamne in je lahko različnih barv. Egermann je bil tudi specialist za nanašanje slojev obarvanega stekla na brezbarvno. Tudi to tehniko je razvil do popolnosti. Odkril je recept za rdečo lužino (Rotbeize). To je tanka rdeča plast, s katero so prevlečeni predmeti, ki smo jih analizirali. Egermann je najprej delal to lužino (v starih inventarnih knjigah ji rečejo tudi »rubinol lužina«) z zlatom, nato z bakrom.

Pri rumeno-zelenih steklih smo želeli preveriti, če in katera stekla vsebujejo uran. Uranovo steklo so začeli izdelovati že leta 1830 z dodajanjem uranovega dioksida, ki steklo obarva zeleno oz. rumeno. Glede na dosežene rezultate smo preverili avtentičnost več predmetov dvomljivega porekla.

Pri rdečih steklih smo želeli ugotoviti, ali imamo kakšnega redkega eggermana z zlatom. Želeli smo tudi vedeti, ali so posode prevlečene z rdečo lužino ali pa so prevlečene s tanko plastjo rdečega stekla. Naš cilj je bila tudi opredelitev skupin po proizvajalcih.

a) RUMENO-ZELENA STEKLA



Slika 21: Analizirana zbirka rumeno-zelenih stekel.

Meritve smo izvedli na tandemskem pospeševalniku s protonskim žarkom v zraku. Predmete smo obstreljevali z energijo 3,021 MeV. Protoni so v 8 μm debeli Al foliji in v 1,11 cm široki zračni reži izgubili nekaj energije, tako da je bila vpadna energija na tarči

2,7 MeV. Vzorce smo najprej merili v zraku, s čimer smo želeli določiti elemente, težje od silicija. Meritve smo začeli z 0,1 mm aluminijevim absorberjem, vendar je bila koncentracija železa prenizka, da bi dobili statistično zanesljive jakosti železov črte K, zato smo se odločili za zamenjavo. Uporabili smo 700 μm debelo kaptonsko folijo. Ca črta K nam je služila za normalizacijo. Vsak spekter smo merili okoli 600 sekund. Spektre smo analizirali s programom AXIL.

Pri lahkkih elementih smo namesto rentgenskih izmerili žarke gama. Vzorce smo bombardirali s 3 MeV protonskim žarkom in merili približno 15 minut. Da smo se izognili neželenim aluminijevim žarkom gama, je bila izstopna šoba iz medenine in na izstopnem okencu tantalova folija debeline 2 μm . Pri meritvah smo uporabili le nekaj nA protonskega toka, da smo preprečili škodo zaradi sevanja. S PIGE lahko vidimo globlje pod površino, tako da smo lahko določili koncentracije elementov, kot so Na, Mg, Al in P. Zaznali smo jih prek njihovih najmočnejših črt gama. Natrij določimo z reakcijo $^{23}\text{Na}(p, p_1\gamma)^{23}\text{Na}$, ki oddaja žarke gama pri energiji 440 keV. Za določanje magnezija uporabimo reakcijo $^{25}\text{Mg}(p, p_1\gamma)^{25}\text{Mg}$, pri kateri se izsevajo žarki gama pri energiji 585 keV. Za določanje aluminija smo uporabili črte pri 844 keV in 1014 keV. Fosfor pa določimo s črto pri 1266 keV, ki jih vzbuja neelastično sipanje $^{31}\text{P}(p, p_1\gamma)^{31}\text{P}$ [12, 15, 106, 107]. Spektralne jakosti smo določili s programom GRILS v paketu GANAAS.

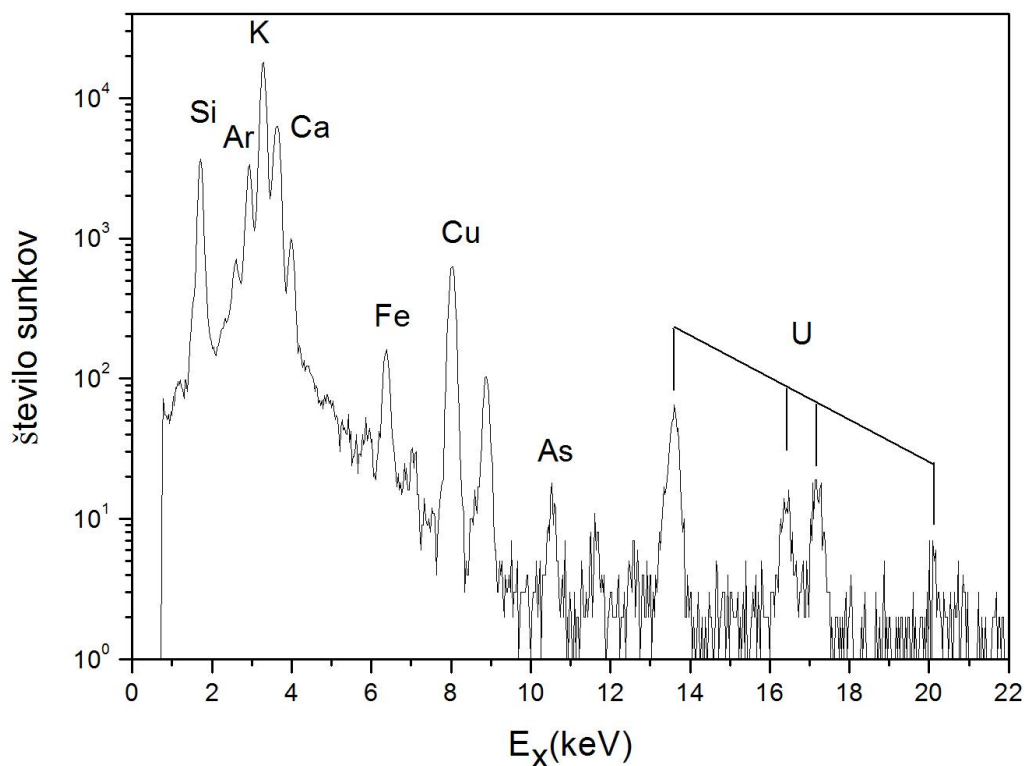
Za umeritev spektrov smo pri obeh tehnikah uporabili steklena standarda NIST 620 in NIST 621 in s tem preverili pravilnost postopkov. Izmerjene vrednosti so natančne na $\pm 5 \%$ pri večinskih elementih, pri primeseh z vsebnostjo pod 0,1 % pa so negotove okrog $\pm 10 \%$.

Tabela 4: Koncentracije, izmerjene v rumeno-zelenih steklih v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.

#	inv.št.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	PbO	UO
1	N2977	1,56	1,33	0,27	83,2	1,66	0,53	0,42	8,06	1,92	0,045	0,0018	0,0076	0,095	n.d.	0,178	0,0035	0,48	0,02	0,0017	0,010	0,228
2	N2978	0,67	1,84	0,16	75,7	0,33	0,22	0,28	13,6	6,41	0,014	0,0027	0,0048	0,057	0,0011	0,0005	0,0004	0,054	0,02	0,003	0,017	0,595
3	N4396	0,90	0,22	0,17	76,2	0,62	0,65	0,28	12,0	7,47	0,006	0,0016	0,0072	0,031	0,0007	0,0006	0,0015	0,41	0,009	n.d.	0,706	0,385
4	N10244	1,15	1,22	0,19	75,5	n.d.	0,25	0,29	13,4	7,50	0,005	n.d.	0,0125	0,060	n.d.	0,0025	0,0022	n.d.	0,024	0,0053	0,009	0,489
5	N3047	0,22	0,10	0,29	77,2	0,51	0,42	0,16	12,9	6,79	0,020	n.d.	0,0052	0,050	n.d.	0,0020	n.d.	0,613	0,022	n.d.	0,363	0,301
6	N4663	1,09	0,24	0,19	77,4	0,60	0,20	0,22	11,7	7,32	0,007	n.d.	0,044	0,042	n.d.	0,0019	0,0013	0,2865	0,018	0,0049	0,024	0,569
7	N3675	0,68	0,03	0,30	89,4	0,62	0,19	0,33	5,52	1,85	0,006	n.d.	0,0047	0,046	n.d.	0,310	0,0039	0,0032	0,022	0,0016	0,033	0,549
8	N2989	0,28	0,16	0,18	90,3	0,52	0,39	0,34	6,71	0,30	n.d.	n.d.	0,006	0,038	n.d.	0,289	0,010	0,003	0,02	n.d.	0,016	0,524
9	N3078	0,31	0,11	0,21	89,6	0,70	0,70	0,38	5,53	1,78	0,006	n.d.	0,0049	0,034	n.d.	0,0004	0,014	0,005	0,017	n.d.	0,065	0,560
10	N3059	1,11	0,05	0,18	81,3	1,10	0,27	0,51	13,9	1,07	n.d.	n.d.	0,007	0,035	n.d.	0,162	0,0040	0,0029	0,032	0,001	0,023	0,427
11	N2332	0,55	0,50	0,18	87,7	1,16	0,71	0,50	6,24	1,47	0,010	n.d.	0,0042	0,062	n.d.	0,275	0,0111	0,016	0,055	0,0020	0,032	0,580
12	N2222	1,66	0,05	0,47	57,1	0,54	n.d.	0,78	6,87	4,42	0,028	0,0601	0,042	0,094	0,029	0,0600	0,1049	0,33	n.d.	n.d.	27,25	n.d.
13	N3648	1,14	0,16	0,25	81,7	n.d.	1,59	0,42	9,12	4,97	0,013	0,0011	0,039	0,059	n.d.	0,0075	0,0123	0,21	0,023	0,0019	0,245	n.d.
14	N16138	0,65	0,46	13,6	74,7	n.d.	0,06	0,07	2,99	6,14	0,054	n.d.	0,0634	1,07	0,011	0,0024	0,0036	0,0000	0,023	0,0119	0,006	0,056
15	N3496	0,59	0,02	0,19	58,2	0,37	n.d.	0,88	5,94	0,65	0,085	0,83	0,032	0,109	n.d.	0,869	0,0071	0,085	n.d.	n.d.	31,02	n.d.



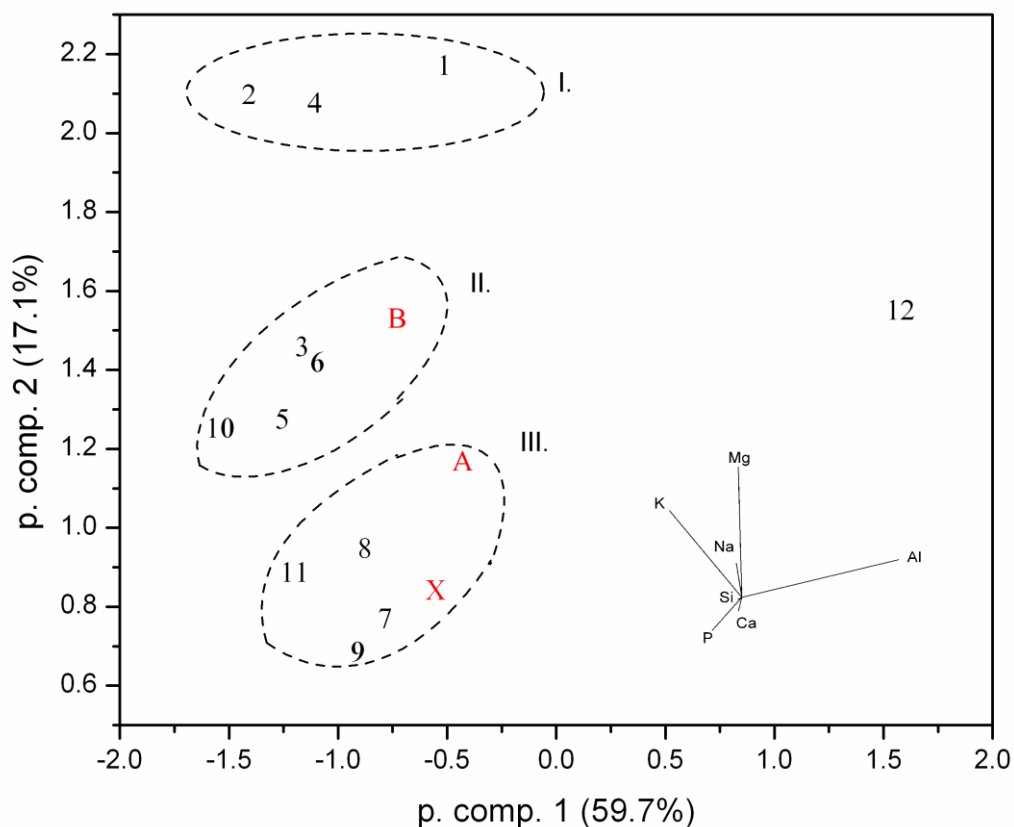
Slika 22: Meritve rumeno-zelenih stekel (kozarci, vaze, čaše itd.).



Slika 23: Rentgenski spekter, dobljen z merjenjem uranovega stekla.

Z meritvami in analizo smo zajeli 15 steklenih vzorcev. Stekla smo karakterizirali z analizo glavnih komponent (PCA). Rezultati PCA za rumeno-zelena stekla so prikazani na sliki 24. Na sliki vidimo tri glavne skupine steklenih vzorcev. Samo en vzorec (številka 12) se nahaja precej daleč od glavne skupine. Iz različnih virov, kot so popis inventarnih knjig, ki jih hranijo v Narodnem muzeju Slovenije, in knjig, kot so [21, 23-25, 108], lahko zanesljivo domnevamo, da vse tri najdene skupine ustrezajo različnim

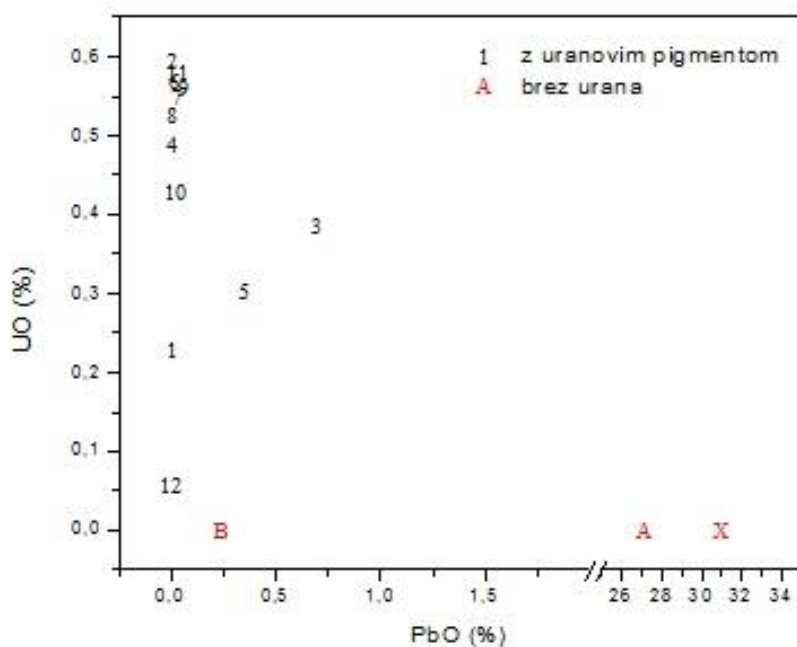
proizvajalcem. Prva skupina vključuje domače izdelke iz druge polovice 19. stoletja. V drugi skupini so po vsej verjetnosti stekla čeških proizvajalcev – iz mesta Haida. Za tretjo skupino stekel pa zagotovo še ne moremo potrditi izvora, vendar so bila verjetno izdelana na Štajerskem, natančneje na Pohorju [109].



Slika 24: Razdelitev rumeno-zelenih stekel z metodo glavnih komponent [109].

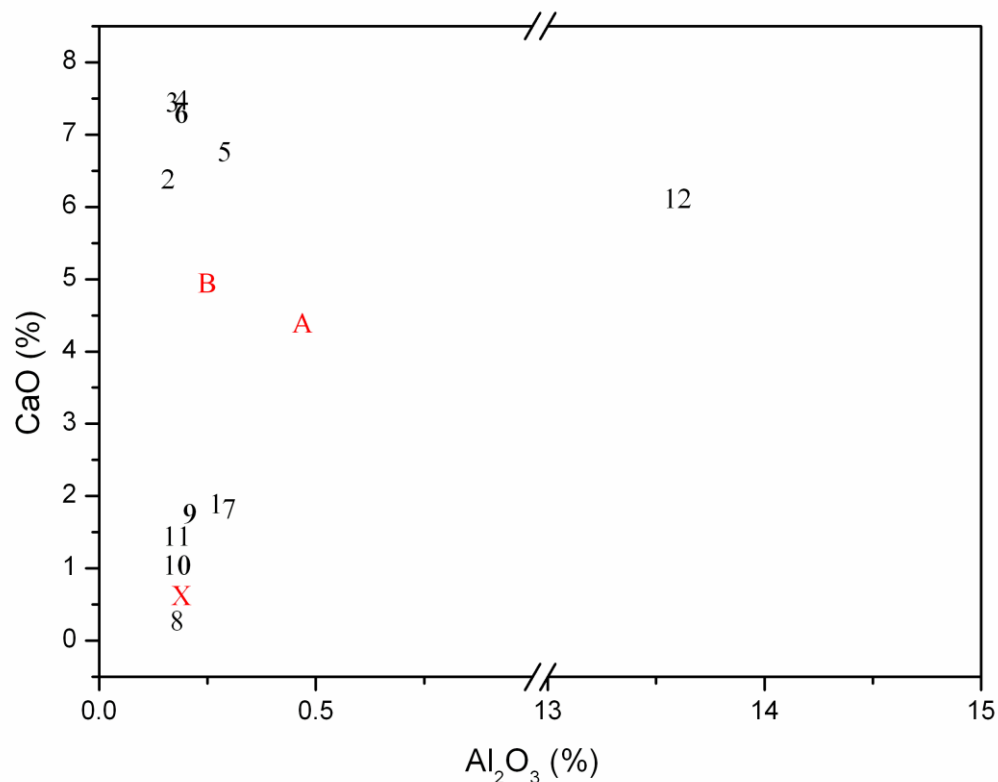
Ker so bili vsi vzorci podobnih barv, je bilo treba preveriti, ali je bilo glavno barvilo uranov dioksid. Tabela 4 kaže na prisotnost različnih kovin, ki prav tako pripomorejo k barvnemu učinku: baker, arzen, sledovi kroma in kobalta. Trije vzorci niso vsebovali urana, en vzorec pa je vseboval le 0,060 % UO_2 . Vzorec s tako nizko vsebnostjo urana je vaza z glazuro. Prisotnost glazurne plasti potrjuje visoka vsebnost Al (tabela 4), ki je tipična sestavina glazure. Protoni izgubijo v glazuri velik del energije in vstopijo v steklo z energijo, ki povzroči le šibko vzbujanje uranovih črt. Pri treh vzorcih brez vsebnosti urana (spodnji trije v tabeli 4) je bila analiza narejena samo na zelenih delih. V obeh primerih je bila zelena barva pridobljena z dodajanjem kroma in arzena, v tretjem vzorcu pa z dodatkom kroma in bakra. Na sliki 25 lahko vidimo, da imata dva vzorca brez urana veliko Pb, več kot 27 %. Prisotnost Pb zniža tališče. Ta dva vzorca (A in X) imata koncentracijo SiO_2 nižjo od drugih. Vsebnost SiO_2 je okoli 60 %. V teh dveh vzorcih smo izmerili tudi višjo koncentracijo Cl. Koncentracija P_2O_5 je bila okoli 0,50 %. Trije vzorci

(1, 10, 11) vsebujejo več kot 1 % fosforja in v treh (4, 12, B) vsebnost fosforja ni bila definirana; meja detekcije fosforja je bila ocenjena na 0,2 % [109].



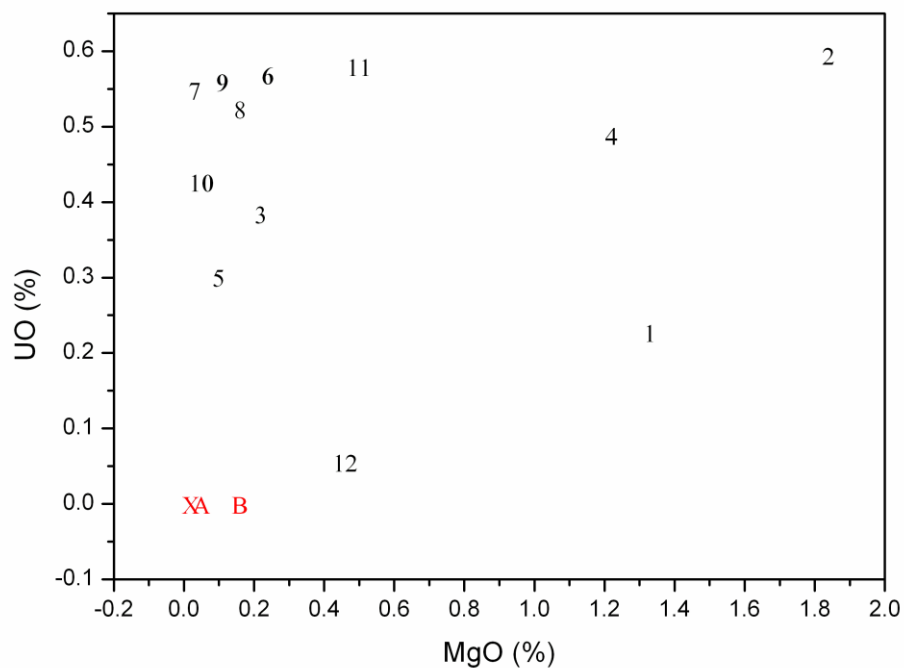
Slika 25: Koncentracija UO v odvisnosti od PbO.

Fosfor so pridobivali tudi iz kostnega pepela, vendar negativna korelacija kalcij/fosfor kaže, da izmerjeni fosfor ni iz kosti. Morda so bili uporabljeni fosfati drugačnega izvora. Na sliki 25 je tudi pokazano, da ima vzorec 12, ki je prekrit z glazuro, majhno vsebnost svinca in urana, medtem ko koncentracija kalija ne presega 3 %.



Slika 26: Koncentracija CaO v odvisnosti od Al_2O_3 [109]. Številke in črke se nanašajo na tabelo 4.

Al, Ti, Fe so elementi, ki zagotavljajo pomembne informacije o viru surovin, saj se običajno pojavljajo kot nečistoče. Raven teh elementov v končnem proizvodu je pomembna, saj s tem lahko ugotovimo izvor kremenčevega peska. Vsi rumeno-zeleni vzorci vsebujejo nizke koncentracije železa med 0,03–0,1 %. Edina izjema je bil tudi tukaj vzorec z glazuro – na sliki 26. Njegova koncentracija Fe_2O_3 je bila precej višja, okoli 1,1 %. Nizka vsebnost glinice (Al_2O_3) je lahko pokazatelj uporabe čistega peska, bogatega s kremenom. Glinico je mogoče uvesti kot nečistočo, skupaj z drugimi surovinami. Vsi vzorci so vsebovali do 0,5 % koncentracije glinice. Tudi tu je izjema vzorec št. 12. Analiza glazure je pokazala, da vsebuje kar 13 % aluminijevega oksida. Visoke koncentracije Mg so bile ugotovljene v treh vzorcih prve skupine (1, 2 in 4). Domačemu steklu so dodajali več magnezija. Visoka koncentracija magnezija je značilna za uporabo rastlinskega pepela, čeprav se magnezij lahko tudi izluži. Prisotnost magnezija lahko razložimo tudi s tem, da so ga dodajali skupaj z apnom in je služil kot stabilizator. Vzorec brez urana je vseboval nizke koncentracije magnezija, kot je prikazano na sliki 27 [109].



Slika 27: Koncentracija UO v odvisnosti od koncentracije MgO [109].

b) RDEČA STEKLA



Slika 28: Zbirka rdečih stekel, pripravljenih na meritve.

Češki steklar Friedrich Egermann je izumil okrasitveno tehnologijo, ki je temeljila na obarvanju stekla s tanko rdečo plastjo in graviranju [21, 105, 110]. Izmerili smo vzorce (slika 28) z različnimi motivi (rože, gradovi, cerkve). Rdeča stekla smo izmerili v dveh točkah: na prozornem mestu in na rdeče obarvani strani. Dva kozarca, številka 14 in 15,

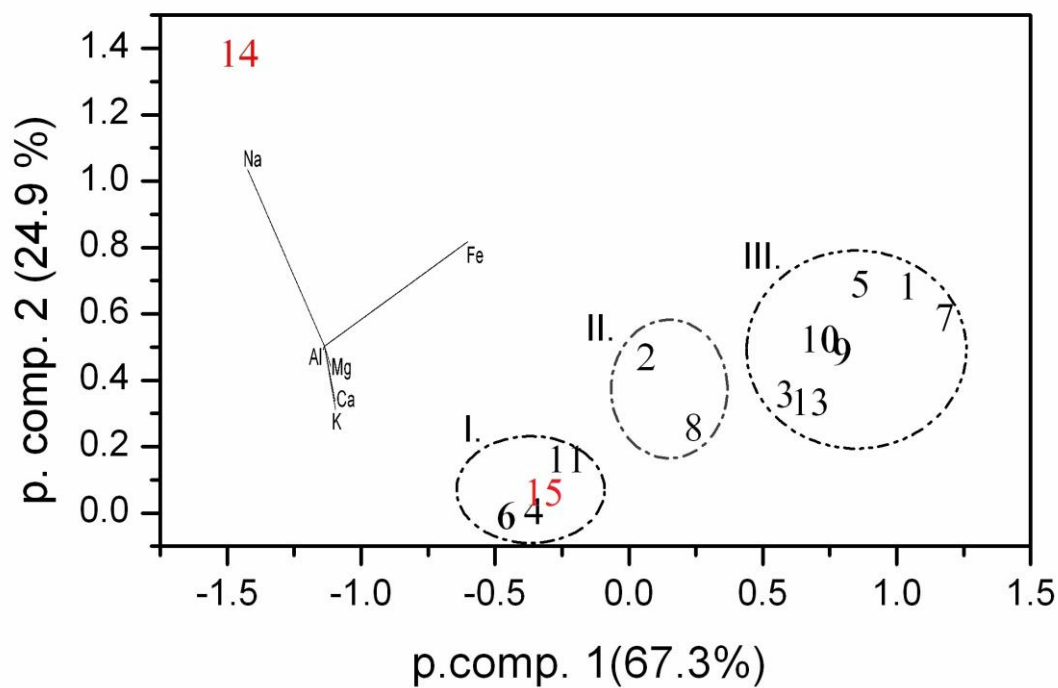
sta bila v celoti izdelana iz rdečega stekla in smo meritve izvedli le v eni sami točki. Kot je prikazano na sliki 29, lahko stekla razdelimo v tri različne skupine. Samo en vzorec (14) se ne ujema z drugimi, v njem so bile ugotovljene višje koncentracije magnezija in kalija. Skoraj enake skupine so bile ugotovljene z meritvami na rdeče obarvanih površinah. Na sliki 30 vidimo, da se samo vzorec 12 razlikuje od vseh drugih. V tem vzorcu je bila koncentracija SiO_2 10 % nižja kot v drugih. Koncentracija železa je bila precej višja (13,7 %) v primerjavi z drugimi meritvami. Za povezovanje teh treh skupin z območji proizvodnje smo se zanesli na popis knjig, ki jih hranijo v Narodnem muzeju Slovenije, in na pomoč literature [21, 23-25, 108, 110]. V zbirki Pokrajinskega muzeja v Mariboru smo našli skoraj enaka stekla, kot smo jih izmerili v drugi skupini. V prvi skupini so izdelki steklarskih mojstrov iz Hrastnika, druga skupina je z območja Pohorja. Tretja skupina vsebuje vzorce čeških steklarjev [109].

Tabela 5: Koncentracije, izmerjene na rdečih površinah, v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.

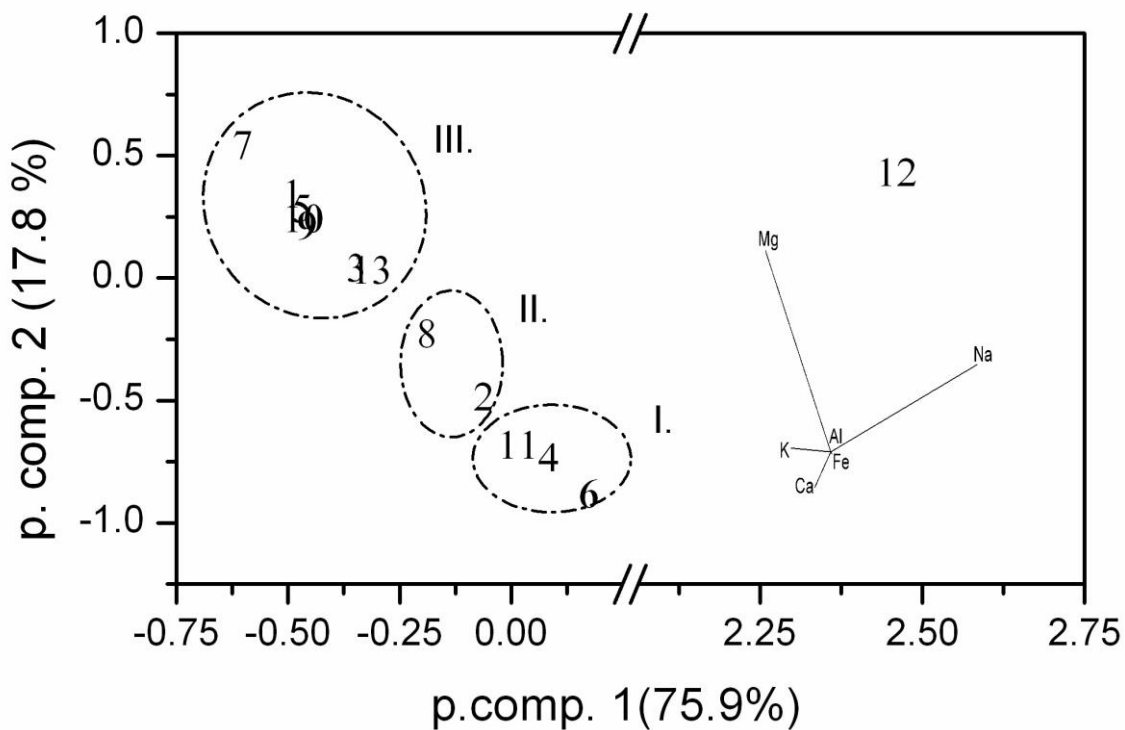
št.vz.	inv. št.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	BaO	PbO
1	N3427	6,52	0,15	0,13	79,6	0,69	0,36	7,90	4,35	0,018	0,018	0,031	n.d.	0,003	0,015	n.d.	0,12	0,02	n.d.	n.d.	0,038
2	N4680	2,12	0,48	0,19	77,2	0,75	0,30	9,82	8,80	0,006	0,040	0,058	n.d.	0,006	n.d.	n.d.	0,24	0,01	0,015	n.d.	n.d.
3	N3071	3,56	0,06	0,26	79,8	0,61	0,25	8,55	6,67	0,006	0,057	0,060	n.d.	0,005	n.d.	n.d.	0,19	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
4	N2256	0,70	0,09	0,17	79,6	n.d.	0,32	11,37	6,42	0,004	0,038	0,031	n.d.	0,004	0,011	n.d.	0,24	0,02	n.d.	0,006	1,03
5	N2280	5,50	0,29	0,39	74,5	1,46	0,43	7,48	5,77	0,025	0,002	0,072	n.d.	0,007	3,87	0,033	0,10	0,03	n.d.	n.d.	0,045
6	N3419	0,56	0,13	0,22	79,4	0,62	0,32	11,62	7,00	0,003	0,030	0,052	n.d.	0,005	0,002	0,002	0,11	0,02	n.d.	n.d.	0,008
7	N2987	7,48	0,04	0,12	77,4	0,62	0,41	7,25	6,17	0,024	0,002	0,030	n.d.	0,004	n.d.	n.d.	0,19	0,01	n.d.	0,042	0,055
8	N3413	2,39	0,13	0,24	77,2	0,66	0,27	10,07	8,73	0,005	0,076	0,093	n.d.	0,009	0,007	n.d.	0,14	0,02	n.d.	n.d.	0,008
9	N3420	4,83	0,08	0,17	78,9	0,53	0,48	9,00	5,75	0,013	0,022	0,020	n.d.	0,004	0,000	n.d.	0,18	0,03	n.d.	0,003	0,011
10	N2211	4,56	0,16	0,46	77,9	0,62	0,32	9,41	6,35	0,008	0,111	0,064	n.d.	0,005	0,004	n.d.	0,10	0,02	n.d.	0,007	0,008
11	N3415	1,12	0,20	0,21	77,0	0,77	0,32	12,65	7,32	0,003	0,064	0,052	n.d.	0,006	0,007	n.d.	0,15	0,02	n.d.	n.d.	0,010
12	N3417	0,65	0,28	0,15	79,4	0,66	0,31	10,64	7,51	0,005	0,025	0,042	n.d.	0,004	0,006	n.d.	0,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13	N2306	3,32	0,02	0,17	66,1	n.d.	3,00	5,41	4,73	0,035	0,022	0,190	n.d.	n.d.	0,026	0,027	0,90	n.d.	n.d.	0,19	15,7
14	N2109	0,10	4,98	0,16	73,0	0,78	0,29	14,33	6,17	0,011	0,004	0,042	0,021	0,001	0,001	0,001	0,12	0,05	0,003	n.d.	n.d.
15	N3427	0,62	0,24	0,16	78,7	n.d.	0,46	8,97	6,72	0,011	0,045	0,046	0,009	0,003	2,57	n.d.	1,12	0,02	n.d.	n.d.	0,36

Tabela 6: Koncentracije, izmerjene na prozornih površinah rdečih stekel, v masnih %. Oznaka n.d. označuje vrednosti pod mejo zaznavnosti.

št.vz.	inv.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	BaO	PbO
1	N3427	4,10	0,36	0,16	72,3	0,76	0,39	5,24	4,25	0,017	0,018	0,040	0,016	12,2	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.
2	N4680	1,42	0,69	0,19	77,0	0,71	0,28	6,64	9,32	0,004	0,037	0,055	0,014	3,51	n.d.	0,23	n.d.	n.d.	n.d.
3	N3071	3,20	0,03	0,24	77,2	0,69	0,26	6,99	7,26	0,008	0,058	0,060	0,007	3,87	0,020	0,17	n.d.	n.d.	n.d.
4	N2256	0,61	0,15	0,19	77,9	n.d.	0,24	7,01	7,07	0,005	0,043	0,034	0,010	5,82	n.d.	0,29	n.d.	0,005	0,59
5	N2280	3,92	n.d.	0,15	73,0	0,64	0,32	5,48	5,46	0,017	n.d.	0,041	0,019	10,9	n.d.	0,12	0,03	n.d.	0,066
6	N3419	0,39	0,21	0,16	75,7	0,65	0,36	7,66	7,35	0,005	0,027	0,046	0,012	7,24	n.d.	0,11	0,01	n.d.	0,017
7	N2987	5,32	0,08	0,14	72,1	0,64	0,28	4,17	5,32	0,024	0,002	0,039	0,013	11,5	n.d.	0,21	0,02	0,033	0,073
8	N3413	2,35	n.d.	0,23	76,4	0,73	0,25	8,71	9,17	0,010	0,097	0,091	0,006	1,88	n.d.	0,14	0,02	n.d.	0,02
9	N3420	3,84	n.d.	0,11	74,9	0,54	0,48	6,51	5,72	0,015	0,025	0,029	0,010	7,69	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	n.d.
10	N2211	4,50	0,06	0,31	76,0	0,63	0,32	8,07	6,55	0,012	0,115	0,065	0,005	3,26	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.
11	N3415	1,05	0,16	0,20	76,6	0,79	0,33	11,50	7,70	0,004	0,067	0,046	0,006	1,45	n.d.	0,14	0,01	n.d.	n.d.
12	N3417	0,47	0,21	0,15	67,4	0,56	0,23	7,06	7,07	0,005	0,023	13,7	0,007	2,73	n.d.	0,30	0,02	0,007	n.d.
13	N2306	2,83	0,16	0,20	76,4	0,69	0,25	5,40	7,00	0,005	0,008	0,065	n.d.	6,96	n.d.	0,06	0,02	n.d.	n.d.

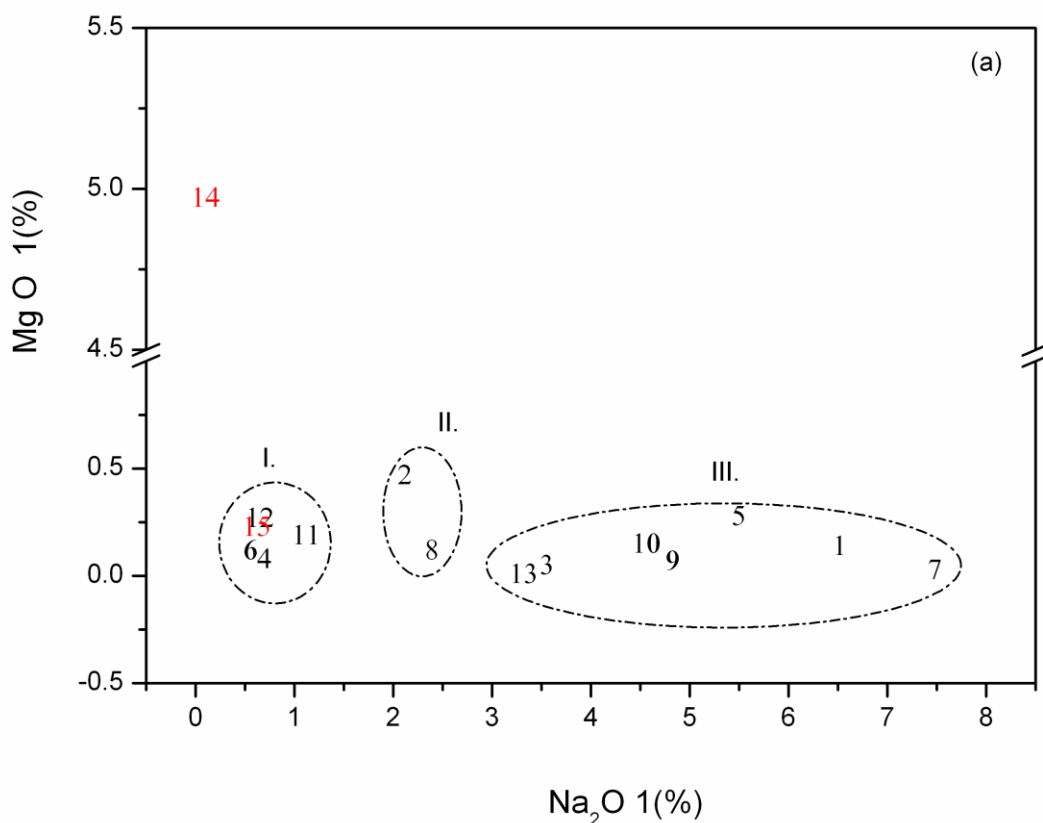


Slika 29: Razdelitev rdečih stekel v skupine z metodo glavnih komponent po merjenju na rdečem območju [109].



Slika 30: Razdelitev rdečih stekel v skupine z metodo glavnih komponent po merjenju, na prozornih površinah [109].

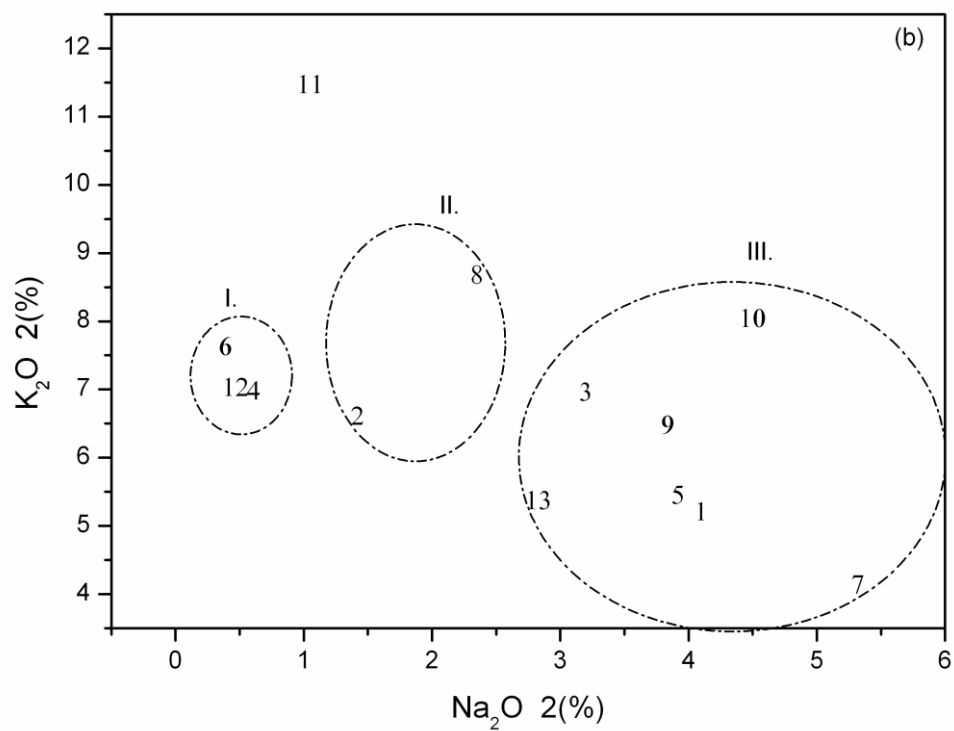
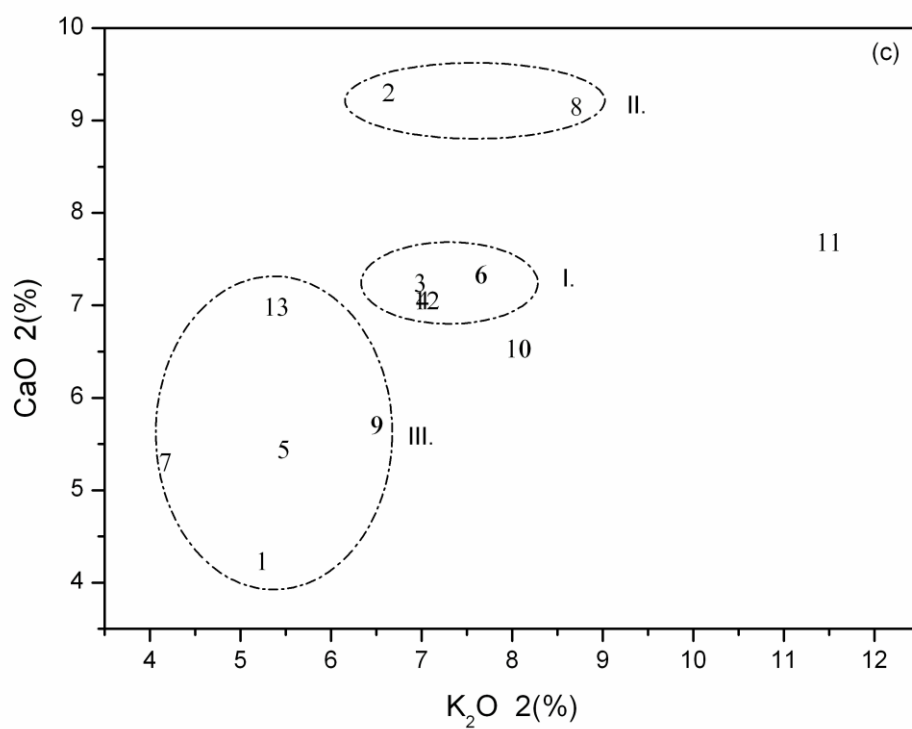
Na svetlih površinah so bile izmerjene višje koncentracije kalija kot na rdeče poslikanih površinah. V nekaterih vzorcih je bila koncentracija kalija višja za več kot tretjino. Koncentracija K_2O na svetlih delih je približno 10 ± 2 % v primerjavi s 7 ± 3 % na rdečem polju. V vzorcu 13 (na svetlem in rdečem delu) smo zaznali precej nižjo koncentracijo kalija (5,4 %). Po drugi strani pa je 12 analiziranih vzorcev vsebovalo 6 ± 2 % K_2O na rdeči površini, medtem ko vzorec 11 vsebuje 11 % kalija. Visoka vsebnost K_2O , ki je višja od vsebnosti Na_2O , nakazuje, da je bila alkalni vir pepelika [109].

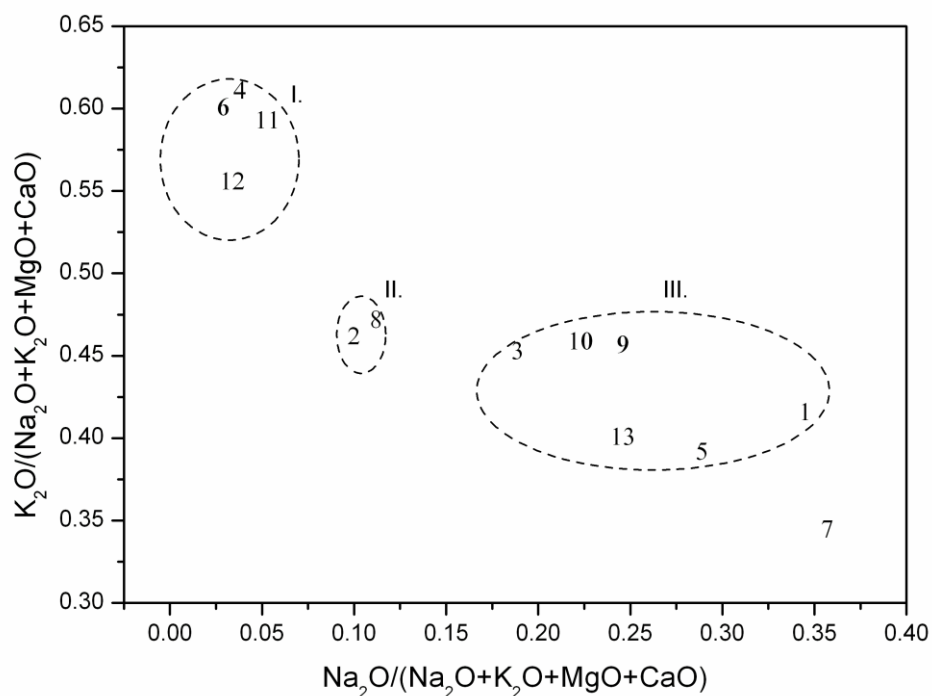


Slika 31: Koncentracija MgO v odvisnosti od Na₂O na rdečih površinah.

Nizko vsebnost magnezijevega oksida in glinice smo izmerili v vseh vzorcih na prozorni površini in na rdečih območjih, razen v vzorcu 14 – homogeni rdeči stekleni posodi (slika 31), kjer je koncentracija magnezijevega oksida okoli 5 %. Nižje vrednosti glinice pomenijo uporabo čistejšega vira silicijevega dioksida [111].

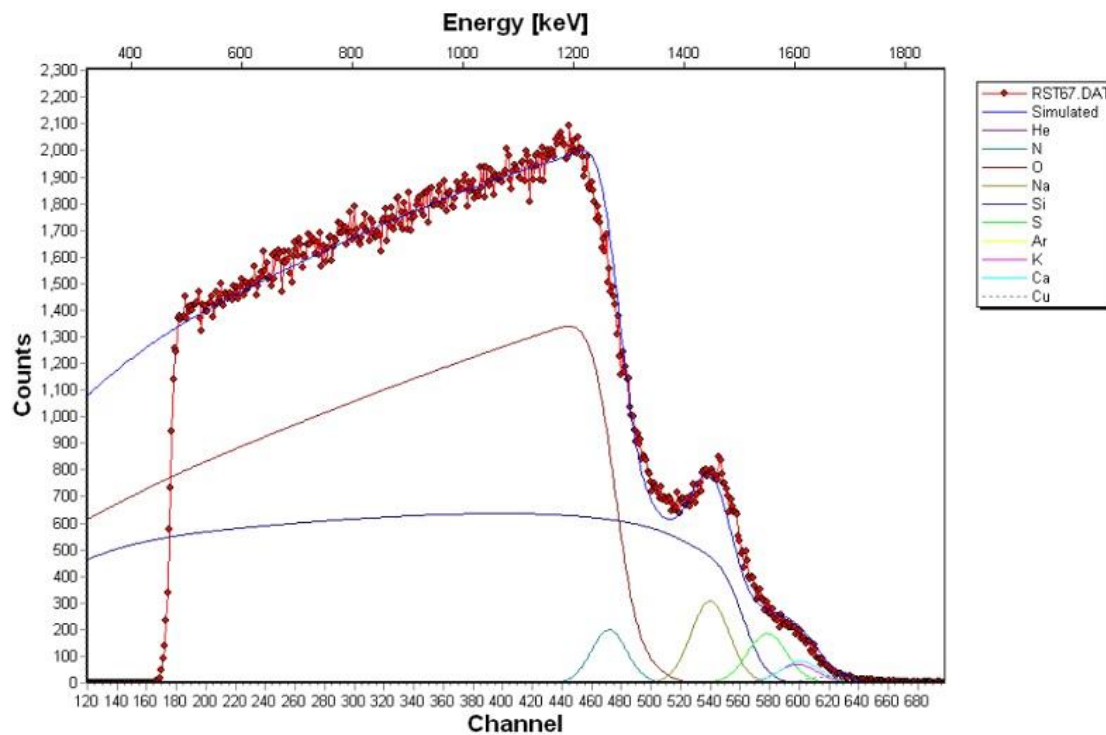
Pojav treh skupin v porazdelitvi po alkalnih oksidih potrjuje široko razširjenost in uporabo različnih mešanic za steklo. S slik 31, 32, 33 in 34 lahko vidimo, da so tri različne steklarske delavnice uporabljale tri različne mešanice za stekla [109].

Slika 32: Koncentracija K_2O v odvisnosti od koncentracije Na_2O .Slika 33: Koncentracija CaO v odvisnosti od koncentracije K_2O .



Slika 34: Diagram prikazuje porazdelitev stekel glede na sestavo alkalnih oksidov.

V naših vzorcih smo izmerili kobalt le v dveh rdečih kozarcih (14, 15), ki sta bila prozorna. Kobalt je bil prisoten v nizkih koncentracijah (0,009 % in 0,021 %). Koncentracija Cu na rdečih področjih je precej višja kot na prozornih površinah. Iz tega smo sklepali, da rdeča tanka plast vsebuje največ bakra. Ker smo želeli preveriti, ali so baker nanašali le na površino, smo rdeče površine analizirali še z metodo RBS [13]. Na sami površini bakra nismo zaznali, zato lahko trdimo, da se je baker enakomerno vmešal v površinsko rdečo plast.



Slika 35: RBS spekter, pomerjen na rdeči stekleni površini.

4.4 Tonovcov grad

Analizirali smo tudi stekla iz poznoantičnega obdobja (slika 36). V literaturi je precej podatkov o analizah poznoantičnega stekla iz širšega sredozemskega prostora, nekaj tudi iz Slovenije [12, 106, 112-124].



Slika 36: Značilni primerki analiziranega stekla z najdišča Tonovcov grad.

Stekla smo analizirali v zraku, z energijo 3 MeV. Kombinirali smo metodi PIXE in PIGE. Pri metodi PIXE smo uporabili 8 μm Al folijo, da bi se izognili visoko energijskim rentgenskim črtam v spektru. Meritve smo najprej izvedli brez uporabe absorberja in najlažji element, ki smo ga zaznali, je bil Si. Meritve smo merili s tokom nekaj desetink nA in približno 500 s. Za odkrivanje težjih elementov pa smo dodali absorber iz 0,1 mm Al folije in povečali tok na nekaj nA. Jakosti črt iz obeh spektrov smo združili v en zbir podatkov in za normalizacijo uporabili $K\alpha$ črto železa [125]. Koncentracije Na, Mg in Al, ki so bistvene za karakterizacijo stekla, so bile določene z metodo PIGE. Meritve so trajale približno 30 min. Vzbujevalne žarke gama (440 keV v Na, 585 keV v Mg in 844 in 1014 keV v Al) smo zaznali z detektorjem iz čistega germanija. Za umeritev spektrov smo uporabili steklena standarda NIST 620 in NIST 621. Negotovosti se za glavne elemente gibljejo v območju $\pm 5\%$, vendar se povečajo na 10–20 % za sledne elemente.

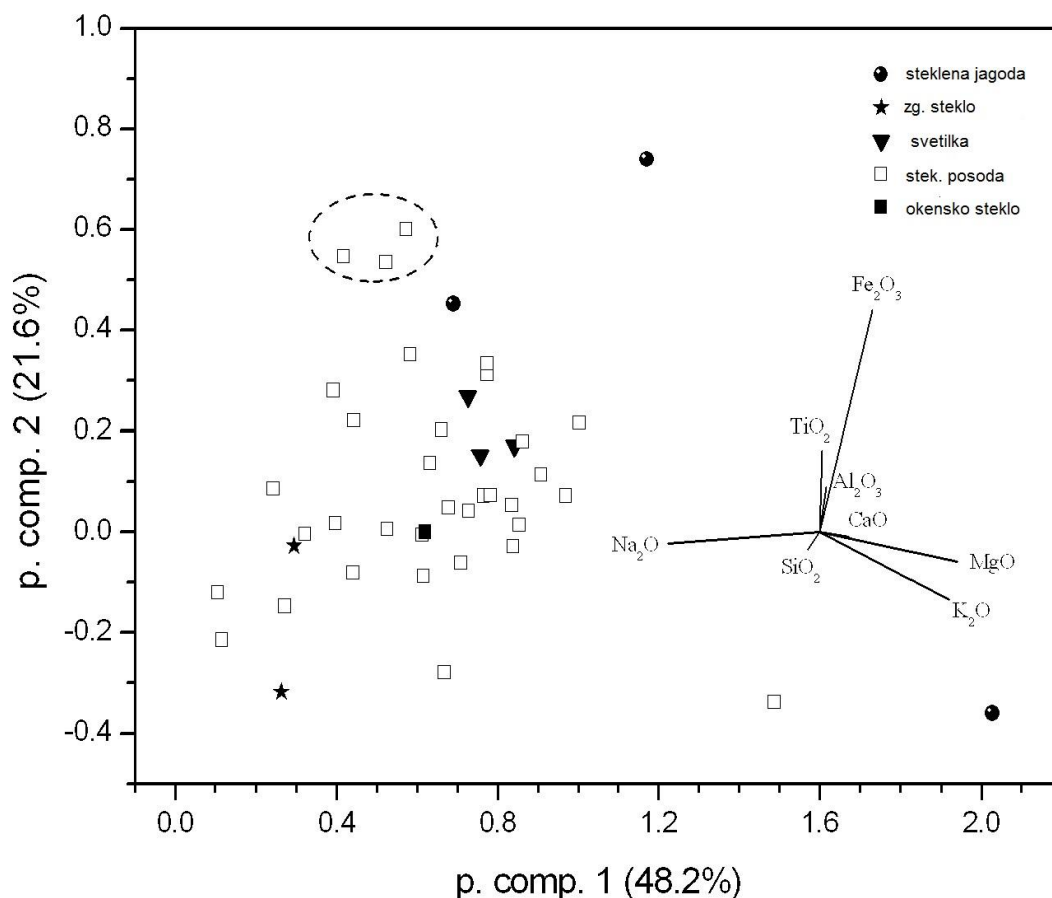
Koncentracije so podane v tabeli 7, in sicer v oksidni obliki. Za železo smo uporabili obliko Fe_2O_3 , kar pa ne izključuje prisotnosti FeO; razmerje teh dveh oksidov določa modro-zelen ali rumen odtenek stekla [113, 120].

Tabela 7: Izmerjene koncentracije na steklih z najdišča Tonovcov grad, v masnih %. Vrednosti pod mejo detekcije so označene z n.d.

TON,TGR,TGA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Br	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	PbO
08,09,02	17,7	1,42	2,53	63,8	0,64	0,84	0,87	9,21	0,14	1,55	1,04	0,0027	0,0068	0,0037	0,0017	n.d.	0,094	0,012	0,015
11,10,03	17,3	0,99	2,48	66,1	0,49	0,69	0,66	8,79	0,13	1,46	0,77	0,0020	0,0054	0,0019	0,0009	0,0008	0,081	0,011	0,009
13,14,04	17,7	1,13	3,14	65,7	0,64	0,74	0,80	7,82	0,13	1,33	0,76	0,0016	0,0066	0,0020	0,0015	0,0009	0,079	0,011	0,012
16,15,05	17,5	0,48	2,27	69,3	0,53	0,96	0,84	6,91	0,08	0,40	0,37	0,0013	0,0228	0,0029	0,0004	0,0009	0,045	0,006	0,054
17,18,06	17,4	1,41	2,48	64,8	0,54	0,69	1,11	8,94	0,14	1,51	0,81	0,0020	0,0079	0,0027	0,0010	0,0008	0,082	0,008	0,010
20,19,07	18,6	1,03	2,61	66,3	0,49	0,85	0,86	6,51	0,23	0,99	1,27	0,0021	0,0064	0,0029	0,0014	0,0011	0,056	0,016	0,009
21,22,08	20,5	1,29	2,34	65,9	0,74	0,78	0,54	6,24	0,10	0,93	0,57	0,0013	0,0038	0,0018	0,0011	0,0006	0,055	0,009	0,005
24,23,09	19,4	1,49	2,65	63,8	0,64	0,84	0,68	8,10	0,14	1,32	0,76	0,0015	0,0042	0,0021	0,0011	0,0007	0,074	0,010	0,005
25,26,11	18,9	0,94	2,27	67,4	0,46	0,97	0,54	6,17	0,19	0,85	1,08	0,0016	0,0038	0,0021	0,0012	0,0011	0,050	0,013	0,005
28,27,12	18,1	0,63	2,31	68,5	0,51	1,05	0,69	7,12	0,05	0,23	0,60	0,0027	0,1277	0,0072	0,0006	0,0014	0,044	0,004	0,018
29,30,13	20,2	0,70	2,19	65,5	0,70	0,77	0,63	7,36	0,11	1,10	0,64	0,0018	0,0046	0,0031	0,0010	0,0005	0,073	0,008	0,004
32,31,14	17,5	1,33	2,51	64,0	0,65	0,79	0,94	9,46	0,14	1,50	0,85	0,0013	0,0096	0,0024	0,0014	0,0006	0,092	0,010	0,016
33,34,15	20,8	0,72	2,38	66,3	0,67	0,99	0,55	5,95	0,11	0,77	0,65	0,0013	0,0093	0,0020	0,0010	0,0009	0,048	0,008	0,011
36,35,16	15,8	1,07	3,14	67,8	0,59	0,80	0,86	8,75	0,06	0,75	0,34	0,0009	0,0010	0,0016	0,0006	0,0011	0,057	0,005	0,002
37,38,17	20,6	1,19	2,57	64,0	0,67	0,93	0,65	7,33	0,12	1,17	0,61	0,0007	0,0047	0,0018	0,0014	0,0010	0,065	0,009	0,007
40,39,18	17,4	1,42	2,40	64,4	0,62	0,91	0,90	9,08	0,14	1,49	1,03	0,0023	0,0053	0,0033	0,0016	0,0009	0,087	0,010	0,013
41,42,19	20,4	1,00	2,17	65,5	0,77	0,85	0,62	7,26	0,09	0,73	0,51	0,0009	0,0016	0,0016	0,0015	0,0011	0,072	0,008	0,001
44,43,20	20,0	1,45	2,34	66,1	0,51	0,92	0,52	6,49	0,25	0,46	0,78	0,0010	0,0028	0,0020	0,0009	0,0008	0,058	0,018	0,004
45,46,21	17,8	1,30	2,65	65,3	0,60	0,77	0,95	7,54	0,14	1,78	1,12	0,0030	0,0075	0,0037	0,0017	0,0008	0,085	0,011	0,013
48,47,22	19,7	1,30	3,17	62,3	0,72	0,80	0,80	8,54	0,15	1,41	0,93	0,0032	0,0129	0,0037	0,0016	0,0010	0,094	0,013	0,028
23,24,95	19,0	0,98	2,21	64,8	0,67	0,90	0,84	8,59	0,13	1,01	0,71	0,0009	0,0038	0,0028	0,0011	0,0009	0,077	0,009	0,005
26,25,06	20,5	0,54	2,12	67,4	0,59	0,94	0,43	6,42	0,07	0,61	0,32	0,0009	0,0019	0,0013	0,0009	0,0005	0,052	0,005	0,002
27,28,07	20,6	0,39	2,31	67,0	0,73	0,94	0,77	5,96	0,08	0,68	0,38	0,0011	0,0030	0,0042	0,0013	0,0009	0,049	0,006	0,001
30,29,08	19,7	0,83	1,89	67,2	0,72	1,10	0,51	6,83	0,07	0,70	0,36	0,0009	0,0022	0,0016	0,0009	0,0005	0,054	0,005	0,001

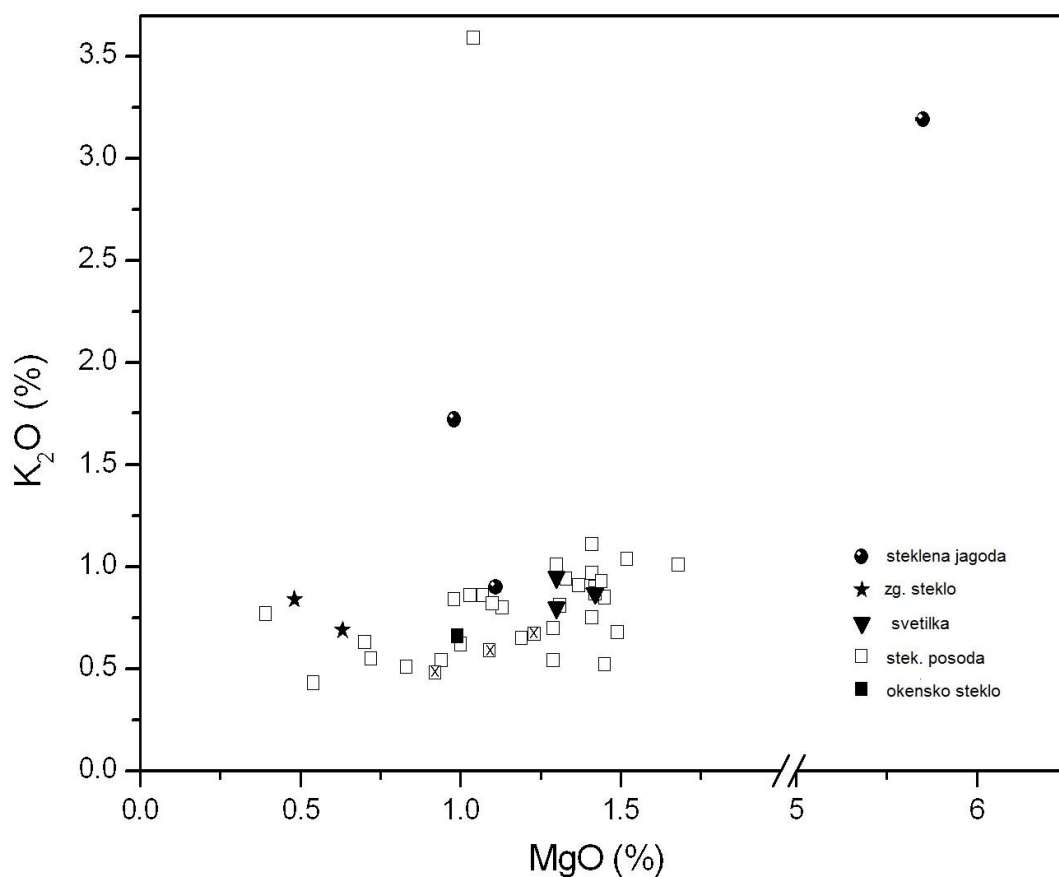
TON,TGR,TGA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Br	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	PbO
31,32,09	17,9	1,52	2,95	63,1	0,57	0,66	1,04	9,88	0,15	1,14	0,85	0,0012	0,0027	0,0025	0,0007	0,0009	0,090	0,011	0,002
34,33,10	17,8	1,45	2,76	63,3	0,67	0,66	0,85	9,70	0,15	1,42	0,91	0,0013	0,0037	0,0026	0,0009	0,0011	0,092	0,012	0,004
35,36,11	17,7	1,23	2,42	66,8	0,41	0,87	0,67	5,75	0,52	2,12	1,38	0,0016	0,0056	0,0036	0,0011	n.d.	0,054	0,036	0,003
38,37,12	19,8	1,37	2,87	63,1	0,57	0,82	0,91	7,98	0,14	1,45	0,80	0,0022	0,0072	0,0031	0,0016	0,0010	0,083	0,009	0,010
39,40,13	18,3	1,41	2,74	65,7	0,59	0,86	0,75	7,12	0,18	1,13	0,87	0,0011	0,0125	0,0037	0,0009	0,0009	0,058	0,012	0,018
42,41,14	18,7	0,92	2,70	65,5	0,51	0,94	0,48	6,27	0,50	1,76	1,49	0,0011	0,0057	0,0030	0,0011	n.d.	0,060	0,037	0,002
43,44,15	17,0	1,09	2,91	66,5	0,42	0,97	0,59	6,25	0,46	2,05	1,58	0,0011	0,0063	0,0034	0,0009	n.d.	0,053	0,030	0,001
46,45,16	19,8	1,31	2,78	62,5	0,64	0,90	0,81	8,87	0,15	1,21	0,84	0,0014	0,0080	0,0034	0,0011	n.d.	0,083	0,010	0,035
47,48,17	18,3	1,30	2,65	64,6	0,67	0,81	1,01	7,64	0,15	1,42	1,16	0,0025	0,0429	0,0043	0,0014	0,0012	0,083	0,010	0,047
52,51,18	17,8	1,29	2,23	65,5	0,60	0,81	0,70	8,93	0,12	1,24	0,65	0,0011	0,0034	0,0016	0,0008	n.d.	0,086	0,010	0,004
53,54,19	17,9	1,68	2,48	65,3	0,58	0,82	1,01	7,63	0,15	1,58	0,71	0,0016	0,0046	0,0048	0,0010	0,0010	0,077	0,011	0,008
56,55,20	17,5	1,41	2,68	65,0	0,68	0,77	0,97	7,36	0,14	2,14	1,13	0,0027	0,0082	0,0037	0,0015	n.d.	0,094	0,011	0,013
57,58,21	20,1	1,10	2,49	64,4	0,58	0,79	0,82	7,42	0,11	1,26	0,70	0,0025	0,0054	0,0033	0,0013	0,0008	0,073	0,007	0,011
60,59,22	19,8	1,42	2,38	63,8	0,59	0,85	0,87	7,84	0,13	1,36	0,74	0,0019	0,0060	0,0029	0,0014	n.d.	0,081	0,008	0,012
61,62,23	18,3	1,44	2,61	62,7	0,68	0,60	0,93	9,89	0,14	1,26	1,27	0,0019	0,0054	0,0032	0,0009	n.d.	0,110	0,010	0,013
64,63,24	17,1	1,04	2,91	64,6	0,43	0,74	3,59	7,35	0,11	1,24	0,71	0,0013	0,0065	0,0019	0,0013	n.d.	0,074	0,010	0,011
17,18,02	18,5	1,11	2,66	65,3	0,77	1,04	0,90	6,62	0,16	0,81	1,56	0,0087	0,1137	0,0069	0,0012	0,0013	0,056	0,023	0,124
20,19,03	15,0	0,98	2,59	54,6	0,29	1,26	1,72	9,00	0,23	0,42	2,29	0,0140	2,5160	0,8526	0,0104	n.d.	0,103	0,009	6,679
21,22,04	14,3	5,70	1,80	65,3	0,53	0,69	3,19	6,52	0,08	0,51	0,77	0,0035	0,0806	0,3622	0,0010	n.d.	0,053	0,012	0,049

Slika 37 prikazuje, da skupina stekel z najdišča Tonovcov grad tvori precej kompaktno skupino. Samo trije vzorci odstopajo od glavne skupine. Prav tako opazimo, da so si ta tri stekla zelo podobna po sestavi.



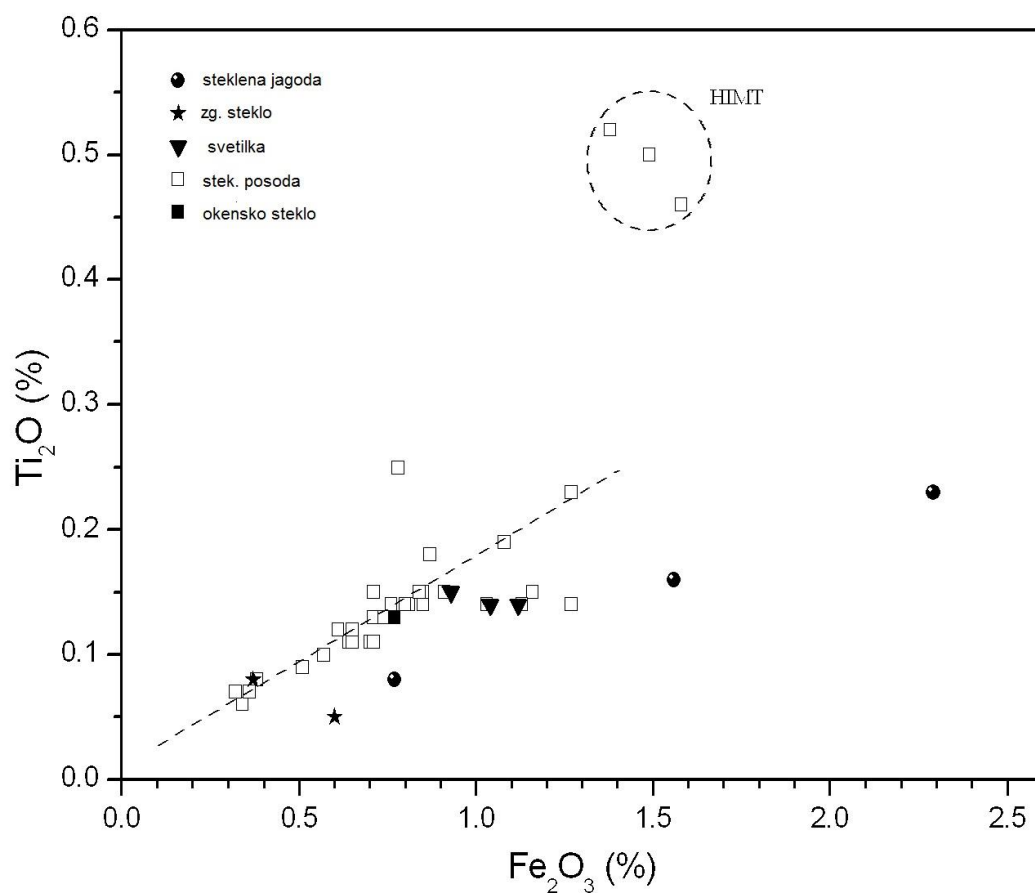
Slika 37: Porazdelitev stekel iz Tonovcovega gradu z metodo glavnih komponent [126].

Na diagramu MgO - K₂O [124] (slika 38) smo dobili pričakovane koncentracije, razen pri enem vzorcu. Glede na dobljene vrednosti skoraj vsi vzorci pripadajo natronovemu steklu, saj je njihova koncentracija MgO pod 1,6 % in koncentracija K₂O pod 1 % [127]. Vidimo, da trije vzorci, ki so izstopali na sliki 36, tudi tukaj ležijo stran od drugih. V enem vzorcu (22304) je vsebnost MgO 5,7 %, kar kaže na to, da je bil uporabljen pepel halofitov [120, 128]. Stekla z alkalijami iz rastlinskih pepelov so se v Evropi začela pojavljati šele po letu 800 [129]. Vzorec 22304 je torej iz kratke poselitvene faze v karolinškem obdobju. Vzorca (23653 in 23592) imata višjo vsebnost K₂O (1,72 % in 3,59 %). Glavna skupina na sliki 38 prikazuje tudi zanimivo časovno strukturo. Dva vzorca (23060/1, 23007) vsebujeta le okoli 0,5 % MgO, kar kaže na njun zgodnejši izvor.



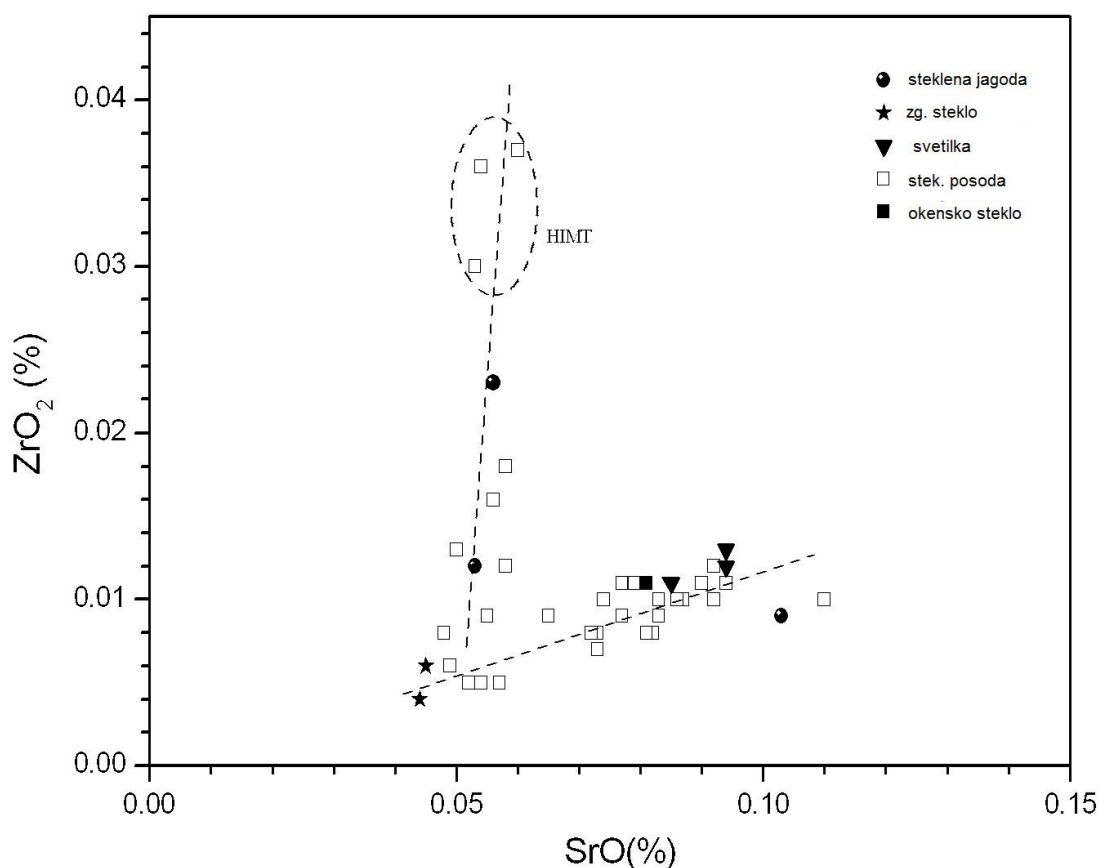
Slika 38: Koncentracije K₂O v odvisnosti od MgO [126].

Trije vzorci (23054, 23674 in 23424) na sliki 39, ki so vsebovali najnižje vrednosti CaO, vsebujejo tudi najvišje vrednosti TiO₂ – nad 0,46 %, koncentracije Fe₂O₃ so nad 1,76 % in vsebnost MnO nad 1,38 %. Glede na te koncentracije spadajo v skupino stekel HIMT (High Iron Manganese and Titanium) [130]. Na sliki 38 opazimo tudi linearno korelacijo med TiO₂ in Fe₂O₃, kar nakazuje enak ali soroden mineralni izvor. Izjema sta dva vzorca steklenih jagod (23653, 23654) in vzorci skupine HIMT, ki so očitno drugačnega izvora [113, 130, 131]. Stekla HIMT imajo izvor v Egiptu.



Slika 39: Koncentracija TiO_2 v odvisnosti od koncentracije Fe_2O_3 [126].

Za stekla HIMT je značilna tudi visoka koncentracija cirkonija [112], kar se vidi na sliki 40. Na grafu vidimo tudi dve korelacijski premici, ki kažeta na to, da stekla pripadajo dvema različnima mineralnima viroma. S slike 40 lahko razberemo tudi, da so vzorci na premici HIMT, ki imajo nižje vrednosti cirkonija in stroncija, po vsej verjetnosti reciklirana stekla [129].

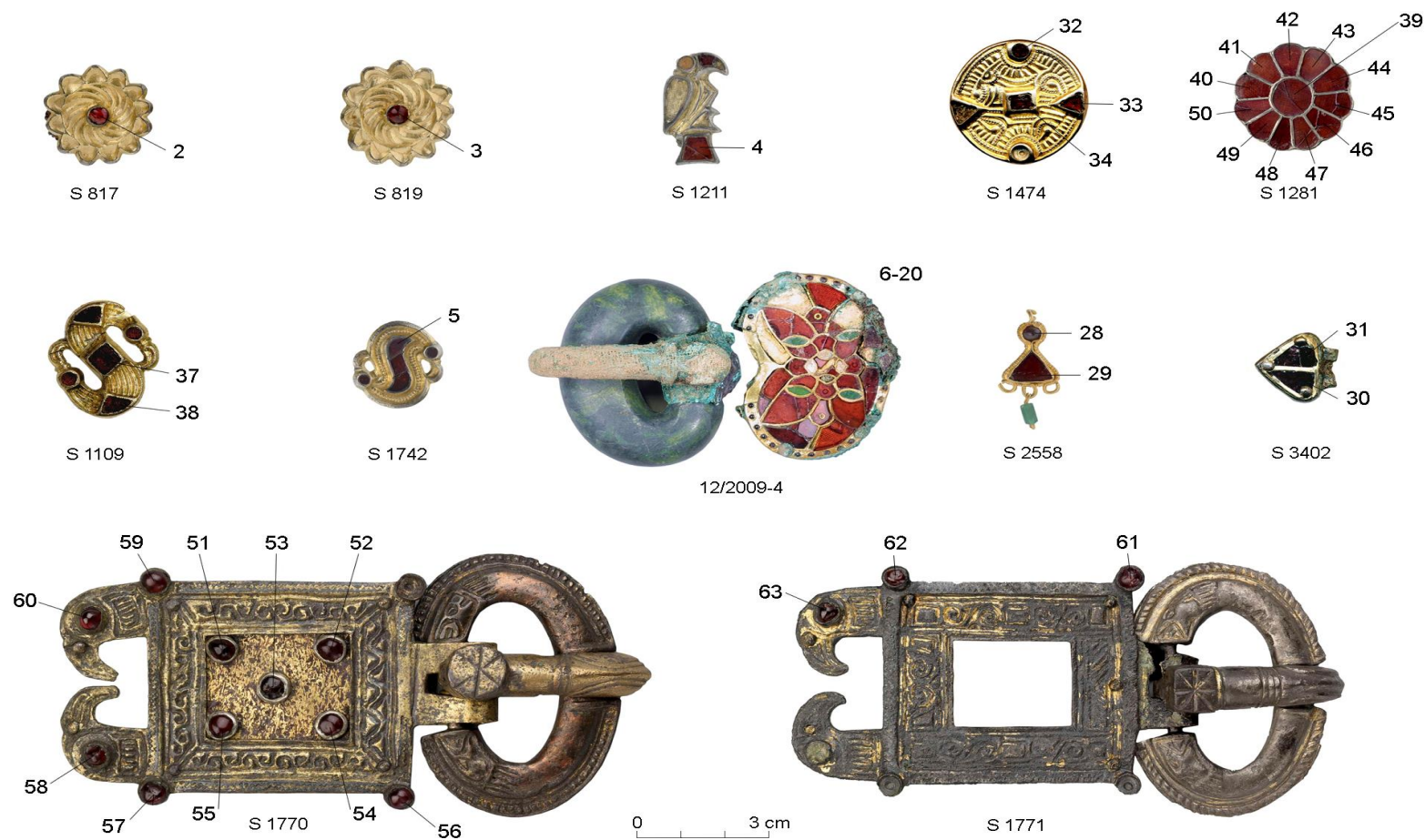


Slika 40: Koncentracija ZrO v odvisnosti od SrO [126].

4.5 Granati

Analizirali smo 64 dragih kamnov (slika 41) [132], pri katerih pa se je pri dveh pokazalo, da gre le za obarvano steklo. Meritve smo izvedli s protonskim žarkom v zraku z energijo 3 MeV. Hkrati smo opravili meritve PIXE in PIGE in s tem skrajšali merilni čas. Zaradi metode PIGE smo kot izhodno okence protonskega žarka uporabili 2 μm debelo tantalovo folijo, s čimer smo omejili vzbujanje neželenih žarkov gama. Protoni so zaradi ustavljanja v okencu in 1,1 cm zračni reži izgubili nekaj energije, tako da je bila dejanska energija na tarči 2,7 MeV. Žarek na tarči je imel zaradi sipanja Gaussov profil s širino na polovični višini 0,8 mm. V vsaki merilni točki smo merili dvakrat. Rentgenske žarke za metodo PIXE smo merili z detektorjem Si(Li) z okencem iz 8 μm debelega berilija. Najprej smo pri tokih 2–3 nA hkrati merili spekter gama in rentgenski spekter, pri čemer smo rentgenskemu detektorju dodali še absorber iz 0,1 mm debele aluminijeve folije. Merilni čas je bil 1200 s. V rentgenskem spektru smo zaznali elemente, ki so težji od železa. V drugem koraku smo odstranili aluminijev absorber in merili pri toku 0,2–0,3 nA približno 600 s. Inducirani rentgenski žarki so bili delno oslabljeni zaradi 5,7 cm zračne reže, tako da je bil najlažji element, ki smo ga zaznali, silicij. Za normalizacijo smo uporabili argonovo črto, ki je nastala ob vzbujanju argona v zraku. Oba rentgenska spektra pa smo potem preračunali v enega glede na železovo črto. Vzbujene žarke gama (440 keV v Na, 585 keV v Mg in 844 in 1014 keV v Al) [107, 133] smo zaznali z detektorjem iz čistega germanija. Neznane koncentracije smo izračunali tako, da smo

hkrati upoštevali jakosti rentgenskih črt in črt gama ter iterativno računali matrične vplive [134]. Za umeritev spektrov gama smo uporabili stekleni standard NIST 620. Spektri gama so pokazali tudi številne črte drugih lahkih elementov, vendar jih zaradi pomanjkanja ustreznih standardov nismo mogli oceniti. Ocenjujemo, da je natančnost glavnih elementov v granatih $\pm 5 \%$, medtem ko je negotovost elementov v primeseh nekje $\pm 10\text{--}15 \%$ [132].



Slika 41: Primerki granatov, ki smo jih analizirali z metodama PIXE in PIGE [132].

Tabela 8: Koncentracije oksidov v vzorcih granatov so podane v masnih %. Vrednosti n.d. označujejo koncentracije pod detekcijsko mejo.

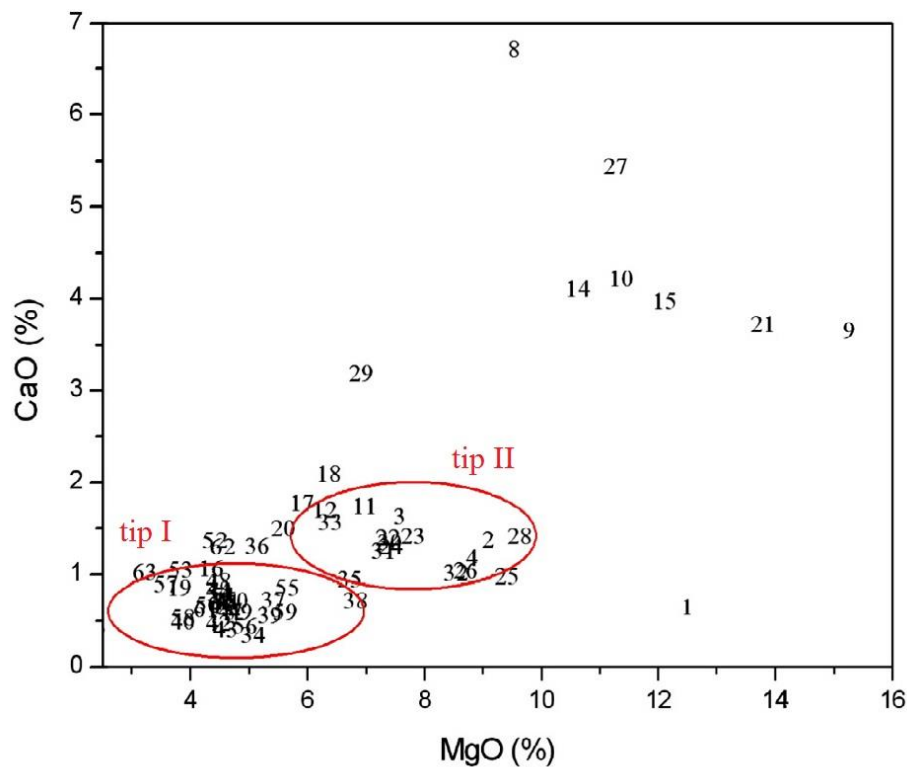
št. meritve	vzorec	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
1	S 2543	0,015	12,5	26,3	32,7	0,66	0,020	0,070	0,36	24,3	0,0174	0,0805
2	S 817	0,025	9,10	24,4	31,9	1,39	0,036	0,108	0,52	29,2	0,0556	n.d.
3	S 819	0,025	7,58	23,4	31,7	1,64	0,022	0,128	1,99	30,0	0,0847	n.d.
4	S 1211	0,042	8,82	25,7	34,7	1,19	0,036	0,102	0,78	25,7	0,0645	0,0272
5	S 1742	0,019	4,68	25,5	32,7	0,60	0,008	0,022	0,34	32,3	0,0047	n.d.
6	12/2009	0,025	1,89	23,6	36,4	0,38	n.d.	n.d.	1,59	32,4	0,0053	n.d.d
7	“	0,043	1,26	21,9	37,0	0,41	n.d.	n.d.	2,45	33,2	0,0193	0,0024
8	“	0,002	9,54	23,8	38,1	6,72	0,053	0,031	0,99	18,8	0,0056	0,0040
9	“	0,013	15,26	25,1	38,9	3,67	0,043	0,072	0,60	14,7	0,0031	0,0065
10	“	0,010	11,38	24,6	38,3	4,23	0,064	0,008	1,14	18,3	0,0076	0,0077
11	“	0,016	6,98	23,6	36,2	1,76	0,025	0,038	1,17	27,0	0,0474	0,0071
12	“	0,021	6,29	22,9	36,6	1,71	0,018	0,059	2,25	27,0	0,0946	0,0023
13	“	0,025	2,36	26,3	34,2	0,44	n.d.	n.d.	2,01	31,3	0,0092	n.d.
14	“	0,009	10,63	24,6	36,6	4,13	n.d.	0,033	1,00	20,7	0,0014	n.d.
15	“	0,016	12,12	26,1	37,4	3,99	0,073	0,037	0,64	17,6	0,0022	0,0081
16	“	0,009	4,36	24,4	35,9	1,08	n.d.	n.d.	0,17	30,8	0,0097	n.d.
17	“	0,017	5,92	24,9	37,0	1,79	0,125	0,054	2,23	25,1	0,0641	0,0063
18	“	0,014	6,37	23,8	34,4	2,11	0,031	0,059	1,25	28,6	0,0381	0,0030
19	“	0,012	3,83	23,8	34,7	0,87	0,017	n.d.	0,37	32,8	0,0043	n.d.
20	“	0,015	5,59	23,8	33,6	1,51	0,019	n.d.	0,44	31,7	0,0042	n.d.
21	S 2649	0,010	13,8	25,9	35,3	3,74	0,056	0,065	0,89	18,0	0,0088	0,0054

št. meritve	vzorec	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
22	“	0,021	7,38	23,4	35,5	1,41	0,017	0,080	1,29	27,8	0,0653	0,0018
23	“	0,016	7,81	28,0	34,7	1,43	0,020	0,062	1,29	24,1	0,0451	0,0018
24	“	0,026	7,43	27,8	36,8	1,31	0,032	0,060	0,75	23,0	0,1112	0,0038
25	ZN 311	0,024	9,42	26,1	34,4	0,99	0,018	0,104	0,44	25,6	0,0712	0,0055
26	“	0,023	8,71	29,7	33,2	1,05	0,015	0,072	0,42	24,1	0,0478	0,0012
27	“	0,028	11,28	22,1	44,1	5,46	0,060	0,029	0,46	14,5	0,0120	0,0024
28	S 2558	0,025	9,64	26,5	35,3	1,43	0,011	0,066	1,23	23,3	0,0433	0,0037
29	“	0,029	6,92	27,4	33,8	3,20	0,023	0,036	1,00	24,7	0,1223	0,0018
30	S 3402	0,022	7,41	28,2	33,8	1,36	0,017	0,087	1,94	24,4	0,0837	0,0033
31	“	0,026	7,31	25,1	39,6	1,27	0,033	0,062	1,43	22,6	0,0735	0,0110
32	S 1474	0,029	8,54	27,8	34,9	1,03	0,132	0,059	0,77	23,9	0,0392	0,0016
33	“	0,025	6,40	27,2	34,4	1,58	0,006	0,018	0,38	26,9	0,0096	n.d.
34	“	0,030	5,07	26,8	36,8	0,36	0,016	0,020	0,29	26,4	0,0071	0,0014
35	S 1775	0,024	6,73	28,2	32,7	0,96	0,012	0,033	0,55	27,3	0,0102	0,0000
36	“	0,020	5,14	27,4	32,3	1,32	0,019	0,028	0,32	29,3	0,0044	0,0013
37	S 1109	0,016	5,42	27,8	33,4	0,74	0,012	0,020	0,07	29,1	0,0029	n.d.
38	“	0,015	6,83	26,8	33,4	0,73	0,005	0,025	0,25	28,2	0,0080	n.d.
39	S 1281	0,022	5,36	24,0	34,7	0,57	0,015	0,022	0,28	31,7	0,0047	0,0008
40	“	0,013	3,88	24,0	33,8	0,50	0,012	0,026	0,09	34,0	0,0017	n.d.
41	“	0,015	4,64	23,8	34,9	0,72	0,017	0,011	0,26	32,0	0,0034	n.d.
42	“	0,018	4,48	23,4	34,0	0,49	0,008	0,022	0,22	33,6	0,0060	0,0007
43	“	0,018	4,61	23,6	35,3	0,42	0,006	0,013	0,20	32,2	0,0020	0,0008

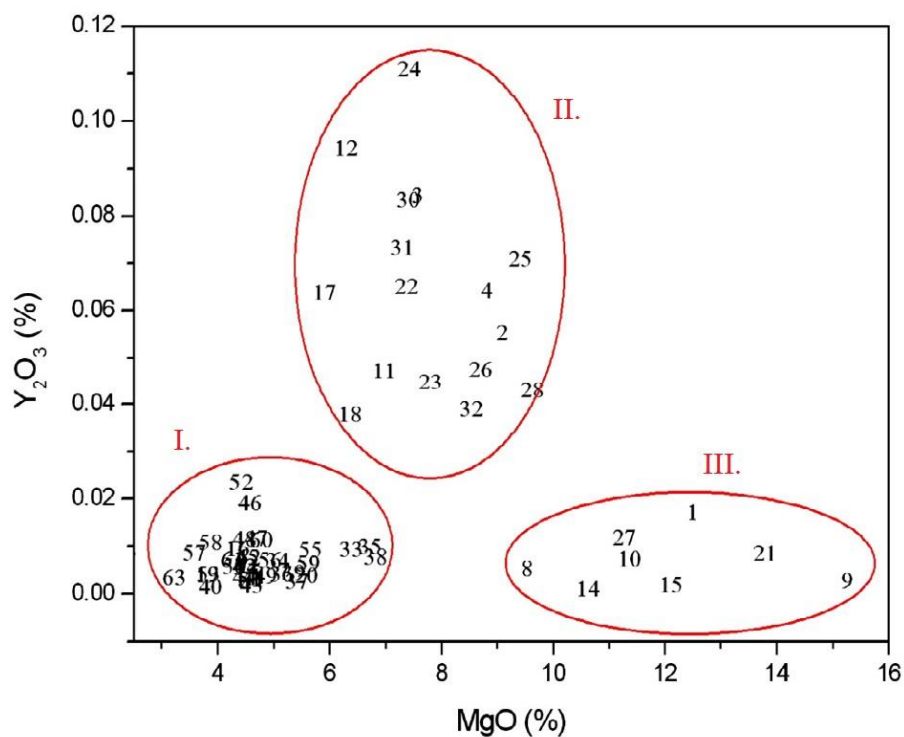
št. meritve	vzorec	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
44	“	0,025	4,48	22,9	34,7	0,84	0,016	0,017	0,16	33,2	0,0038	0,0009
45	“	0,013	4,53	23,2	33,6	0,67	0,020	0,023	0,17	34,0	0,0079	0,0010
46	“	0,019	4,58	23,6	34,9	0,74	0,011	0,019	0,20	32,4	0,0194	0,0011
47	“	0,026	4,69	23,4	34,9	0,62	0,011	0,012	0,27	32,4	0,0119	n.d.
48	“	0,017	4,48	23,6	35,3	0,94	0,015	0,014	0,57	31,7	0,0117	0,0012
49	“	0,018	4,86	24,0	35,3	0,61	0,022	0,017	0,21	31,5	0,0041	0,0012
50	“	0,020	4,31	22,3	34,4	0,69	0,014	0,021	0,07	34,5	0,0060	0,0011
51	S 1770	0,022	4,58	20,4	38,9	0,79	0,028	0,022	1,19	30,6	0,0033	n.d.
52	“	0,023	4,43	19,8	38,1	1,38	0,021	0,023	0,20	32,3	0,0238	n.d.
53	“	0,036	3,85	17,7	38,5	1,06	0,022	0,020	0,41	34,6	0,0045	0,0041
54	“	0,068	4,51	18,1	36,8	0,81	0,018	n.d.	0,22	35,5	0,0058	0,0017
55	“	0,018	5,66	19,8	39,4	0,87	0,004	0,021	0,32	30,6	0,0094	n.d.
56	“	0,034	4,94	22,5	37,4	0,46	0,002	0,030	0,12	31,0	0,0073	n.d.
57	“	0,025	3,60	19,7	45,6	0,91	n.d.	0,022	0,63	26,6	0,0089	0,0010
58	“	0,031	3,88	20,6	41,3	0,55	0,003	0,019	0,45	30,0	0,0110	0,0017
59	“	0,017	5,62	21,2	42,1	0,61	n.d.	0,011	0,04	27,1	0,0066	0,0012
60	“	0,025	4,78	21,0	40,7	0,73	0,009	0,022	0,19	29,3	0,0115	0,0011
61	S 1771	0,042	4,28	20,8	40,7	0,64	0,006	0,021	0,17	30,1	0,0074	0,0018
62	“	0,024	4,56	18,5	37,4	1,31	0,015	0,027	0,71	33,6	0,0079	n.d.
63	“	0,017	3,23	17,5	44,3	1,04	0,033	0,025	1,03	29,5	0,0038	0,0013

Granati so silikatni minerali s splošno formulo $M_3Al_2(SiO_4)_3$. M so najpogostejše divalentni kationi Mg^{2+} , Fe^{2+} in predstavljajo naslednje granate: almandin (Fe), pirop (Mg), grosular (Ca) in številne druge [135, 136]. Vsi ti so značilne rdeče barve [137]. Sistematično razvrstitev granatov je uvedel Thomas Calligaro [30], [27, 138]. Upošteval je koncentracije MgO, CaO, Cr_2O_3 in Y_2O_3 in določil pet značilnih skupin [27, 28]. Izmerjene koncentracije so podane v tabeli 7. Glede na dobljene koncentracije MgO in CaO (slika 42) je očitno, da je večino granatov iz Slovenije mogoče opredeliti kot tip I in II glede na Calligara; preostali granati pa so najverjetneje tipa III. Porazdelitev granatov v tri skupine je povsem jasno vidna v MgO- Y_2O_3 diagramu (slika 43). Določitev teh treh skupin je tudi pokazana na sliki 44. Za I. skupino almandinov je značilna majhna koncentracija Mg in Y. Granati iz II. skupine prav tako vsebujejo majhne koncentracije (čeprav približno dvakrat večje) Mg, vendar veliko večje koncentracije Y. Tretja skupina, ki ima koncentracije Mg med 5,5 % in 11 % in Y koncentracije pod 0,02 % (200 $\mu g/g$), vključuje 8 vzorcev tipa III [137]. V vzorcu 12/2009-4 smo našli vse tri tipe granatov, kar kaže na to, da antični oblikovalci nakita niso bili seznanjeni z vrstami granatov in so preprosto uporabljali, kar so imeli na razpolago.

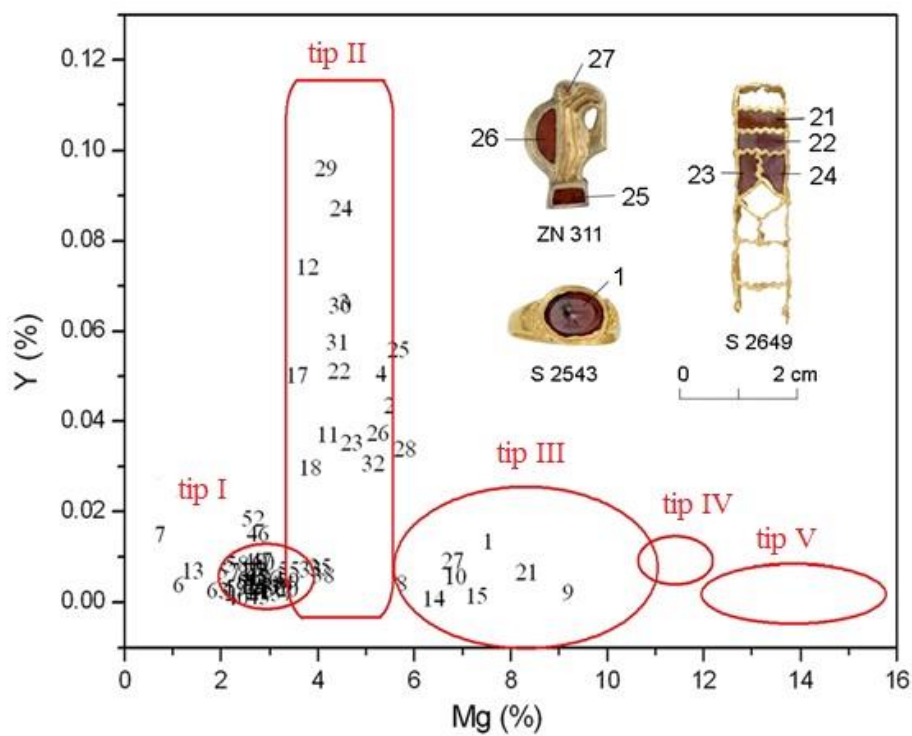
Granati in njihova porazdelitev v skupine je lahko povezana tudi z geografskim izvorom. Porazdelitev je prikazana na trojnem diagramu FeO-MgO-CaO [139, 140]. Slika 45 prikazuje izvorna območja granatov, kot so bila določena v [140], vključno z našimi rezultati. Vidimo lahko, da je porazdelitev slovenskih granatov podobna tistim v Franciji in Belgiji [27, 28, 30, 137] in da jim je mogoče pripisati izvor v Indiji in na Šrilanki (Cejlonu). Granati iz skupine I in II so pretežno almandini; najverjetnejši izvor granatov tipa I je Radžastan v severozahodni Indiji [141]. Tip III sestavljajo granati s približno enakimi deleži Fe in Mg (piraldini iz Šrilanke, lahko pa bi izvirali tudi iz območij v vzhodni Afriki in na Madagaskarju [141]). Zanimivo je, da je sedem granatov tipa III pripadalo štirim predmetom. Natančna lokacija granatov tipa II, Indija, je še vedno sporna, čeprav avtorji [141] predlagajo enak izvor kot pri tipu III. Med našimi vzorci nismo našli nobenega, ki bi zadoščal skupini IV in V, kar nas je presenetilo. Granati iz skupine V izvirajo iz današnje Češke [27, 28, 140, 141]. Izvor IV. skupine granatov so določili šele pred kratkim in naj bi bili iz Portugalske [141]. Presenečeni smo bili, da glede na bližino Češke nimamo nobenega granata iz skupine V. Odsotnost čeških granatov v Sloveniji je mogoče povezati z velikimi političnimi spremembami, ki so se pojavile ob koncu 6. in 7. stoletja: vdori Slovanov in Avarov, ki so popolnoma spremenili politične razmere v državi.



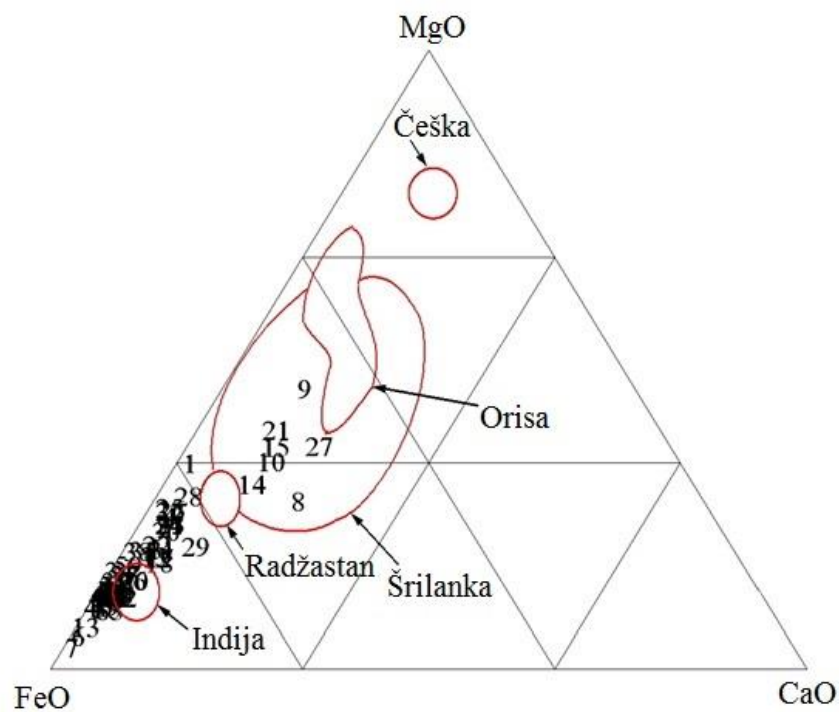
Slika 42: Koncentracije CaO v granatih v odvisnosti od koncentracij MgO.



Slika 43: Porazdelitev granatov v tri skupine, ki ustrezajo trem značilnim tipom [132].



Slika 44: Razdelitev granatov v pet tipov skupin po Calligaru [27]. Granati iz Slovenije so prisotni le v skupinah I – III [132].



Slika 45: Trojni diagram FeO-MgO-CaO z vrisanimi slovenskimi granati [142].

4.6 Smaragdi

V sodelovanju s Prirodoslovnim muzejem Slovenije smo v meritev dobili tudi zbirko zlatega rimskega nakita (slika 46). Meritve smaragdov v nakitu smo izvedli približno sočasno z meritvami granatov, vendar so bili smaragdi predmet diplomskega dela Albine Kržič [143]. Rezultate meritev bom zato predstavila le sumarno. Zlat nakit z vdelanimi smaragdi je bil najden na Ptuju. Smaragdom smo želeli določiti izvor. Dobljene rezultate smo primerjali z referenčnimi smaragdi iz Habachtala [144] v Avstriji in zeleno obarvanim berilom iz Urala [31], medtem ko smo za interpretacijo rezultatov uporabili še literaturne podatke za smaragde iz Egipta in iz območja današnjega Afganistana [144, 145].

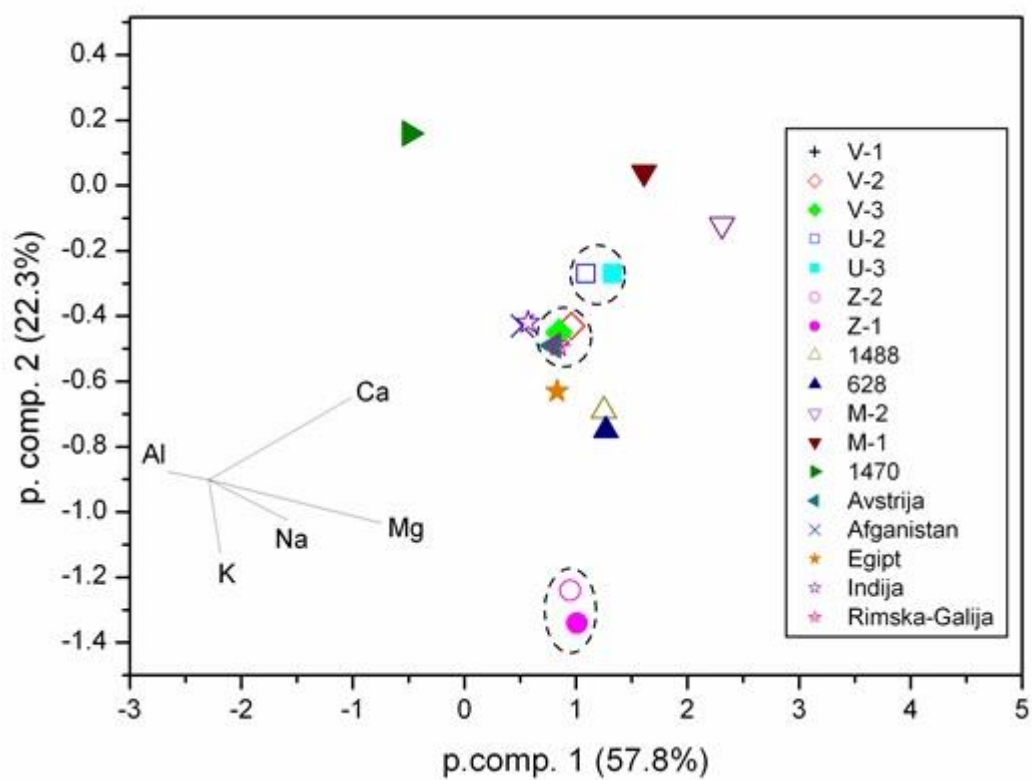
Meritve smo opravili pri energiji protonov 3 MeV, po prehodu skozi tantalovo folijo na okencu pa se je energija protonov zmanjšala na 2,7 MeV. Profil žarka je bil Gaussov, s širino 0,8 mm na polovični višini (FWHM). Zaznali smo le elemente, težje od silicija. V vsaki izbrani točki smo opravili dve meritvi. S prvo smo merili pri majhnem toku nizkoenergijski spekter elementov med silicijem in železom, pri drugi pa smo tok protonov povečali na nekaj nA in merili hkrati visokoenergijski rentgenski spekter elementov, težjih od železa, in spekter gama. Pri teh meritvah smo uporabili tudi absorber iz 0,1 mm debele aluminijeve folije. V spektrih gama smo zajeli elemente Na, Mg in Al. Negotovosti pri koncentracijah večinskih elementov so ± 5 %, pri slednih elementih, v koncentracijah pod 0,1 %, pa so lahko večje, in sicer 10–15 %. Merilne negotovosti so večje tudi pri meritvah na naravnih berilih, ki imajo na površini drobne mineralne nečistoče, navadno lističe sljude, zaradi katerih smo z meritvami določili večje koncentracije kalija in aluminija [143].



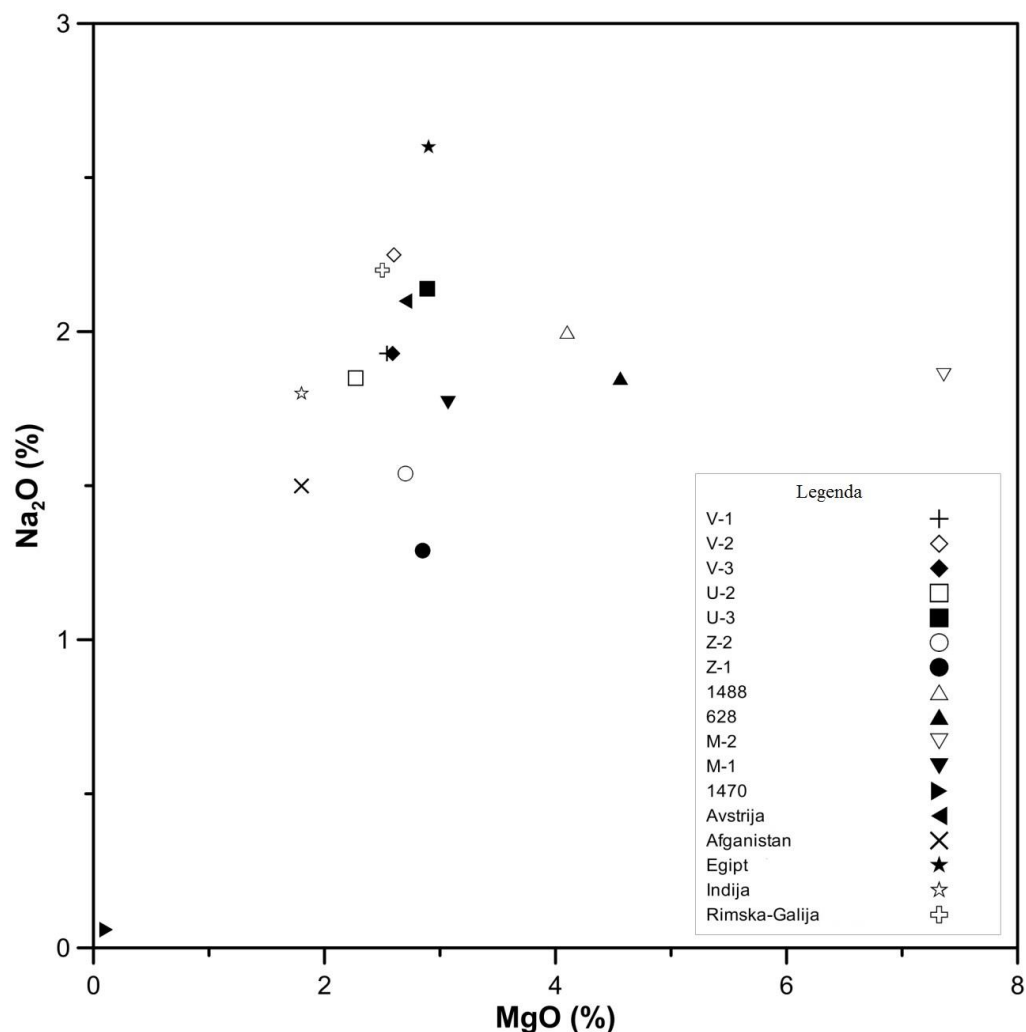
Slika 46: Zlat nakit z vgrajenimi smaragdi [143].

Analizirali smo 12 vzorcev [143]. Za primerjalno gradivo smo izbrali vzorce z inv. št. 628, 1470, 1488, M-1 in M-2. Vzorci smaragdov iz arheoloških predmetov so bili V1, V2, V-3, U-2, U-3, Z-1 in Z-2. Rezultati meritev so podani v tabeli 9, v kateri so zbrani rezultati analiz smaragdov v arheoloških predmetih, v primerjalnih smaragdih in po podatkih iz literature (Avstrija, Afganistan, Egipt, Indija, rimska Galija) glede na vsebnost izbranih oksidov, ki so pomembni za določitev njihovega izvora [31].

Na sliki 47 smo rezultate podali z metodo glavnih komponent (PCA). Upoštevali smo okside Na, Mg, Al, K in Ca; pri tem smo uporabili logaritemsko transformacijo $c' = \ln(1+c)$ po Duewerju [103]. Na sliki 47 smaragdi iz posameznih arheoloških predmetov jasno nastopajo skupaj. To kaže na to, da so pri vsakem predmetu uporabili smaragde iz izbranega individualnega vira. Po literaturi [31, 144, 145] lahko podrobneje določimo lokacije virov iz dvojnih diagramov $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}$ in $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razmerje med Na_2O in MgO nam kaže določeno grupiranje podatkov (slika 48), kar nas navaja na enako ali pa na vsaj zelo podobno okolje, v katerem so smaragdi nastali. Zeleno obarvani beril iz Urala ima vrednosti MgO in Na_2O povsem drugačne od ostalih. To pomeni, da smaragdi iz arheoloških predmetov ne izvirajo iz nahajališč na Uralu. Smaragdi iz Habachtala imajo prav tako lastne vrednosti razmerja med natrijevim in magnezijevim oksidom. Vsebnost magnezijevega oksida se sicer spreminja, kar je tudi posledica številnih vključkov sljude, medtem ko je vsebnost natrijevega oksida bolj ali manj stalna. Zato pa lahko za smaragda iz zapestnice iz arheoloških predmetov (Z1-2) ugotovimo, da ne izvirata iz nahajališč v Habachtalu.



Slika 47: Razdelitev smaragdov z metodo glavnih komponent [143].



Slika 48: Koncentracija Na_2O v odvisnosti od koncentracije MgO [143].

Glede na dobljene koncentracije lahko trdimo, da se smaragdi iz Habachtala razlikujejo od smaragdov iz arheoloških predmetov na Slovenskem, kar lahko povežemo z drugačnimi razmerami pri njihovem nastanku, ki kažejo na drugo nahajališče.

Zeleni beril iz Urala ne pripada nobeni skupini in se zelo razlikuje od drugih, medtem ko smo za vzorce smaragdov iz zapestnice ugotovili, da izvirajo iz območja današnjega Afganistana, vzorci smaragdov iz verižice pa lahko izvirajo iz Egipta, vendar tudi Habachtala ne moremo povsem izključiti [31].

Geokemične značilnosti smaragdov iz Habachtala in Egipta se ne razlikujejo dovolj, da bi določili nahajališče samo na osnovi značilne kemijske sestave. Če pa upoštevamo še kristalografske značilnosti in značilne vključke v obliki tekočinskih kanalov, pa so vzorci smaragdov iz arheoloških predmetov (verižica in uhan) iz nahajališč v Egiptu. Smaragdom v zapestnici nismo mogli povsem zanesljivo določiti izvora; lahko so iz nahajališča v današnjem Afganistanu ali pa iz Egipta, vendar iz drugega nahajališča kot smaragdi iz verižice in uhanov [31, 145].

Tabela 9: Primerjava oksidov v smaragdih iz arheoloških predmetov, v primerjalnih smaragdih in po podatkih iz literature (v masnih %). Vrednosti n.d. označujejo koncentracije pod detekcijsko mejo.

št. meritve	vzorec	Na ₂	Mg	Al ₂ O	K ₂ O	CaO
1	V-1	1,93	2,54	14,9	0,04	0,16
2	V-2	2,25	2,60	15,3	0,07	0,30
3	V-3	1,93	2,59	15,9	0,04	0,17
4	U-2	1,85	2,27	14,3	0,18	0,66
5	U-3	2,14	2,89	13,0	0,12	0,95
6	Z-2	1,54	2,70	14,5	1,42	0,17
7	Z-1	1,29	2,85	12,7	1,67	0,19
8	1488	2,00	4,10	14,6	0,39	0,31
9	628	1,85	4,56	15,2	0,33	0,21
10	M-2	1,86	7,36	12,1	0,11	2,94
11	M-1	1,77	3,07	14,6	0,05	2,00
12	1470 (Ural)	0,06	0,11	19,7	n.d.	n.d.
13	Avstrija	2,10	2,70	15,4	0,04	0,06
14	Afganistan	1,50	1,80	16,6	0,05	0,00
15	Egipt	2,60	2,90	15,4	0,06	0,03
16	Indija	1,80	1,80	16,8	0,04	0,03
17	rimska	2,20	2,50	15,1	0,13	0,09

4.7 Medeninasti novci iz 1. stoletja pred našim štetjem in začetka 1. stoletja našega štetja

Večina rimskih predmetov, ki smo jih analizirali do sedaj, so bili vojaška oprema ali orožje [5-7, 26, 146]. Veljalo je, da naj bi bili iz brona, vendar smo na primerku nožnice meča naleteli na medenino [7]. To nas je presenetilo, saj je bil predmet datiran pred leto 23 pr. n. št., ko je cesar Avgust uvedel denarno reformo. Rimljanom je prinesla nov denarni sistem, medeninaste sestercije in dupondije ter bakrene ase in kvadrans [6, 8, 147].

Medeninasti predmeti, ki jih uvrščamo v prvo tisočletje pred našim štetjem, so zelo verjetno nastali tako, da je bakrova ruda vsebovala tudi cinkove minerale [146, 148]. Znano je, da so prisotni le v majhnih količinah, medtem ko je medenina, ki vsebuje okoli 20 % Zn [146, 149], pridobljena s posebnim postopkom – cementiranjem. Medenina za izdelavo novcev je bila zelo razširjena okoli leta 100 pr. n. št., še posebej na ozemlju Male Azije pod vladavino kralja Mitridata VI [149]. Medeninaste novce je uporabljal za izvajanje monopola, s katerim je financiral svoje vojaške podvige [150]. Po padcu Mitridata, leta 63 pr. n. št. se je medenina postopoma razširila na območje rimske države.

Analizirali smo grške novce iz Male Azije in keltske medeninaste novce iz rimske Galije, skupaj s skupino rimskih medeninastih novcev iz prvih desetletij po Avgustovi denarni reformi 23 pr. n. št. [151]. Pričakovali smo, da bomo lahko pojasnili širjenje surovin in opredelili morebitne razlike v metalurgiji medenine, zlasti vsebnost cinka.

Med medeninastimi novci smo izbrali take, ki imajo nizko zbirateljsko vrednost (slika 49), saj smo jih na majhnem območju 1–2 mm spolirali. Uporabili smo 0,3 mm aluminijev absorber [26] in nekaj nA velik protonski tok. S tem smo zagotovili dobro občutljivost elementov med bakrom in antimonom, vključno s težkimi elementi okoli svinca, prav tako smo zagotovili dobro diskriminacijo med črtami K arzena in črtami L svinca. Elemente med silicijem in bakrom pa smo pri nekaterih vzorcih pomerili brez absorberja, le v prisotnosti 6 cm zračne reže. Čas merjenja je bil med 300–400 s. Meritve smo izvedli tudi s selektivnim 15 μm debelim kobaltovim absorberjem. Izmerjene spektre smo obdelali s programom AXIL [97]. Za preverjanje točnosti rezultatov smo tokrat uporabili standard iz medenine NIST 1107, ki vsebuje 1,066 % Sn [152]. Ugotovili smo, da uporaba kobaltovega absorberja ni dovolj zanesljiva na celotnem energijskem območju, tako da smo uporabili le podatke za elemente, ki so lažji od bakra. V spektrih, ki so bili merjeni brez absorberja, smo preverili morebitno prisotnost kobalta [151].

Analizirali smo naslednje medeninaste novce iz 1. st. pr. n. št.: en novce Mitridata VI. iz Amisosa, dva novca iz Pergamona, en novce iz Apameje in dva novca iz Galije – enega vrste "VERCA" in enega "GERMANVS INDVTILLI L" (slika 49). Rezultati so prikazani v tabeli 10. Osredotočili se bomo na koncentracijo cinka, ki nam lahko osvetli pogled na tehnološke postopke med samo proizvodnjo medenine, in vsebnost slednih elementov, ki lahko kažejo na vir surovin. Za primerjavo s podatki iz tabele 10 smo nadalje analizirali več novcev Mitridata VI., ki so se izkazali, da so izdelani iz brona in medenine [153], ter novce Avgusta in Tiberija. Podatki so v tabeli 11; tabela vključuje podatke novca Julijana II. iz obdobja 355–360 AD. Čeprav novce ne spada v avgustejski čas, je glede na količino slednih elementov zanimiv za našo analizo.

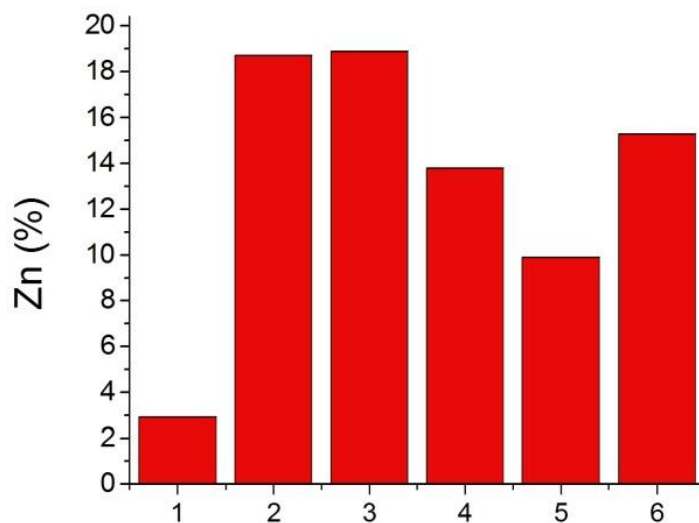


Slika 49: Medeninasti novci, ki smo jih analizirali (tabela 10) [151].

Tabela 10: Elementne koncentracije v medeninastih novcih (v masnih %).

vzorec	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Sn	Pb
Amisos	<0,05	<0,05	<0,05	96,6	2,93	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	0,50
Apamea	<0,05	0,60	0,16	77,3	18,7	0,14	<0,01	0,16	1,68	1,30
Pergamon¹	<0,05	0,29	0,23	79,9	18,9	0,05	<0,01	0,08	0,37	0,95
Pergamon²	<0,05	0,26	0,19	85,1	13,8	0,33	<0,01	0,06	<0,05	0,24
Verca	0,17	0,90	0,06	87,8	9,9	<0,01	0,06	0,18	0,33	0,66
Germanvs	<0,05	0,17	0,09	84,0	15,3	<0,01	<0,01	0,05	<0,05	0,34

Pri rimskih medeninastih novcih smo se osredotočili predvsem na vsebnost cinka (tabela 10) in jih primerjali s podatki [154], ki vsebujejo vrednosti med 8 in 25 % cinka. Vsi naši podatki v tabeli 10 so v tem intervalu, razen novca št. 1 – Amisos, ki vsebuje le 2,93 % Zn in je v literaturi [149, 153, 155] naveden kot novce iz medenine. Sklepamo, da je vzrok za majhno koncentracijo cinka nepopolno izveden cementacijski postopek. Tabela 10 nadalje kaže, da je ta novce iz precej čiste kovine in vsebuje le 0,50 % svinca kot nečistočo. Novce je bil v merilni točki spoliran do te mere, da lahko z gotovostjo rečemo, da se cink ni mogel izlužiti.



Slika 50: Dobljene koncentracije cinka v novcih.

Pri meritvi novca VERCA naletimo na relativno nizko vsebnost cinka (9,9 %). Meritev je bila opravljena s protonskim žarkom 0,3 mm na zadnji strani novca, kjer se je patina odstranila med rokovanjem prejšnjih zbirateljev; površino smo le rahlo spolirali pred meritvijo. Ponovitev meritve je potrdila, da s protonskim žarkom nismo zadeli patine. Rezultati so v skladu z rezultati, pridobljenimi z nevtronsko aktivacijsko analizo, o katerih je poročala S. Nieto [156]. Po nekaterih mnenjih so bili novci VERCA kovani šele po obleganju Alezije 52 pr. n. št.

Tabela 10 razkriva v novcu VERCA dva sledna elementa: titan in selen. V iskanju njihovega vira smo nato analizirali več novcev iz 1. st. pr. n. št. in začetka 1. st. n. št.; v tabeli 10 predstavljamo le tiste, zanimive za naše analize: štiri bronaste novce Mitridata VI. in novce Avgusta in Tiberija iz lokacij v Sloveniji in enega, kupljenega v Španiji. Izvor titana še ni znan, vendar smo odkrili nekaj novcev z vsebnostjo selena: precej visoka koncentracija (3,4 % Se) je značilna za novce iz Amisosa. Skromne koncentracije selena 0,05–0,1 % se pojavljajo v drugem novcu iz Amisosa in v dveh novcih iz kovnice v Rimu, ki je prav gotovo delovala na osnovi uvoženega bakra. Kot zanimivost predstavljamo v tabeli 11 novce Julijana II., ki vsebuje okoli 4,5 % Se. Novec je iz Soluna, torej vzhodnega dela rimskega imperija. Podatki v tabeli 11 tako nakazujejo, da selen izvira iz lokacij na vzhodu, in torej potrjujejo vzhodno trgovsko pot medenine iz Male Azije [151].



Slika 51: Zbirka novcev za analizo slednih elementov [151].

Tabela 11: Koncentracije elementov v novcih iz kovnice v Amisosu in v rimskih novcih iz avgustejskega obdobja ter Julijana II. (v masnih %).

vzorec	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Sn	Sb	Pb
Mithridates	0,19	<0,05	83,6	<0,4	0,04	<0,01	0,46	12,6	1,77	1,33
“	1,4*	0,22	80,1	0,4	0,06	0,047	0,41	13,1	0,32	3,96
“	<0,5*	<0,05	76,7	0,47	<0,01	<0,01	0,31	22,0	<0,05	0,97
“	<0,5	0,2	84,0	<0,4	<0,01	3,40	0,32	11,3	<0,05	0,62
Augustus, As	0,20	0,70	68,9	<0,4	1,31	<0,01	0,55	19,1	0,97	8,24
Augustus,	0,30	0,07	83,0	16,0	0,03	<0,01	0,04	0,20	<0,05	0,39
Augustus,	<0,1	<0,03	94,2	4,0	0,17	0,10	0,09	1,42	<0,05	<0,03
Tiberius, As	<0,1	<0,03	99,9	<0,4	<0,01	0,10	<0,02	<0,05	<0,05	<0,03
Julian II,	0,16	0,25	92,9	<0,4	<0,23	4,48	0,40	0,61	<0,05	0,99

* absorber 0,3 mm Al

4.8 Srednjeveško strelno orožje

V srednjem veku so v vojski uporabljali različne vrste orožja. Eno izmed njih je bila tudi strelna cev [157]. Po opisu je bila to cev iz kovanega železa ali brona, pritrjena na leseno držalo. Strel je opravil vojak sam, saj je z eno roko držal cev, z drugo pa prižgal smodnik [158, 159].

Analizirali smo 3 vzorce strelnih cevi (tabela 12) iz različnih lokacij v Sloveniji, vse so bile najdene v bližini razvalin gradov [157]. Sestavo litine smo določili z metodo PIXE. Po merjenju smo spektre obdelali s programom AXIL. Koncentracija kositra je bila v vseh vzorcih nižja od 5 %. Pri tako nizki koncentraciji kositra v zlitini so dosegli, da je bron ostal žilav, ne preveč trd in tudi ne preveč krhek. Vzorci so vsebovali od 0,87–2,66 % antimona in 0,61–2,20 % arzena, zato lahko sklepamo, da so baker pridobivali iz rude tenantita in tetrahedrita ((Cu, Fe)₁₂Sb₄S₁₃). Nam najbližja rudišča so na območju Visokih Tur v Avstriji. Vzorec št. 1 (slika 52), vsebuje 9,46 % svinca. Tako visoka koncentracija svinca izboljša pretočnost zlitine v talini, vendar zmanjša trdnost kovine. V vzorcu št. 2 je le 1,71 % Pb. Na splošno velja, da je tako majhna koncentracija nečistoča v surovinah in ni bila dodana namerno. Najvišja koncentracija cinka je v vzorcu št. 3 (4,63 %), najnižja pa v vzorcu št. 1 (0,71 %). Menimo, da je več razlogov za eksplozijo strelnih cevi. Za vzorec št. 1 in 2 lahko zagotovo rečemo, da je bila kriva kakovost materiala. Vzorec št. 1 je vseboval le okoli 4 % Sn, 2,66 % antimona in 9,46 % svinca. Taka količina svinca se v bakru ne raztopi popolnoma in tvori grudice v sami zlitini. Glede na sestavo in primesi sta vzorca št. 1 in 2 iz precej podobne zlitine, ki se je uporabljala že v pozni bronasti dobi. Vzorec številka 3 vsebuje približno 4–5 % kositra in cinka in je primeren rdeče litine. V tistem času so začeli uporabljati smodnik v zrnati obliki, ki se je izkazal usoden za številne eksplozije cevi [157, 158]. Prazen prostor med zrnici je namreč omogočal, da so se zrnca vžgala hkrati, kar je naredilo smodnik veliko močnejši od prašnih mešanic. Vzorec številka 3 kaže neenakomerno debele stene cevi. V tem primeru slab material ni bil razlog za eksplozijo, pač pa nenatančno vrtanje [160].



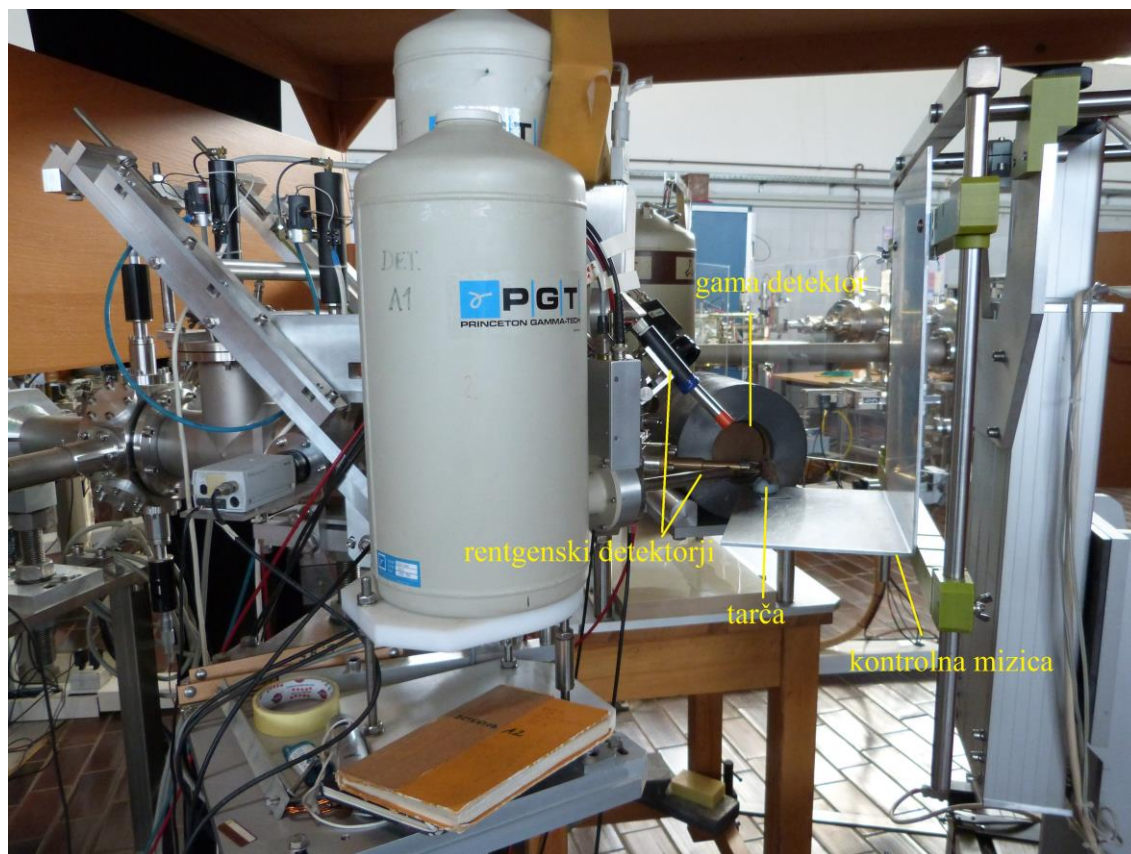
Slika 52: Ohranjeni fragmenti strelnega orožja [160].

Tabela 12: Koncentracije elementov v vzorcih strelnega orožja (v masnih %).

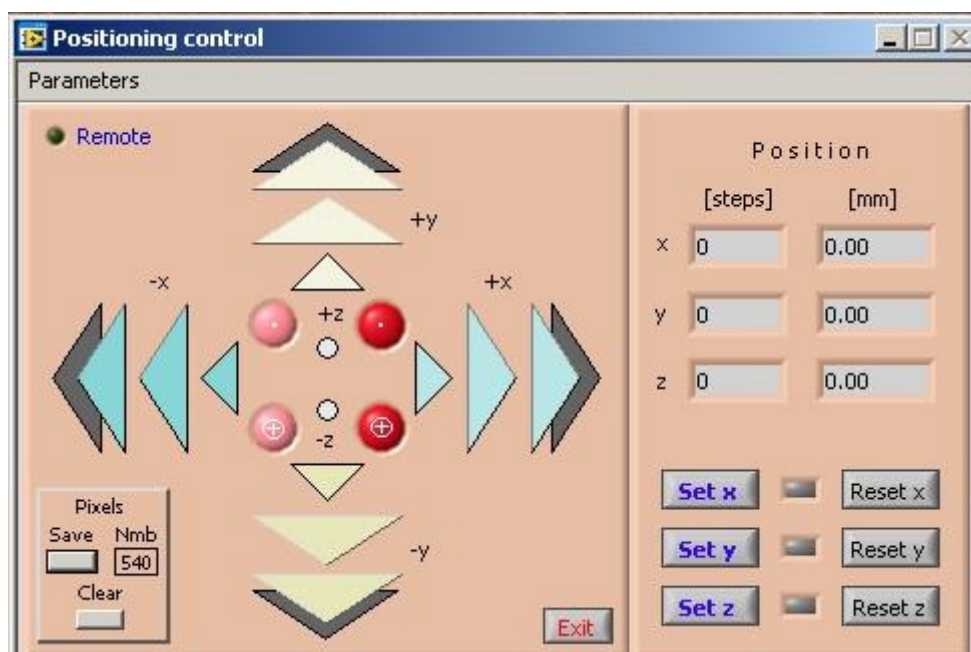
št.	lokacija	kaliber	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb
1	Čretež	25	0,15	0,37	82,0	0,71	0,61	0,14	3,95	2,66	9,46
2	Kostel	13	1,61	2,53	85,6	0,80	2,20	0,29	3,93	1,37	1,71
3	Šumberk	16	0,67	0,48	85,2	4,63	0,68	0,20	3,61	0,87	3,68

4.9 Nov sistem za mapiranje vzorcev

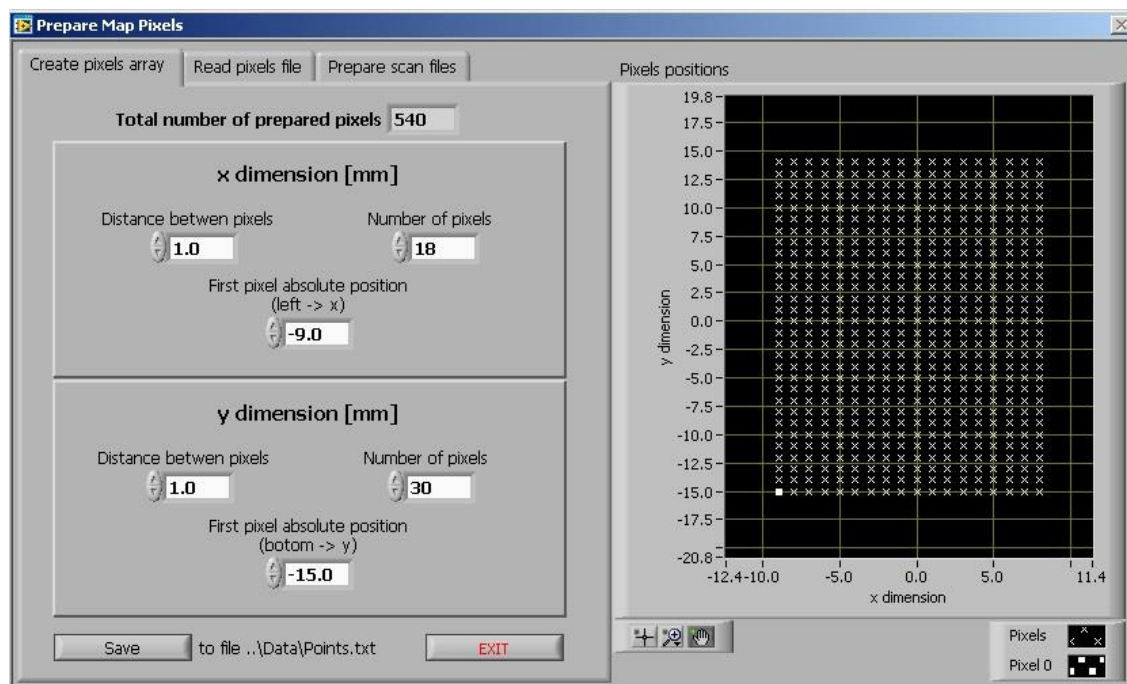
Na žarkovni liniji smo do sedaj z metodo PIXE lahko merili vzorce le v eni točki [12, 14, 15, 26, 109, 126, 132, 143, 146, 161]. Ker se pri delu srečujemo tudi s predmeti, ki niso homogene strukture in bi jih želeli še bolj podrobno analizirati, smo se odločili, da razvijemo nov sistem za mapiranje vzorcev. Z metodo, ki smo jo razvili za določitev koncentracijskih zemljevidov, smo povečali uporabnost metode PIXE. Sistem obratuje tako, da preiskovani vzorec pripravimo in pritrdimo na kontrolno mizico. Z električnimi motorčki premikamo vzorec v smeri x-y z natančnostjo 0,01 mm (slika 54). Ker je protonski žarek Gaussovega profila s širino na polovični višini 0,8 mm, so izmerjene točke nastavljene 1 mm narazen. Določimo območje, ki nas zanima za analizo, in v program zapišemo število analiziranih točk, ki bi jih radi posneli (slika 55). Na sliki 55 (desna stran) vidimo, kako se nam nariše mreža točk analiziranega področja. Ko določimo območje za analizo, sistemu povemo tudi, v kateri točki naj najprej opravi analizo in koliko časa se bo posamezna analiza izvajala (slika 55 in slika 56). Med meritvami se podatki avtomatsko shranjujejo. Z različico programa AXIL, ki nam omogoča zaporedno obdelavo podatkov [97], pregledamo in analiziramo spektre. Elementom izračunamo koncentracije [26] in s programom ORIGIN narišemo posebne koncentracijske zemljevide. Slike so sestavljene npr. iz 20 x 20 ali 20 x 30 točk, tako da je skenirana oz. analizirana površina v izmeri 2 cm x 2 cm oz. 2 cm x 3 cm. Koncentracijski zemljevidi nam podajo bolj jasno sliko metod, ki so jih uporabljali za izdelavo, in iz katerih surovin so naredili predmet. Iz koncentracijskih zemljevidov lahko dobimo tudi več informacij o samem vzorcu, kaj se je z njim dogajalo, kakšne tehnike so bile v rabi in kakšno recepturo so poznali pri sami izdelavi.



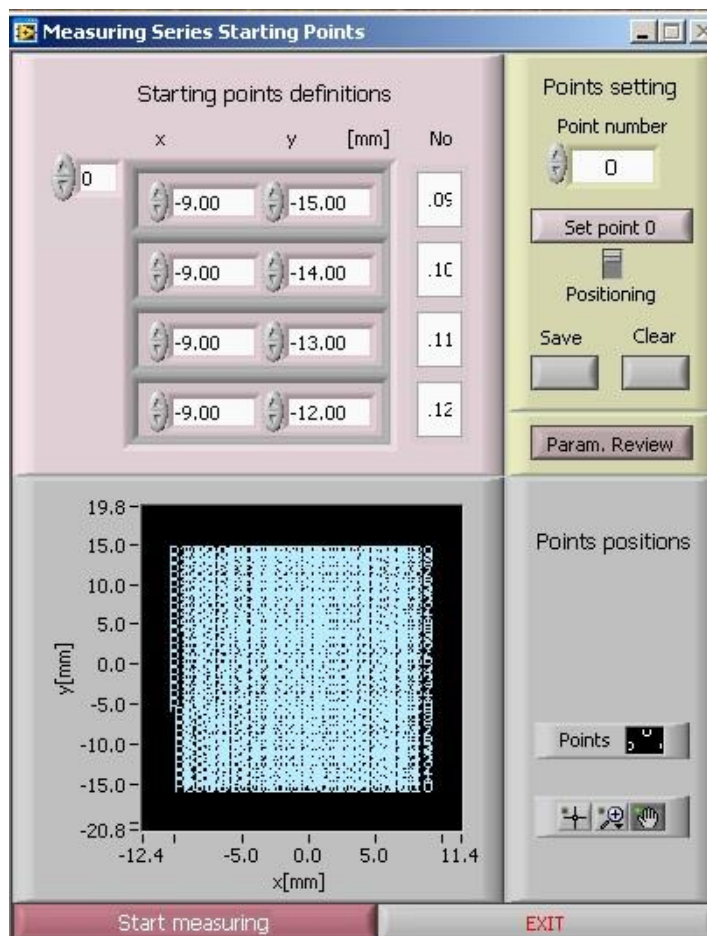
Slika 53: Merilni sistem za mapiranje vzorcev.



Slika 54: Program za mapiranje – nastavitve lege preiskovanega vzorca. Z motorčki premikamo vzorec v smeri x-y.



Slika 55: Določitev števila točk za analizo in nastavitve začetne točke za mapiranje.

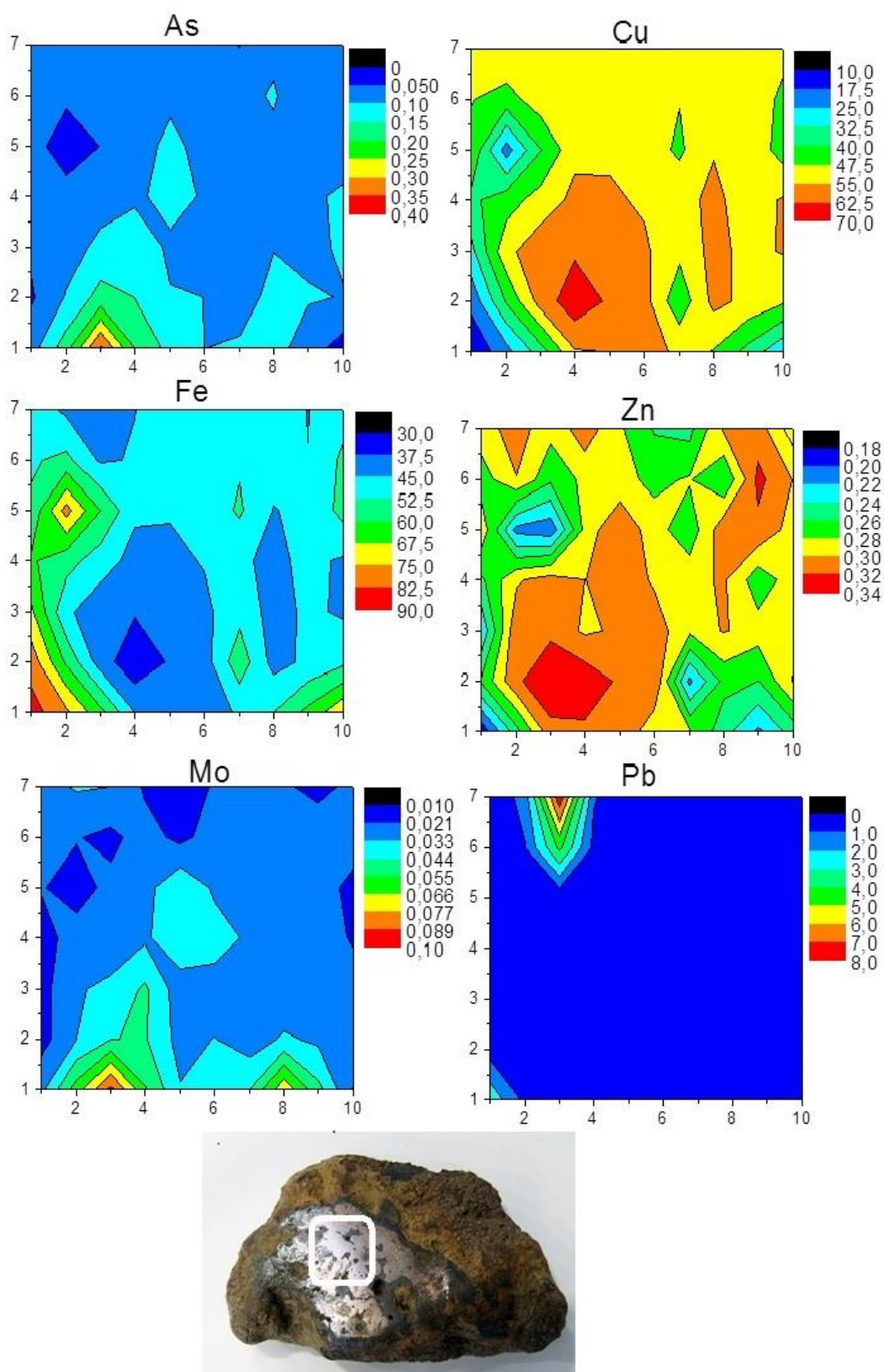


Slika 56: Prikaz programa tik pred začetkom merjenja in mreža točk na izbranem območju vzorca.

4.9.1 Aes rude

Aes rude (surovi bron) označuje bron, ki se je uporabljal v Italiji med 8. in 4. stoletjem pred našim štetjem kot nekakšen pradenar. Za trgovanje so uporabljali neobdelane kepe brona in primitivne ingote, ki so utrli pot pravim rimskim bakrenim ingotom aes signatum, ti pa so bili predhodniki prvih rimskih ulitih novcev aes grave [162, 163].

Vzorec aes rude je bil najden na območju Košane, Slovenija [160]. V vzorcu smo zaznali sledne elemente Zn, As, Mo in Pb. Na koncentracijskih zemljevidih vidimo (slika 57), da sta elementa cink in arzen, ki nastopata kot nečistoči, v korelaciji z bakrom. Ugotovili smo tudi, da je molibden koreliran z železom. Območje skeniranja vzorca je bilo 7 x 10 mm. Prvotno je bilo mišljeno območje 10 x 10 mm, vendar smo imeli nekaj težav z delovanjem programa, zato smo izmerili le del načrtovanih točk.



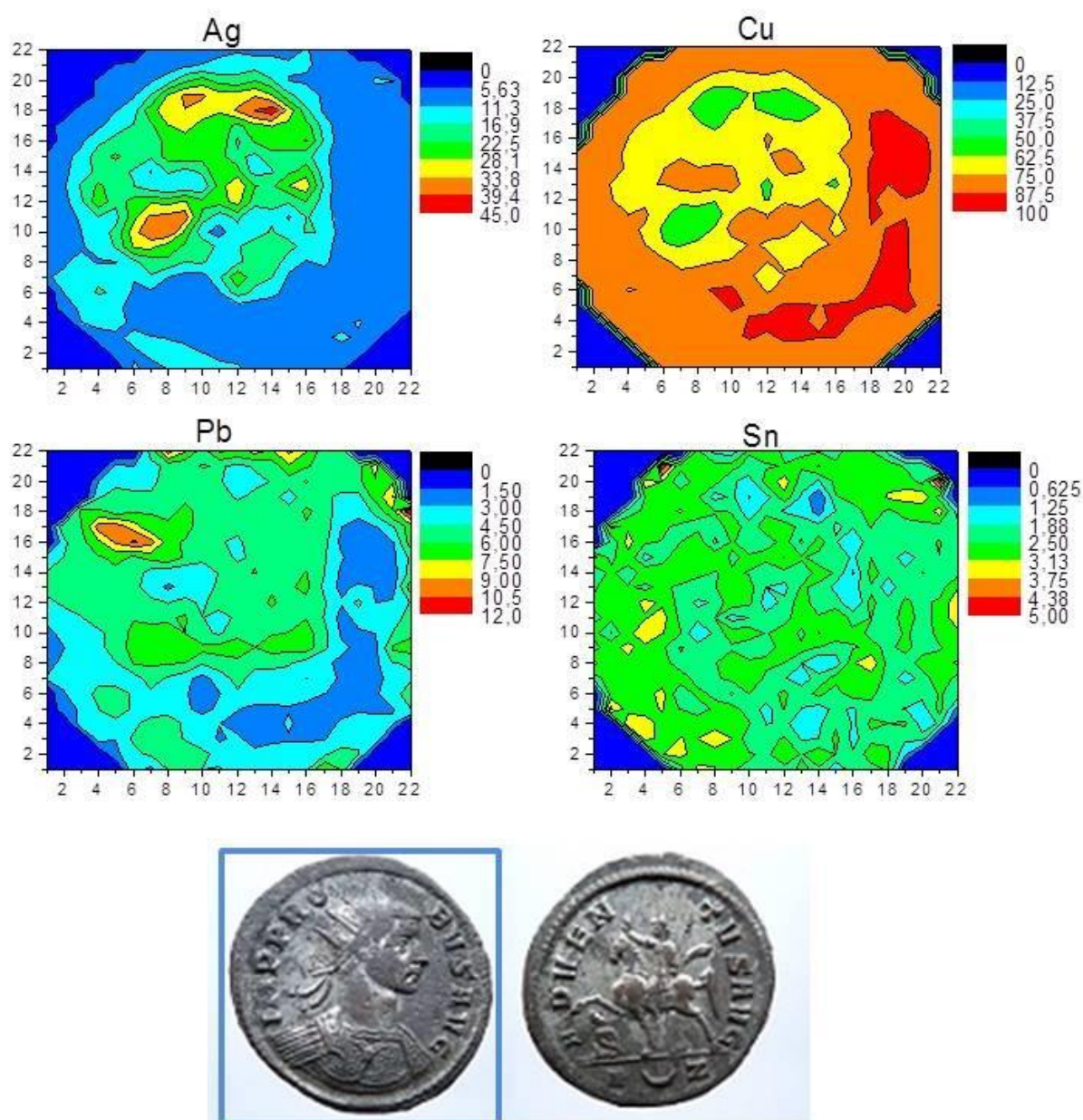
Slika 57: Koncentracijski zemljevidi vzorca aes rude.

4.9.2 Posrebreni rimski novci iz 3. stoletja našega štetja

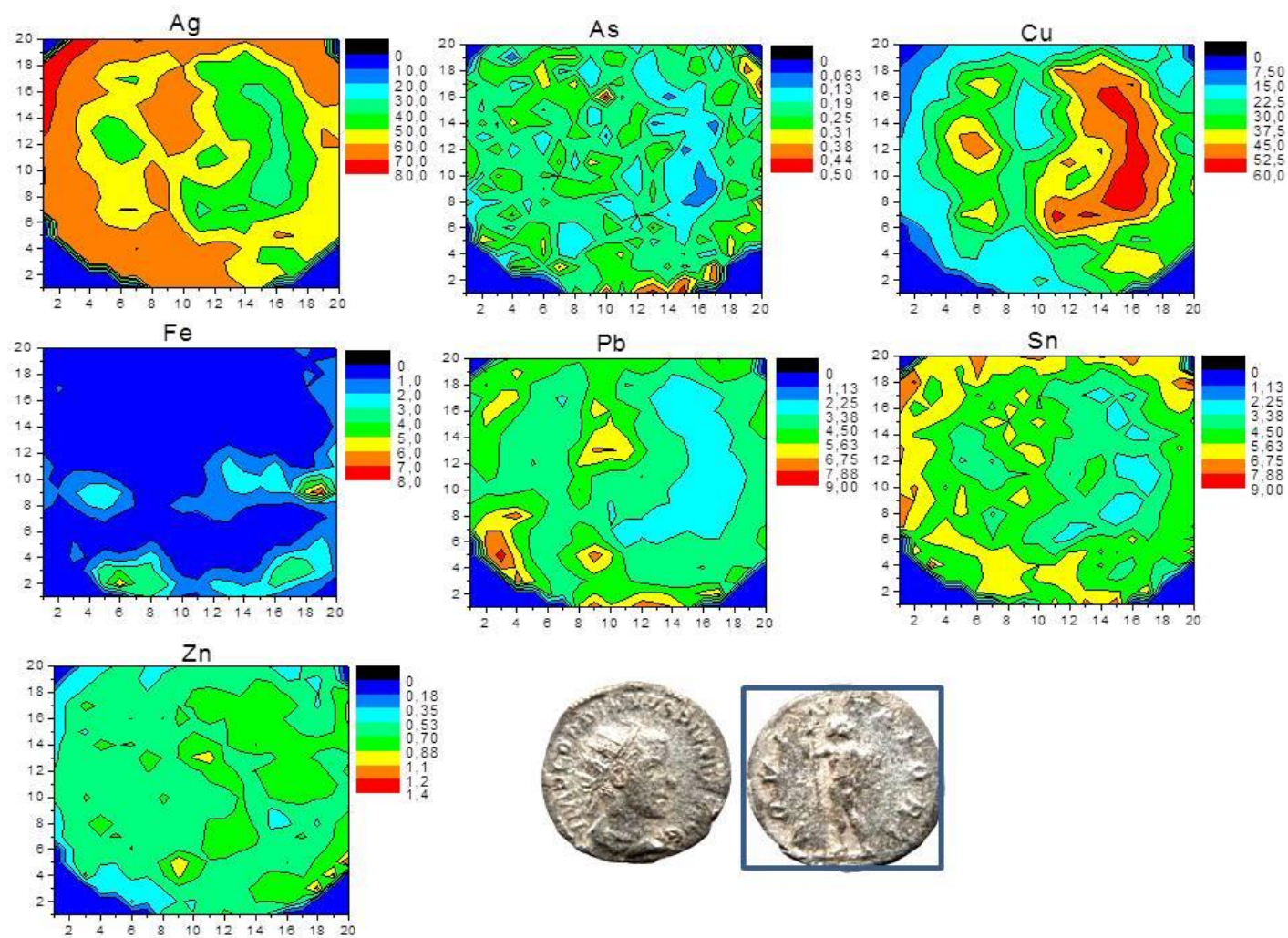
Za analizo smo izbrali nekaj novcev, ki so bili izdelani iz srebra slabe kvalitete okoli leta 250, in sicer: Gordijana III. (238–244, novce je datiran 241–243); Voluzijana (251–253) in Proba (276–282). Merili smo novce in analizirali njihovo nehomogeno površino. Z novo tehniko lahko dopolnimo metode, ki smo jih uporabljali do sedaj. Dobljeni koncentracijski zemljevidi za meritve naših novcev so prikazani na slikah 58, 59 in 60. Barvna lestvica prikazuje realne koncentracije.

Pripravljen vzorec pritrdimo na kontrolno mizico. Izmerjene točke so 1 mm narazen. V vsaki merilni točki smo merili 80–100 s. Z različico programa AXIL, ki nam omogoča zaporedno obdelavo podatkov, pregledamo in analiziramo spektre. Izračunamo koncentracije in s programom ORIGIN narišemo posebne koncentracijske zemljevide.

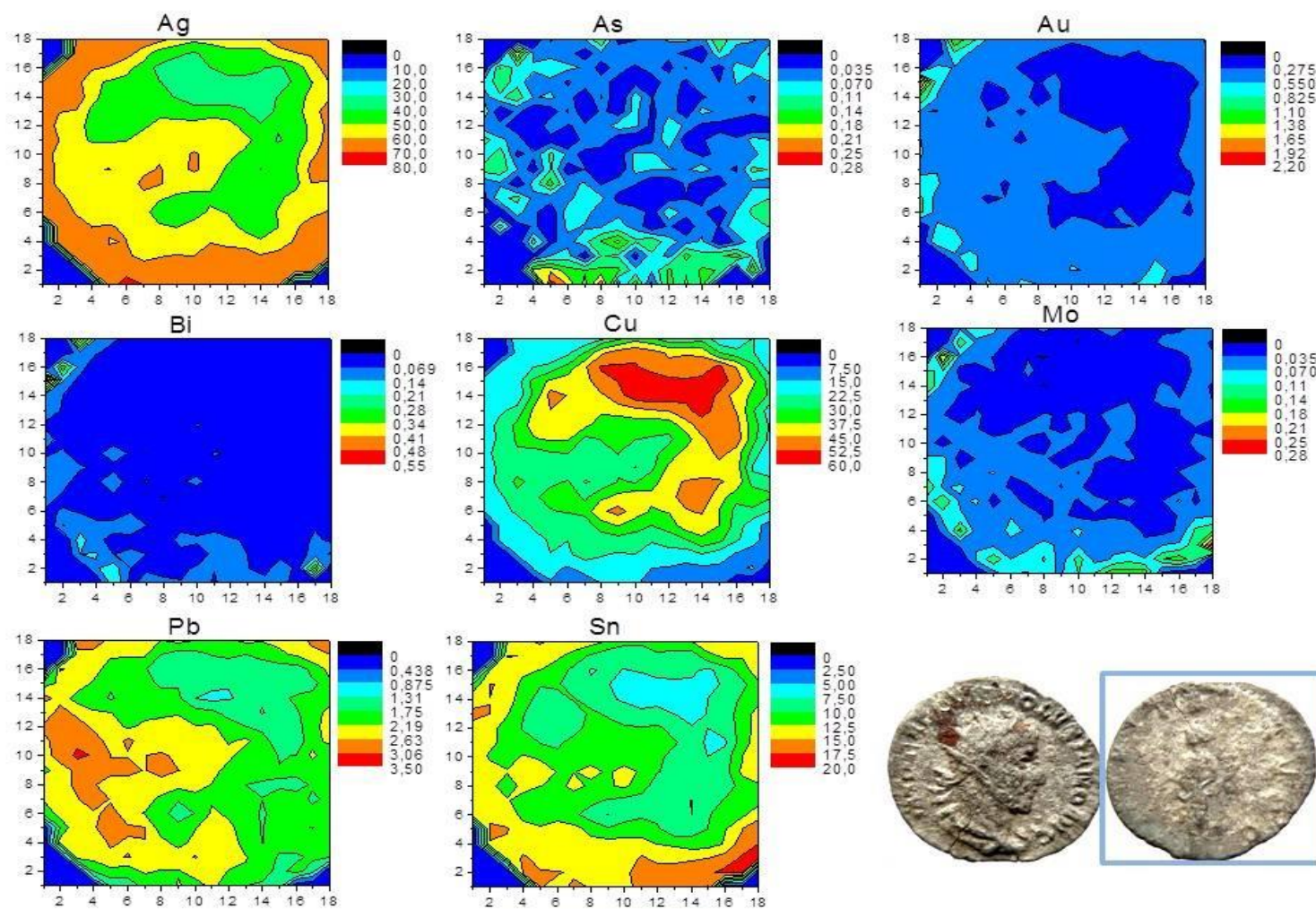
Koncentracijski zemljevidi za novca Gordijana III. in Voluzijana so si precej podobni: za srebro se zdi, da je povezano s svincem in kositrom [164, 165]. Razvidno je, da je bil novce izdelan z metodo kositrenja in srebrenja [41, 164–169]. Gladka srebrna plast je zelo tanka in kaže na to, da je bila narejena s potopitvijo novca v raztaljeno srebro ali z galvanskim postopkom [170]. Sledov živega srebra nismo našli, zato lahko trdimo, da za posrebitev niso uporabili amalgamirnega postopka. Kositrni del je bil precej debel in je dajal vtis, kot da je novce iz masivnega srebra. Pri nekoliko mlajšem novcu cesarja Proba opazimo korelacijo bakra in kositra, kar kaže na to, da je novce bronast in posrebren. Srebrenje s precej tanko plastjo se je nadaljevalo tudi po denarni reformi cesarja Dioklecijana.



Slika 58: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Proba.



Slika 59: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Gordijana.

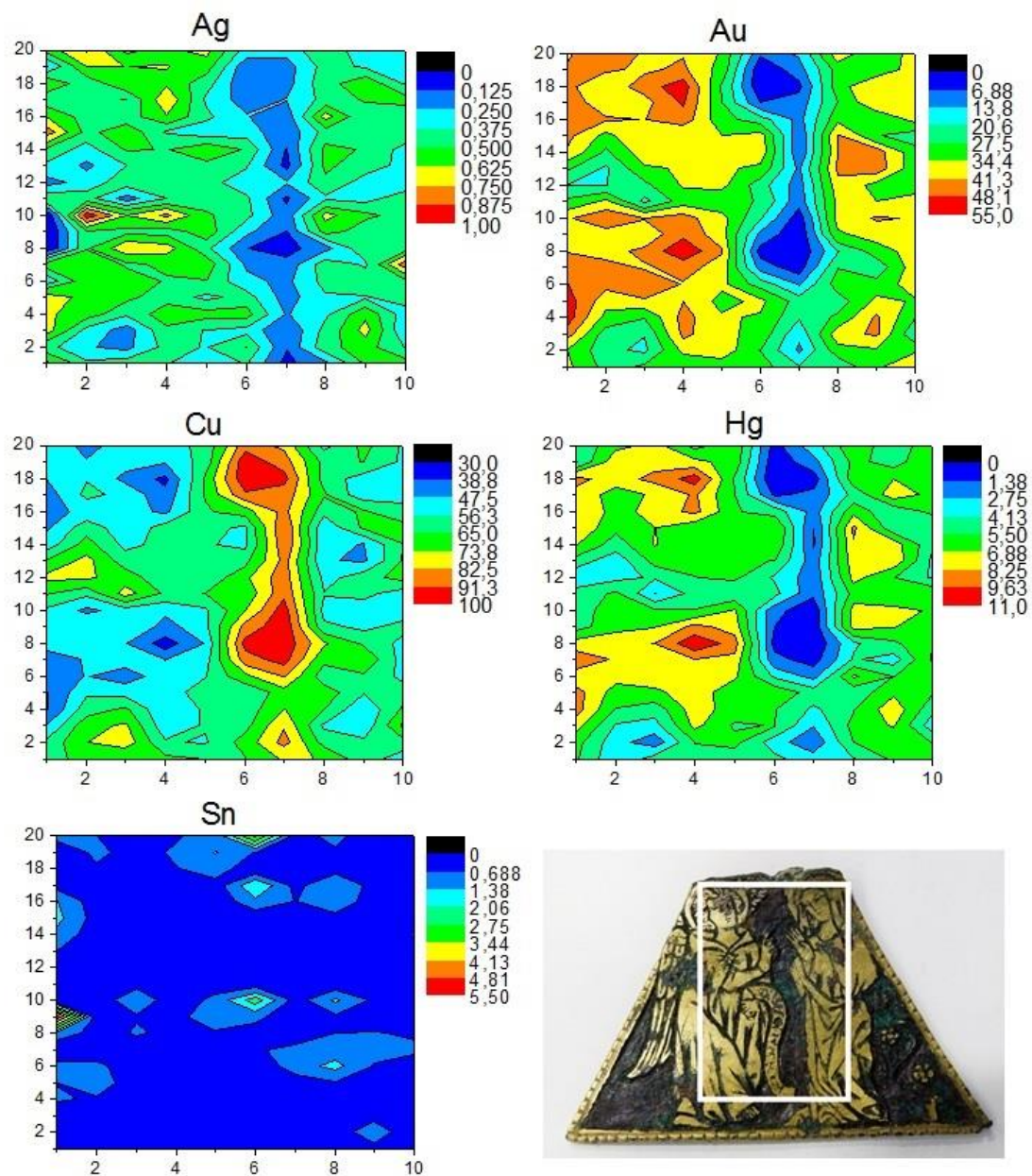


Slika 60: Koncentracijski zemljevidi novca cesarja Voluzijana.

4.9.3 Pozlačeni fragment

Pozlata je uporaba zlata na površini nekega drugega materiala. V rimskem in srednjeveškem obdobju poznamo različne tehnike zlatenja: zlatenje z lističi, z lepljenjem folij, namakanje v staljeno zlato, zlatenje v ognju in nanos lažne pozlate. Pri zlatenju v ognju gre za zlatenje z zlatim amalgamom [2, 168, 171-174]. Površine predmetov so namazali z zlatovim amalgamom in nato segrevali, da je izhlapelo živo srebro. Tovrstno pozlato so uporabljali zelo pogosto. V praksi se izkaže, da so najpogostejše pozlačeni predmeti iz bakra, brona ali medenine.

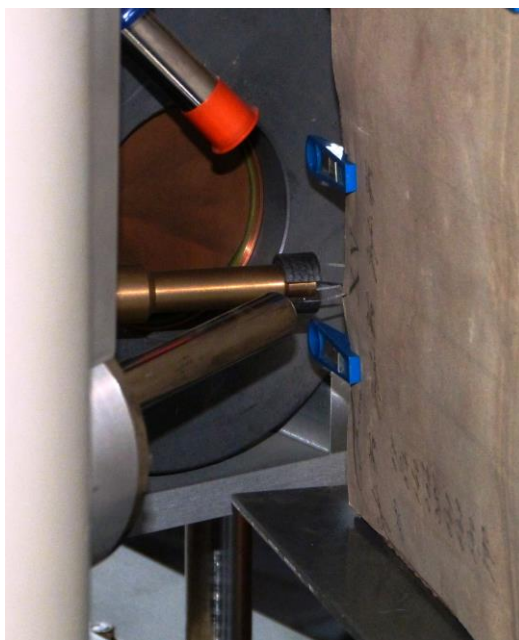
Na sliki 61 so prikazani koncentracijski zemljevidi srednjeveškega fragmenta, ki prikazuje prizor oznanjenja. Visoka koncentracija živega srebra do 11 % pomeni, da je bila uporabljena tehnika zlatenja v ognju – amalgamiranja. Vzorec je narejen iz bakra (najnižja koncentracija je bila 30 %). Podobna porazdelitev zlata in srebra potrди, da je bil uporabljen amalgam z obema elementoma. Povprečna koncentracija zlata na površini je dosegla do 55 %. Vsebnost srebra v tem vzorcu je bila nizka (< 1 %). Srebro je v korelaciji z zlatom in kaže na to, da je bilo srebro primes v zlatu in da se je skupaj z njim raztopilo v amalgamu.



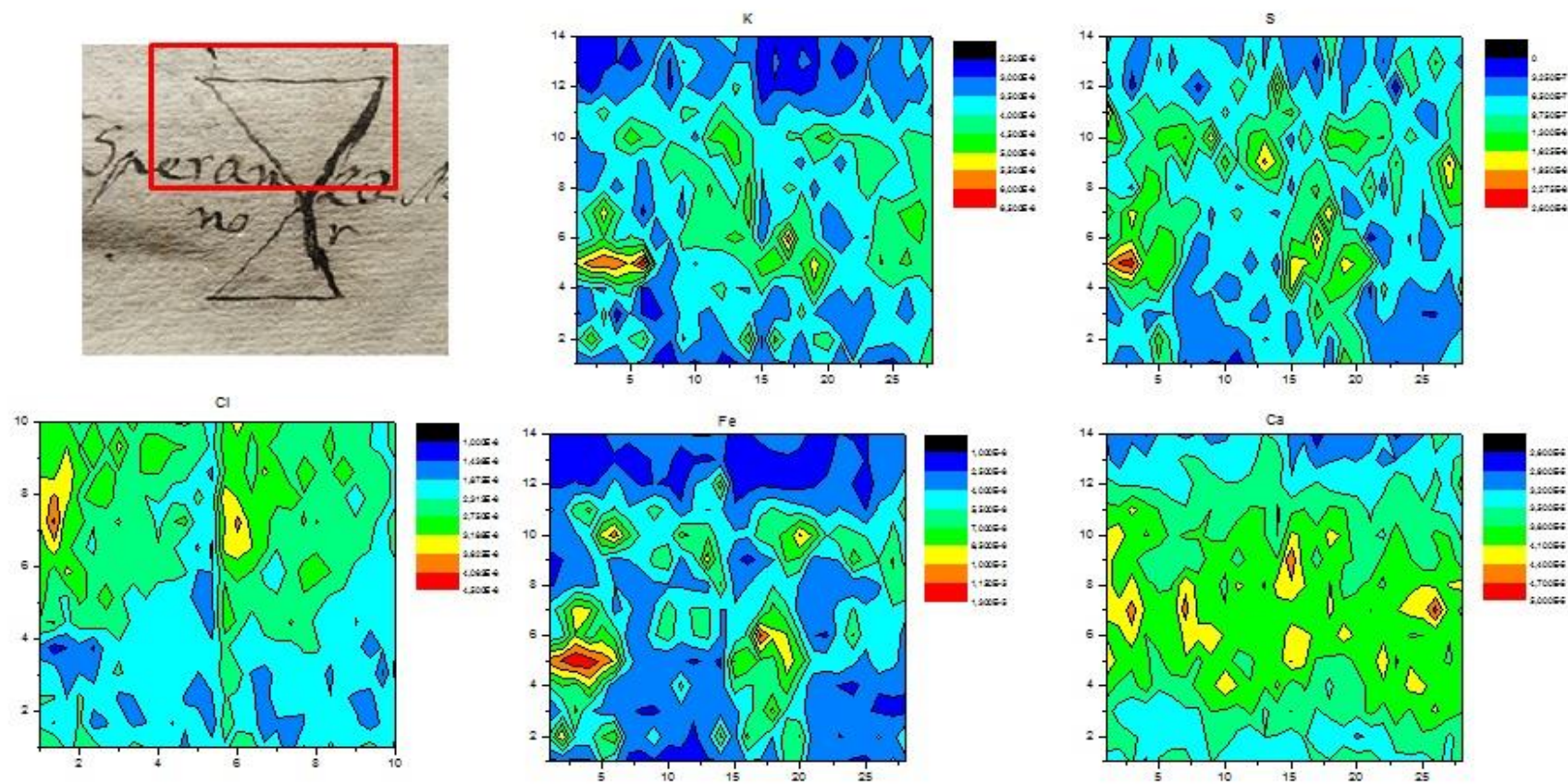
Slika 61: Koncentracijski zemljevidi srednjeveškega fragmenta, ki prikazuje prizor oznanjenja.

4.9.4 Mapiranje črnila

Sistem za mapiranje vzorcev in izdelavo koncentracijskih zemljevidov smo preizkusili na različnih materialih, med njimi tudi na starem papirju oz. črnilu. Analizirali smo črnilo iz knjige iz leta 1750. Preiskovano območje je merilo 28 x 14 mm. Meritve smo izvajali kratek čas – 30 s in s tem tudi preprečili, da ni prišlo do poškodb na samem obsevanem materialu. V črnilu smo zaznali K, Ca, S, Cl in Fe (slika 62).



Slika 62: Meritev črnila s sistemom za mapiranje vzorcev.



Slika 63: Koncentracijski zemljevidi vzorca črnila.

4.10 Analiza knjige in barvnih pigmentov

V analizo smo dobili izvod knjige Gratae posteritati iz leta 1560 (slika 64). Knjiga predstavlja avtobiografijo avstrijskega diplomata Žige Herbersteina. Grafične priloge knjige vsebujejo njegove portrete in portrete evropskih vladarjev. Knjigo hranijo v ptujski knjižnici. Po nam znanih podatkih je poleg ptujskega ohranjenih še sedem izvodov te latinske izdaje, vendar sta med njimi samo dva izvoda kolorirana. V knjigi smo izbrali devet strani z ročno obarvanimi ilustracijami. Meritve smo izvedli z metodo PIXE. Vpadna energija protonov je bila 3 MeV, protonski tok pa je bil nekaj desetink nA. Protoni so izstopili na prosto skozi okence iz 2 μm debele tantalove folije in potovali skozi 1,08 mm debelo zračno režo. Vpadna energija, ki je zadela vzorce, je bila 2,77 MeV. Meritev v posamezni točki je trajala od 100 s do 200 s. Zaradi atenuacije rentgenskih žarkov v zraku smo zaznali le elemente, ki so težji od silicija. V točkah, v katerih je koncentracija svinca presegla 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, nismo mogli meriti žvepla, ker rentgenske črte K v žveplu sovpadajo s črtami M svinca. Rezultati v obliki elementarnih ploskovnih gostot so podani v tabeli 13. Negotovosti so okoli 10 %, v glavnem zaradi negotovosti pri merjenju števila protonov [175].



Slika 64: Meritev knjige Gratae posteritati z metodo PIXE.

Tabela 13: Ploskovne gostote elementov pri meritvah pigmentov v knjigi Gratae posteritati (v $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Vrednosti pod mejo detekcije so označene z n.d. [175].

merilna točka	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
S1, T1 (rjava)	n.d.	31	n.d.	32	14	n.d.	0,93	37	n.d.	n.d.	12	4,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T2 (rdeča)	n.d.	n.d.	n.d.	14	24	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	n.d.	3,7	n.d.	n.d.	n.d.	763	n.d.	n.d.
T3 (modra)	n.d.	17	1,8	8,3	22	n.d.	n.d.	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S2, T4 (zelena)	n.d.	39	19	33	28	n.d.	n.d.	4,7	n.d.	n.d.	581	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T5 (rumena)	n.d.	14	1,0	17	8,5	n.d.	0,60	2,5	n.d.	n.d.	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T6 (rjava)	n.d.	23	n.d.	27	13	0,20	0,55	2,9	n.d.	n.d.	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.
S3, T7 (zelena)	n.d.	24	15	29	20	n.d.	0,27	2,8	0,8	0,8	254	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20	n.d.
T8 (rdeča)	n.d.	n.d.	n.d.	17	13	n.d.	n.d.	4,1	n.d.	n.d.	5,1	n.d.	n.d.	n.d.	784	175	n.d.
T9 (rjava)	n.d.	25	2,6	43	12	n.d.	n.d.	3,8	n.d.	n.d.	31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T10 (rjava)	n.d.	23	1,7	27	11	n.d.	0,68	25	n.d.	n.d.	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T11 (zelena)	n.d.	33	3,6	20	13	n.d.	n.d.	2,8	n.d.	n.d.	74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22	n.d.
S4, T12 (bela)	n.d.	n.d.	n.d.	74	17	n.d.	n.d.	3,5	n.d.	n.d.	84	n.d.	n.d.	n.d.	252	973	n.d.
T13 (modra)	98	14	n.d.	22	52	n.d.	n.d.	18	11	n.d.	326	n.d.	38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T14 (rjava)	n.d.	30	2,8	27	29	n.d.	0,57	5,3	n.d.	n.d.	59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	53	n.d.
T15 (packa)	n.d.	14	1,2	26	9,4	n.d.	0,49	2,2	n.d.	n.d.	22	n.d.	6,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T16 (rdeča)	n.d.	127	7,0	77	8,6	n.d.	n.d.	2,4	n.d.	n.d.	4,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	214	n.d.
T17 (zelena)	n.d.	n.d.	6,0	28	11	n.d.	0,42	2,1	n.d.	n.d.	66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	187	n.d.

merilna točka	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
S5, T18 (vijola)	n.d.	n.d.	8,4	18	7,5	n.d.	0,46	2,4	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	328	n.d.
T19 (rjava)	n.d.	25	1,4	31	8,8	n.d.	n.d.	21	n.d.	n.d.	6,5	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T20 (brada)	n.d.	n.d.	7,7	57	11	n.d.	n.d.	2,9	n.d.	n.d.	8,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	325	n.d.
S6, T21 (bela)	n.d.	n.d.	8,6	32	12	n.d.	n.d.	4,0	n.d.	n.d.	5,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	370	n.d.
T22 (rjava)	47	29	n.d.	23	32	1,6	n.d.	85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T23 (zelena)	n.d.	15	12	23	16	n.d.	n.d.	5,4	n.d.	1	204	n.d.	n.d.	n.d.	-n.d.	8,7	n.d.
T24 (rdeča)	n.d.	n.d.	n.d.	50	55	n.d.	n.d.	6,9	n.d.	n.d.	26	n.d.	n.d.	n.d.	496	17	n.d.
S7, T25 (brada)	n.d.	n.d.	20	36	22	n.d.	n.d.	5,1	3	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	629	n.d.
T26 (modra)	969	30	11	247	15	3,4	n.d.	76	153	21	n.d.	n.d.	314	n.d.	n.d.	n.d.	49
T27 (inkarnat)	n.d.	n.d.	9,4	25	16	n.d.	n.d.	6,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26	246	n.d.
T28 (rumena)	n.d.	n.d.	3,1	21	19	0,42	0,61	11	n.d.	n.d.	4,7	n.d.	n.d.	85	n.d.	42	n.d.
T29 (rjava)	n.d.	62	4,3	114	17	n.d.	n.d.	56	n.d.	n.d.	45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S8, T30 (ink.)	n.d.	n.d.	14	34	9,0	n.d.	n.d.	6,3	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	396	n.d.
T31 (rdeča)	n.d.	56	7,1	83	47	0,41	n.d.	7,8	8,9	1,3	14	n.d.	28	n.d.	n.d.	21	n.d.
T32 (modra)	643	n.d.	n.d.	173	14	1,90	n.d.	54	99	17	n.d.	n.d.	227	n.d.	n.d.	15	n.d.
T33 (zelena)	n.d.	10	7,7	55	38	6,6	n.d.	14	24	n.d.	150	n.d.	42	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S9, T34 (rum.)	n.d.	13	2,3	23	7,9	n.d.	n.d.	3,5	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T35 (rjava)	n.d.	36	n.d.	55	10	n.d.	0,93	37	n.d.	n.d.	12	5,1	n.d.	n.d.	n.d.	10	n.d.
T36 (ink.)	n.d.	n.d.	10	16	11	0,32	n.d.	4,2	n.d.	n.d.	3,7	n.d.	n.d.	n.d.	50	270	n.d.
pisarniški papir	n.d.	1,7	10	n.d.	461	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

V točkah 2 (slika 65), 8 (slika 66) in 24 (slika 69), na močno rdeče obarvanih poljih, smo potrdili prisotnost cinobra, živosrebrovega sulfida (HgS), medtem ko smo v točki 16 (slika 67), ki ni tako močno rdeče barve, zaznali svinčev oksid – minij. Manjše količine minija so tudi mešali z močno cinobrovo rdečo (točki 8 in 24). Temnordečo barvo v točki 31 (slika 70) pa so dosegli z mešanico pigmentov. Prisotnost žvepla in arzena kaže na realgar ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$) ali rumeni arzenov sulfid (As_2S_3). Na rjavih točkah smo zaznali veliko vsebnost železa. V točkah 2, 6, 9, 10, 14, 19, 29 in 35 se pojavlja skupaj z bakrom in kalijem, v točki 22 (slika 69) pa le s kalijem. To pa nesporno kaže na prisotnost železo-taninskega črnila [176-178].



Slika 65: Meritev PIXE v točkah 1–3 na naslovni strani [175].

Zelene točke (4, 7, 11 (slika 66), 17 (slika 67), 23 (slika 69) in 33 (slika 70)) so obarvane s pigmenti na osnovi bakra, najverjetneje z malahitom oz. bakrovim hidroksi karbonatom, poznanim tudi pod imenom verdigris.



Slika 66: Analiza barvnih pigmentov v točkah 4–11 [179].

Beli pigment smo merili v petih točkah: 12 (slika 67), 20 (slika 68) 21, 25 (slika 69). Vseboval je veliko koncentracijo svineca ($>300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), kar kaže na uporabo svinčeve bele. To je bazični svinčev karbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ki spada med najstarejše bele pigmente. Uporabljali so ga tudi v kombinaciji z drugimi pigmenti, s čimer so dosegli svetlejši odtenek, na primer v blede vijolični (v točki 18 na sliki 67) in v inkarnatu (točke 27 (slika 69), 30 in 36 (slika 70)).

Inkarnat smo izmerili v točkah 27 in 30, ki se nahajata na rokah, in točki 36 na obrazu. Barvo kože so dobili z mešanico svinčeve bele in minija, rdeči odtenek kože pa z majhno primesjo cinobra (v točkah 27 in 36).



Slika 67: Meritev PIXE v točkah 12–17 [179].



Slika 68: Meritev PIXE na Herbersteinovem portretu: na bradi in plašču ter na ozadju [179].

Rumeni pigment smo merili v treh točkah. V točki 6 (slika 66) in v točki 24 (slika 69) ne opazimo značilnih elementov, tako da so verjetno uporabili pigment organskega izvora. V

točki 28 (slika 69) pa smo izmerili zlato, kar pomeni, da je bil pigment narejen iz finega zlatega prahu v organskem vezivu. Ploskovna gostota zlata je majhna, tako da so na površini 100 cm² uporabili le približno 10 mg zlata.



Slika 69: Meritev PIXE v različnih barvnih točkah [179].

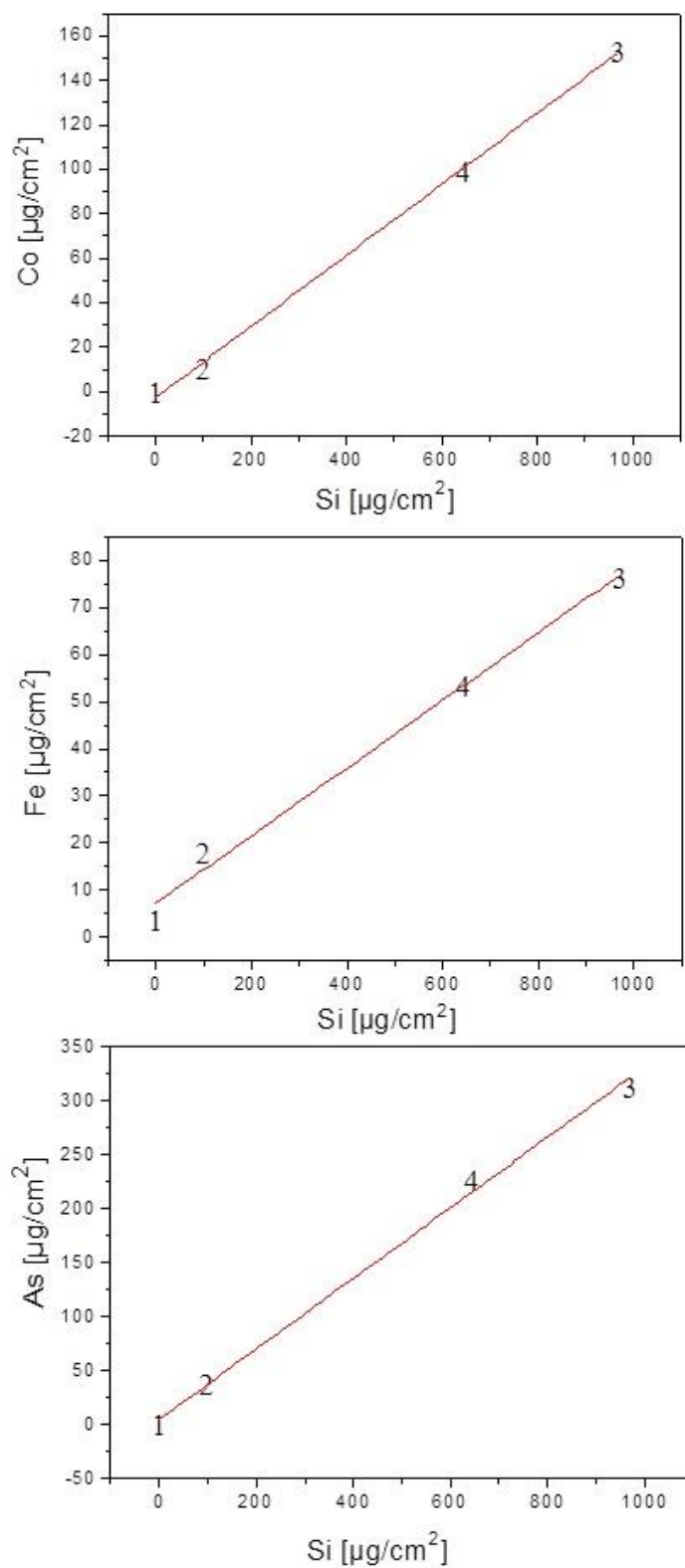
Analizirali smo tudi štiri modro obarvane točke in zaznali tri različne modre pigmente. Velika gostota bakra v točki 13 kaže na pigment, ki temelji na azuritu $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$. V točkah 26 in 32 pa se pojavljajo večje gostote silicija, železa, kobalta, kalija in arzena, nikelj pa je sledni element. Verjetno so za pigment uporabili mešanico smalta kalijev in kobaltov silikat in spojine bakra, recimo eritrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ali skuterudit. Modri kobaltov silikat je najstarejši znani sintetični pigment. Na sliki 71 je prikazana linearna korelacija kobalta, železa in arzena v odvisnosti od silicija. Kot pigment so uporabili različne kobaltove-arzenove minerale, ki so v uporabi že od 16. stoletja dalje [179]. Uporabo sintetičnih kobaltovih spojin lahko izključimo, ker so na primer kobaltovo vijolično začeli uporabljati šele leta 1859.

Modri pigment v točki 3 ne kaže značilne elementne sestave, tako da je verjetno organskega izvora.



Slika 70: Meritev PIXE na točkah 30–36 v knjigi [179].

Predvsem smo bili pozorni na temno barvo, ki je bila tudi razlog za vidne poškodbe v knjigi. Poškodbe so nastale zaradi korozije železo-taninskega črnila in prisotnosti zelenih bakrovih pigmentov. Pigmenti, ki vsebujejo železove in bakrove ione, povzročijo, da barvna plast deluje na papir jedko. Železo-taninsko črnilo je prisotno tako v črni kot tudi v rjavi barvi. Glede na dosedanje izkušnje in objavljene študije na tem področju smo domnevali, da obstaja povezava med koncentracijo pigmenta in velikostjo poškodbe. Poškodbe v knjigi pa niso nastale le zaradi barvil, ki so jih uporabljali, ampak tudi zaradi razgradnje celuloznih molekul, ki vplivajo na krhkost listov v knjigi.



Slika 71: Linearne korelacije kobalta, železa in arzena v odvisnosti od silicija v modrem barvilu.

Poglavje 5

Zaključek

V doktorskem delu sem predstavila in analizirala predmete kulturne dediščine. Ker imajo vzorci veliko zgodovinsko vrednost, saj so pogosto edinstveni, moramo z njimi ravnati zelo previdno. Predmetov ne želimo uničiti in poškodovati, zato smo za analizo uporabili neporušne metode. Pri delu smo uporabljali ionski spektroskopski metodi PIXE in PIGE. Metodi nam omogočata, da hitro določimo sestavo vzorca. Spektroskopske metode temeljijo na uporabi sevanj, ki se vzbudijo pri interakciji ionov z atomi v preiskovanem vzorcu. Tako smo določili koncentracije posameznih elementov v predmetu. Namen raziskave je bila karakterizacija predmetov po starosti, najti izdelovalce, določiti, v katero skupino spadajo, iz katerega področja prihajajo. S temi podatki si lahko tudi pomagamo pri razlagi trgovskih poti v preteklosti.

Steklene vzorce s konca 19. stoletja in začetka 20. stoletja smo analizirali s spektroskopskimi metodami in jim določili izvor. V sodelovanju z Narodnim muzejem Slovenije smo analizirali 15 rumeno-zelenih stekel in 15 rdečih stekel. Pri analizi rumeno-zelenih smo ugotovili, da lahko stekla razdelimo v tri glavne skupine z različnimi proizvajalci. V prvo skupino lahko umestimo izdelke, ki so bili narejeni v Sloveniji, najverjetneje v steklarni Hrastnik, v drugi skupini stekel pa so izdelki iz mesta Haida na Češkem, danes Novy Bor, medtem ko za tretjo skupino stekel predvidevamo, da so s področja Pohorja. Nadalje smo v treh vzorcih ugotovili, da ne vsebujejo urana, ki da steklu tipično rumeno-zeleno barvo. V teh treh vzorcih stekla so dobili zeleno barvo z dodajanjem kroma in arzena oz. kroma in bakra. V vzorcu z glazuro smo zaznali večje koncentracije aluminijevega oksida in železa. Uporaba lesnega pepela se je pokazala še posebej pri domačih proizvajalcih, saj so imeli višje koncentracije magnezija kot drugi raziskovani predmeti.

Rdeče obarvana stekla smo merili v dveh različnih točkah, in sicer na prozorni površini in na rdeči. V obeh primerih smo odkrili tri glavne skupine, v katere lahko razdelimo stekla. V prvi skupini so stekla domačih proizvajalcev – Hrastnik, druga skupina je s področja Pohorja, medtem ko tretja skupina pripada češkim steklarjem. Ker so bila stekla zelo podobna Eggermanovim vzorcem, smo se želeli prepričati, ali vsebujejo zlato. Preiskovani vzorci ga niso vsebovali. Na visoko vrednost K_2O pa vpliva lesni pepel, ki je bil dodan kot alkalni vir.

Pri analizi stekel iz poznoantičnega obdobja smo odkrili dokaj homogeno skupino, od katere so odstopali le trije vzorci. Steklu daje posebno rumeno oz. modro-zeleno barvo železo v oksidni obliki Fe_2O_3 . Stekla pripadajo natronovemu steklu, saj so koncentracije MgO pod 1,6 % in koncentracija K_2O pod 1 %. Trije vzorci po koncentraciji TiO_2 , Fe_2O_3 in MnO pripadajo skupini stekel HIMT. Za stekla vrste HIMT so značilne tudi visoke koncentracije cirkonija. V našem primeru so znašale 0,03–0,04 %. Iz analiz lahko ugotovimo, da stekla pripadajo dvema različnima mineralnima viroma.

Analizirali smo tudi 64 dragih kamnov – granatov. Ugotovili smo, da sta dva izmed njih le obarvani stekli. Analize so pokazale, da večina preiskovanih granatov pripada tipu I in II glede na razvrstitev granatov po Calligaru, preostali pa so tipa III. V I. skupini so granati z majhno koncentracijo Mg in Y. Granati iz II. skupine vsebujejo večje koncentracije Y, medtem ko je za vzorce iz III. skupine značilno, da imajo visoke vrednosti magnezija (5,5 %–11 %). Glede na podatke iz literature in naše rezultate lahko trdimo, da naši vzorci prihajajo iz Indije in Šrilanke. Pri analizi vzorcev smo pričakovali, da bomo določili tudi granate iz V. skupine z izvorom na Češkem, saj nam je geografsko najbližji.

Pri analizi zlatega nakita z vdelanimi smaragdi smo želeli določiti izvor dragih kamnov. Glede na podatke iz literature lahko ugotovimo, da smaragda iz zapeljivnice ne izvirata iz nahajališč v Habachtalu, vendar sta po dobljenih podatkih v skupini smaragdov, ki prihajajo iz Afganistana. Glede na dobljene koncentracije lahko trdimo, da se smaragdi z območja Habachtala in naši vzorci med seboj razlikujejo in nakazujejo drug izvor. Smaragdi iz verižice in uhanov pa po vsej verjetnosti izvirajo iz Egipta.

Pri medeninastih novcih smo analizo opravili na območju, ki smo ga pred tem spolirali. Pri analizi smo bili še posebej pozorni na vrednosti cinka v vzorcih, saj nam lahko razložijo tehnološke postopke pri izdelavi medenine. Znano je, da je cink v medeninah, ki jih uvrščamo v prvo tisočletje pred našim štetjem, prisoten le v majhnih količinah, ker so baker pridobili iz rude z dodatkom cinkovih mineralov. Za medenino, ki vsebuje okoli 20 % cinka, pa velja, da je pridobljena s cementiranjem. Vsebnost slednih elementov nakazuje vir uporabljenih surovin. Naši novci so vsebovali med 8 in 25 % cinka, razen enega, ki je imel le 2,9 % Zn – očitno je bil izdelan iz kovine, pri kateri cementacijski postopek ni uspel. V novcu VERCA pa zasledimo titan in selen kot sledna elementa. Želeli smo odkriti, od kod izvirata, zato smo opravili analize več novcev iz tega obdobja. Dobljeni podatki nakazujejo, da selen izvira iz vzhoda in potrjujejo vzhodno trgovsko pot medenine iz Male Azije.

Pri analizi srednjeveškega strelnega orožja smo določali sestavo litine. Glede na sestavo smo lahko določili vzroke za eksplozijo strelnih cevi. Po analizi smo ugotovili, da sta dva vzorca iz precej podobne zlitine z veliko svinca in antimona, kakršno so uporabljali že v pozni bronasti dobi, tako da je prišlo do eksplozije zaradi slabega materiala. Pri tretjem vzorcu pa smo ugotovili, da je prišlo do eksplozije zaradi nenatančnega vrtanja cevi in da material ni bil razlog za eksplozijo.

Razvili smo tudi nov sistem za mapiranje vzorcev, ki nam omogoča še bolj podrobno analizo vzorcev. Sistem smo razvili, da smo lahko vzorce merili na širšem območju in s tem zajeli več podatkov, ki so nam pomagali raziskati in osvetliti marsikatero tehniko izdelave. Z metodo, ki smo jo razvili, narišemo koncentracijske zemljevide za analizirano območje. Pri eni analizi tako opravimo tudi po več 100 meritev. Do sedaj smo analize na naši napravi izvajali le v eni točki, zato si nadejamo, da smo z novim sistemom naredili korak naprej in metodo PIXE še dopolnili in izboljšali. Vzorce namestimo na kontrolno mizico in jih s preciznimi motorčki premikamo v željeno smer z natančnostjo 0,01 mm. Analizirali smo različne predmete, med njimi tudi novce iz srebra slabe kvalitete iz obdobja okoli leta 250, ki imajo nehomogeno površino. Ugotovili smo, da sta si novca Gordijana III. in Voluzijana podobna. Srebro je namreč povezano s svincem in kositrom. Živega srebra pri analizi nismo našli, zato trdimo, da postopek amalgamiranja ni bil uporabljen. Pri novcu cesarja Proba zaznamo korelacijo bakra in kositra, kar nakazuje na bronast novec, ki je poseben. S sistemom za mapiranje smo analizirali tudi pozlačen fragment v želji, da bi odkrili tehniko zlatenja. Glede na dobljene podatke je vsebnost živega srebra dosegla do 11 %. To pomeni, da je bila uporabljena tehnika amalgamiranja oz. zlatenja v ognju.

Z dopolnjeno metodo PIXE smo analizirali tudi črnilo v knjigi iz leta 1750. Metodo smo želeli preizkusiti na različnih materialih in s tem potrditi, da metoda deluje in ne poškoduje še tako občutljivih vzorcev, kot je papir.

Analizirali smo tudi posamezne točke v knjigi Gratae posteritati iz leta 1560. V knjigi smo opravili analizo na 36 barvnih točkah in določili sestavo barvnih pigmentov. Na rdeče obarvanih področjih smo ugotovili, da so uporabljali cinober, živosrebrov sulfid in minij. Rjavo barvo so dobili s pigmentom z veliko vsebnostjo železa. Potrdili smo tudi, da je bilo v uporabi železo-taninsko črnilo. Zelena barva je na osnovi bakra, bela pa kaže na uporabo bazičnega svinčevega karbonata, ki spada med najstarejše bele pigmente. V eni točki smo izmerili tudi prisotnost zlata, kar pomeni, da je bil pigment narejen iz finega zlatega prahu. Rezultati pa prikazujejo tudi tri različne modre pigmente – azurit, mešanico smalta (kalijev in kobaltov silikat) in spojine bakra. Ena analizirana točka pa kaže na organski izvor modre barve. Lahko trdimo, da poškodbe v knjigi niso nastale le zaradi železo-taninskega črnila oz. uporabljenih barvil, ampak tudi zaradi neustreznega hranjenja knjig.

Literatura

- [1] Ž. Šmit in M. Holc, "Differential PIXE measurements of thin metal layers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219–220, pp. 524–529, 2004.
- [2] Ž. Šmit, J. Istenič in T. Knific, "Plating of archaeological metallic objects – studies by differential PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 2329–2333, 2008.
- [3] M. M. Stojanović, Ž. Šmit, M. Glumac in J. Mutić, "PIXE–PIGE investigation of Roman Imperial vessels and window glass from Mt. Kosmaj, Serbia (Moesia Superior)," *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 1, pp. 53–63, 2015.
- [4] D. Jezeršek, Ž. Šmit, "Ion beam analysis of geometrically structured samples : Doctoral dissertation = Analiza geometrijsko strukturiranih vzorcev z ionskim žarkom : Doktorska disertacija," Ljubljana, 2011.
- [5] J. Istenič, Z. Milić, Ž. Šmit, I. Murgelj, U. Stiskovski, M. Habič, "The early Roman "Hoard of Vrhnika": A collection finds from the river Ljubljana," *Arheološki vestnik*, pp. 281–298, 2003.
- [6] Ž. Šmit, J. Istenič, V. Gerdun, Z. Milić, A. Mladenovič, T. Lauko,, "Archaeometric analysis of Alesia group brooches from sites in Slovenia," *Arheološki vestnik*, pp. 213–233, 2005.
- [7] Ž. Šmit, J. Istenič in S. Perovšek, "PIXE analysis of Late La Tène scabbards with non-ferrous openwork plates (and associated swords) from Slovenia = Analize PIXE poznolatenskih nožnic s predrtimi okovi (in pripadajočih mečev) iz Slovenije," *Arheološki vestnik*, pp. 165–173, 2010.
- [8] Ž. Šmit in P. Pelicon, *Analysis of copper-alloy fitments on a Roman gladius from the river Ljubljana*: Slovenska akademija znanosti in umetnosti, 2000.
- [9] Ž. Šmit, "Recent developments of material analysis with PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 240, pp. 258–264, 2005.
- [10] Ž. Šmit, P. Pelicon, G. Vidmar, B. Zorko, M. Budnar, G. Demortier, B. Gratuze, S. Šturm, M. Nečemer, P. Kump, M. Kos, "Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 161–163, pp. 718–723, 2000.
- [11] Ž. Šmit in A. Šemrov, "Early medieval coinage in the territory of Slovenia," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 252, pp. 290–298, 2006.

- [12] Ž. Šmit, D. Jezeršek, T. Knific in J. Istenič, "PIXE-PIGE analysis of Carolingian period glass from Slovenia," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, pp. 121-124, 2009.
- [13] D. Jezeršek, Ž. Šmit in P. Pelicon, "External beamline setup for plated target investigation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 2006-2009, 2010.
- [14] Ž. Šmit, F. Stamati, N. Civici, A. Vevečka-Priftaj, M. Kos in D. Jezeršek, "Analysis of Venetian-type glass fragments from the ancient city of Lezha (Albania)," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, pp. 2538-2544, 2009.
- [15] M. Kos in Ž. Šmit, "PIXE-PIGE analysis of 18th and early 19th century creamware from Slovenia and Northern Italy," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 12, pp. 236-242, 2011.
- [16] R. Van Grieken in A. Markowicz, "Handbook of X-ray Spectrometry," ed: CRC Press, 2001.
- [17] L. Beck, L. Pichon, B. Moignard, T. Guillou in P. Walter, "IBA techniques: Examples of useful combinations for the characterisation of cultural heritage materials," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, pp. 2999-3005, 2011.
- [18] N. P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jeynes, E. Kotai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, E. Szilagyi, M. Thompson, "Summary of "IAEA intercomparison of IBA software"," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 1338-1342, 2008.
- [19] C. Jeynes, M. J. Bailey, N. J. Bright, M. E. Christopher, G. W. Grime, B. N. Jones, V. V. Palitsin in R. P. Webb, "Total IBA" – Where are we?," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 271, pp. 107-118, 2012.
- [20] I. Krajnik, "Uporaba metode PIGE za analizo lahkih elementov" : Diplomsko delo. Ljubljana, 2008.
- [21] B. V. Valentina, "Pohorsko steklo - steklo z dušo : oris steklenih izdelkov in steklarstva na Pohorju". Maribor: Pokrajinski muzej, 2006.
- [22] I. Lazar, "Rimsko steklo Slovenije = The Roman glass of Slovenia". Ljubljana: Založba ZRC, 2003.
- [23] F. Minařik, "Nekaj o pohorskih stekloslikarjih ter o poslikanem in barvnem steklu," *Časopis za zgodovino in narodopisje*, vol. 5 (XL.), pp. 460-471, 1969.
- [24] J. Brožova, "Česke sklo 19. století". Praga, 1979.
- [25] O. Drahotova, "European glass", First ed. London: Peerage Books, 1983.

- [26] Ž. Šmit, P. Pelicon, J. Simčič in J. Istenič, "Metal analysis with PIXE: The case of Roman military equipment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 239, pp. 27-34, 2005.
- [27] T. Calligaro, S. Colinart, J. P. Poirot in C. Sudres, "Combined external-beam PIXE and μ -Raman characterisation of garnets used in Merovingian jewellery," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 189, pp. 320-327, 2002.
- [28] T. Calligaro, F. Vallet, J. P. Poirot, "Contribution à l'étude des grenats mérovingiens (Basilique de Saint-Denis et autres collections du musée d'Archéologie nationale, diverses collections publiques et objets de fouilles récentes)," *Antiquités nationales* 38, vol. 2006–2007, pp. 111–144.
- [29] T. Calligaro, J. C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon in J. Salomon, "Development of an external beam nuclear microprobe on the Aglae facility of the Louvre museum," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 161–163, pp. 328-333, 2000.
- [30] T. Calligaro, "The Origin of Ancient Gemstones Unveiled by PIXE, PIGE and μ -Raman Spectrometry," in *X-rays for Archaeology*, ed Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, pp. 101-112.
- [31] T. Calligaro, J. C. Dran, J. P. Poirot, G. Querré, J. Salomon in J. C. Zwaan, "PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 161–163, pp. 769-774, 2000.
- [32] L. Pichon, L. Beck, P. Walter, B. Moignard in T. Guillou, "A new mapping acquisition and processing system for simultaneous PIXE-RBS analysis with external beam," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 2028-2033, 2010.
- [33] C. Remazeilles, V. Quillet, T. Calligaro, J. Claude Dran, L. Pichon in J. Salomon, "PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron-gall ink corrosion," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 181, pp. 681-687, 2001.
- [34] "Atom- elektronska stanja," 2015, [Elektronski]. Available: http://www.dijaski.net/gradivo/fiz_sno_atom_01___elektronska_stanja?r=1. [Poskus dostopa 15 04 2015].
- [35] F. Lazarini in J. Brenčič, *Splošna in anorganska kemija : [visokošolski učbenik]*. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2011.
- [36] W. C. Roentgen, Sitzungsber. dev Wurgburgev Physik-Medic, Gesellsch, *Ann. Dev. Phys*, vol. 64, 1895.
- [37] J. Chadwick, Philosophical Magazine, vol. 24, p. 594, 1912.

- [38] "Marie Skłodowska-Curie," 2016, [Elektronski]. Available: https://sl.wikipedia.org/wiki/Marie_Sk%C5%82odowska-Curie. [Poskus dostopa 06 09 2016].
- [39] "Marie Curie," 2016, [Elektronski]. Available: <http://history.aip.org/history/exhibits/curie/>. [Poskus dostopa 06 09 2016].
- [40] D. Brune in I. Wiley. (1997). *Surface characterization : a user's sourcebook*. Available: http://www.123library.org/book_details/?id=12753. [Poskus dostopa 12 04 2016].
- [41] G. Friedbacher, H. Bubert in I. Wiley. (2011). *Surface and thin film analysis : a compendium of principles, instrumentation, and applications*. Available: <http://site.ebrary.com/id/10517350>. [Poskus dostopa 01 06 2016].
- [42] S. A. E. Johansson in T. B. Johansson, "Analytical application of particle induced X-ray emission," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 137, pp. 473-516, 1976.
- [43] D. G. Deconninck G., Bodart F., "Application of X-ray production by charged particles to elemental analysis," *Atomic Energy Review*, vol. 13, pp. 367-412, 1975.
- [44] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell in P. Cox, PIXE a novel technique for elemental analysis; Wiley; vol. 13, pp. 188-188, 1989.
- [45] H. Sakuta, T. Miyachi, S. Kurai in T. Taguchi, "RBS/PIXE channeling for Inalgal epitaxial layers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 259, pp. 951-954, 2007.
- [46] S. A. E. Johansson, "Proceedings of the international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. 143, 1977.
- [47] S. A. E. Johansson, "Proceedings of the second international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. 181, 1981.
- [48] B. Martin, "Proceedings of the third international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. B38, 1984.
- [49] R. D. Vis, "Proceedings of the fifth international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. B49, 1990.
- [50] M. Uda, "Proceedings of the sixth international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. B75, 1993.
- [51] Ž. Šmit, *Spektroskopske metode s pospešenimi ioni*. Ljubljana: DMFA - založništvo, 2003.
- [52] M. O. Krause, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. Data 8, pp. 307-327, 1979.
- [53] J. H. Scofield, *Physical Review*, vol. A10, p. 1507, 1974.
- [54] S. A. E. Johansson in J. L. Campbell, *PIXE : a novel technique for elemental analysis*. Chichester; New York: Wiley, 1988.

- [55] W. Bambynek, R.W. Fink, H.U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price in P. Venugopalo Rao, *Reviews of Modern Physics*, vol. 44, 1972.
- [56] V. Valković, *Trace Element Analysis*. UK: Taylor and Francis, 1987.
- [57] J. A. Bearden, *Reviews of Modern Physics*, vol. 39, p. 78, 1967.
- [58] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths," *Reviews of Modern Physics*, vol. 39, pp. 78-124, 1967.
- [59] M. L. Hildner, A. J. Antolak in G. S. Bench, "Improved fitting of PIXE spectra: the Voigt profile and Si(Li) detector modeling," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 373, pp. 124-130, 1996.
- [60] J. L. Campbell, *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. B49, p. 115, 1990.
- [61] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*. New York: Wiley, 1979.
- [62] J. L. Campbell, J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, *Nucl. Instr. Meth.*, vol. B43, 1989.
- [63] IAEA, *Instrumentation for PIXE and RBS*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000.
- [64] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist in J. D. Winefordner, *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*: Wiley, 1995.
- [65] A. Kiss, *Elemental Analysis Based on Nuclear Reactions in "Applications of ion beam analysis techniques to arts and archaeology"*;: Universidad de Sevilla, 1997.
- [66] G. Breit in E. Wigner, "Capture of Slow Neutrons," *Physical Review*, vol. 49, pp. 519-531, 1936.
- [67] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [68] "The sweet science of candymaking," 2014, [Elektronski]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2014-2015/candymaking.html>. [Poskus dostopa 09 09 2016].
- [69] M. Ahlin, L. Bokal, A. Glozancev, M. Hajnsek-Holz, M. Humar, J. Keber, *Slovar slovenskega knjižnega jezika*. Ljubljana: DZS, 1994.
- [70] H. Rawson, *Inorganic glass-forming systems*. London; New York: Academic Press, 1967.
- [71] C. B. Carter in M. G. Norton. (2007). *Ceramic materials : science and engineering*. Available: <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3062361>. [Poskus dostopa 29 07 2016].
- [72] G. W. Morey, *The Properties of glass. Second edition*. Pp. 591. Reinhold Pub. Corp.: New York, 1954.
- [73] B. Constantinescu, R. Bugoi in G. Sziki, "Obsidian provenance studies of Transylvania's Neolithic tools using PIXE, micro-PIXE and XRF," *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 189, pp. 373-377, 2002.
- [74] "Obsidian," 2015, [Elektronski]. Available: <https://sl.wikipedia.org/wiki/Obsidian>. [Poskus dostopa 12 10 2015].
- [75] "Obsidian," 2015, [Elektronski]. Available: [https://www.healingcrystals.com/Rainbow Obsidian_Articles_8367.html](https://www.healingcrystals.com/Rainbow%20Obsidian_Articles_8367.html). [Poskus dostopa 20 10 2015].
- [76] R. G. Newton in S. Davison, *Conservation of glass*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
- [77] "Steklo," 2014, [Elektronski]. Available: <https://sl.wikipedia.org/wiki/Steklo>. [Poskus dostopa 12 09 2014].
- [78] "Gradiva-Keramika," 2014, [Elektronski]. Available: <http://lab.fs.uni-lj.si/latem/IZPITI-IN-PREDAV/STURM/Slike%20s%20predavanj/18-Keramika.pdf>. [Poskus dostopa 12 08 2014].
- [79] M. Gaberšček, J. Jamnik, S. Pejovnik, *Uvod v znanost o materialih za inženirje: učbenik za dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Fakultete za fiziko in Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani*: Kemijski inštitut, 2004.
- [80] J. S. Amstock, *Handbook of glass in construction*: McGraw-Hill, 1997.
- [81] "Gradiva-Materiali I," 2015, [Elektronski]. Available: http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itm/lm/GRADIVA_UC/RAT1_4/3_2_ureditev_trdnih_snovi_glede_na_njihovo_urejenost_in_druge_znailnosti.html. [Poskus dostopa 09 08 2015].
- [82] "Gradiva- Materiali I. Ureditv trdnih snovi glede na njihovo urejenost in druge značilnosti," 2015, [Elektronski]. Available: http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itm/lm/GRADIVA_UC/RAT1_4/3_2_ureditev_trdnih_snovi_glede_na_njihovo_urejenost_in_druge_znailnosti.html. [Poskus dostopa 22 06 2016].
- [83] E. Beser, "Archaeometrical investigation of some medieval glass samples from Alanya Region," 2009.
- [84] I. Freestone, *The relationship between enamelling on ceramics and on glass in the Islamic world*. [Oxford]: Published by Blackwell Pub. for University of Oxford in association with Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie, Archaeometrie and Society for Archaeological Sciences, 2002.
- [85] Z. Goffer, *Archaeological chemistry*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons 2007.
- [86] B. Mirtič, Šturm, Sašo "Določanje izvora in starosti arheološkega stekla s preiskavo primarnih surovin," *Kovine zlitine tehnologije*, vol. letnik 33, pp. 189-192, 1999.
- [87] A. J. Shortland, "Evaporites of the Wadi Natrun: Seasonal and annual variation and its implication for ancient exploitation*," *ARCM Archaeometry*, vol. 46, pp. 497-516, 2004.
- [88] R. H. Brill, *Lead and oxygen isotopes in ancient objects*, 1970.

- [89] K. H. A. Janssens. (2011). *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118314234>. [Poskus dostopa 05 02 2015].
- [90] L. Biek in J. Bayley, "Glass and other Vitreous Materials," *World Archaeology*, vol. 11, pp. 1-25, 1979.
- [91] J. Henderson, *The science and archaeology of materials : an investigation of inorganic materials*. London; Routledge, 2000.
- [92] "Slovenski kemijski portal. Kaj je steklo in kako ga pridobivamo," 2015, [Elektronski]. Available: <http://www.kemija.org/index.php/kemija-mainmenu-38/24-kemijacat/58-kaj-je-steklo-in-kako-ga-pridobivamo>. [Poskus dostopa 04 03 2015].
- [93] "History of glass," 2015, [Elektronski]. Available: <https://www.scanglas.se/en/history-of-glass/>. [Poskus dostopa 06 09 2016].
- [94] "History of glass," 2015, [Elektronski]. Available: <http://giftcityuk.glass-engraver.co.uk/pages/780-the-industrialisation-of-glass-making>. [Poskus dostopa 05 09 2015].
- [95] H. Schaeffer, "Flachglas," *Glastechnik – Band 3*, p. 16.
- [96] "MIC," 2016 [Elektronski]. Available: <http://www.rcp.ijs.si/mic/general/accelerator.php>. [Poskus dostopa 02 06 2016].
- [97] P. Van Espen, H. Nullens in F. Adams, "A method for the accurate description of the full-energy peaks in non-linear least-squares analysis of x-ray spectra," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 145, pp. 579-582, 1977.
- [98] C. G. Ryan, D. R. Cousens, S. H. Sie, W. L. Griffin, *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. B49, 1990.
- [99] J. A. Maxwell, J. L. Campbell in W. J. Teesdale, "The Guelph PIXE software package," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 43, pp. 218-230, 1989.
- [100] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams in P. Van Espen, "Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): New developments," *X-Ray Spectrometry*, vol. 23, pp. 278-285, 1994.
- [101] K. Košmelj, "Metoda glavnih komponent: osnove in primer = Principal component analysis: theory and illustration," *Acta agriculturae Slovenica*, pp. 159-172, 2007.
- [102] B. Simčič, A. Žiberna in A. Ferligoj, "Metoda glavnih komponent in manjkajoči podatki : magistrsko delo," Ljubljana, 2014.
- [103] D. L. Duewer, B. R. Kowalski in T. F. Schatzki, "Source identification of oil spills by pattern recognition analysis of natural elemental composition," *Analytical Chemistry*, vol. 47, pp. 1573--1583, 1975.

- [104] "Corning museum of glass. The tradition of the avant- garde:Bohemian glass." 2016, [Elektronski]. Available: <http://www.cmog.org/article/tradition-avant-garde-bohemian-glass-1820-1935>. [Poskus dostopa 12 07 2016].
- [105] "Friedrich Egermann," 2015, [Elektronski]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Egermann. [Poskus dostopa 12 07 2015].
- [106] Ž. Šmit, T. Knific, D. Jezeršek in J. Istenič, "Analysis of early medieval glass beads – Glass in the transition period," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 278, pp. 8-14, 2012.
- [107] A. Savidou, X. Aslanoglou, T. Paradellis in M. Pilakouta, "Proton induced thick target γ -ray yields of light nuclei at the energy region $E_p=1.0-4.1$ MeV," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 152, pp. 12-18, 1999.
- [108] M. Franc, "Pohorske steklarne," 1966.
- [109] H. Fajfar, Ž. Šmit, M. Kos, "PIXE-PIGE analysis of coloured historic glass," *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 54, pp. 218-225, 2016.
- [110] "Egermann," 2016, [Elektronski]. Available: <http://www.egermann.cz/?go=products&lang=en>. [Poskus dostopa 16 04 2016].
- [111] V. Van der Linden, E. Bultinck, J. De Ruytter, O. Schalm, K. Janssens, W. Devos, "Compositional analysis of 17–18th century archaeological glass fragments, excavated in Mechelen, Belgium: Comparison with data from neighboring cities in the Low Countries," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 239, pp. 100-106, 2005.
- [112] A. Aerts, B. Velde, K. Janssens in W. Dijkman, "Change in silica sources in Roman and post-Roman glass," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, pp. 659-667, 2003.
- [113] R. Arletti, C. Giacobbe, S. Quartieri, G. Sabatino, G. Tigano, M. Triscari, "Archaeometrical investigation of Sicilian early Byzantine glass: Chemical and spectroscopic data*," *Archaeometry*, vol. 52, pp. 99-114, 2010.
- [114] R. Arletti, G. Vezzadini, S. Benati, L. Mazzeo Saracino in A. Gamberini, "Roman window glass: A comparison of findings from three different Italian sites," *Archaeometry*, vol. 52, pp. 252-271, 2010.
- [115] R. Bertoncello, L. Milanese, U. Russo, D. Pedron, P. Guerriero in S. Barison, "Chemistry of cultural glasses: the early medieval glasses of Monselice's hill (Padova, Italy)," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 306, pp. 249-262, 2002.
- [116] I. C. Freestone, M. Ponting in M. J. Hughes, "The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus," *Archaeometry*, vol. 44, pp. 257-272, 2002.
- [117] B. Gómez-Tubío, M. Á. Ontalba Salamanca, I. Ortega-Feliu, M. Á. Respaldiza, F. Amores Carredano in D. González-Acuña, "PIXE-PIGE analysis of late roman

- glass fragments," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 249, pp. 616-621, 2006.
- [118] F. Mathis, G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis, "Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of Merovingian glass beads," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 2078-2082, 2010.
- [119] P. Mirti, P. Davit, M. Gulmini in L. Saguì, "Glass fragments from the Crypta Balbi in Rome: The composition of eighth-century fragments," *Archaeometry*, vol. 43, pp. 491-502, 2001.
- [120] P. Mirti, A. Lepora, and L. Saguì, "Scientific analysis of seventh-century glass fragments from the Crypta Balbi in Rome*," *Archaeometry*, vol. 42, pp. 359-374, 2000.
- [121] M. Verità, A. Renier in S. Zecchin, "Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 3, pp. 261-271, 2002.
- [122] K. H. Wedepohl in K. Simon, "The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe," *Chemie der Erde - Geochemistry*, vol. 70, pp. 89-97, 2010.
- [123] K. H. Wedepohl, K. Simon in A. Kronz, "Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late Antiquity and the middle ages," *Archaeometry*, vol. 53, pp. 81-102, 2011.
- [124] A. Zucchiatti, L. Canonica, P. Prati, A. Cagnana, S. Roascio in A. C. Font, "PIXE analysis of V–XVI century glasses from the archaeological site of San Martino di Ovaro (Italy)," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 8, pp. 307-314, 2007.
- [125] Ž. Šmit, M. Uršič, P. Pelicon, T. Trček-Pečak, B. Šeme, A. Smrekar, I. Langus, I. Nemec, K. Kavkler, "Concentration profiles in paint layers studied by differential PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 2047-2059, 2008.
- [126] Ž. Šmit, T. Milavec, H. Fajfar, T. Rehren, J. W. Lankton in B. Gratuze, "Analysis of glass from the post-Roman settlement Tonovcov grad (Slovenia) by PIXE–PIGE and LA-ICP-MS," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 311, pp. 53-59, 2013.
- [127] E. V. Sayre in R. W. Smith, *Compositional categories of ancient glass*. 1961.
- [128] N. Venclova. *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*. vol. Archeologia interregionalis XII. Słupsk, 1990.
- [129] I. C. Freestone, "The provenance of ancient glass through compositional analysis," *Material Research Society*, vol. Proceeding 852, 2005.
- [130] P. Mirti, A. Casoli in L. Appolonia, "Scientific analysis of Roman glass from Augusta Praetoria," *Archaeometry*, vol. 35, pp. 225-240, 1993.

- [131] H. E. Foster in C. M. Jackson, "The composition of 'naturally coloured' late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply," *Journal of Archaeological Science*, vol. 36, pp. 189-204, 2009.
- [132] Ž. Šmit, H. Fajfar, M. Jeršek, T. Knific, in J. Lux, "Analysis of garnets from the archaeological sites in Slovenia," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 328, pp. 89-94, 2014.
- [133] J.-P. Hirvonen, R. Lappalainen, *Particle-gamma data*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [134] A. Climent-Font, A. Muñoz-Martin, M. D. Ynsa in A. Zucchiatti, "Quantification of sodium in ancient Roman glasses with ion beam analysis," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 640-648, 2008.
- [135] "Gemstones," 2016, [Elektronski]. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gemstones/sp14-95/garnet.html>. [Poskus dostopa 20 03 2016].
- [136] "Granat," 2016, [Elektronski]. Available: <https://sl.wikipedia.org/wiki/Granat>. [Poskus dostopa 20 05 2016].
- [137] P. Périn, F. Vallet, T. Calligaro, D. Bagault, J.-P. Poirot, *Provenancing Merovingian garnets by PIXE and μ -Raman spectrometry* vol. COST Action G8: Nondestructive Testing and Analysis Of Museum Objects,. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2006.
- [138] T. Calligaro, J. C. Dran, J. Salomon in P. Walter, "Review of accelerator gadgets for art and archaeology," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 226, pp. 29-37, 2004.
- [139] S. Greiff, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Frage der Rohsteinquellen für frühmittelalterlichen Almandingranatschmuck Rheinfränkischer Provenienz* vol. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentral Museums Mainz, 1998.
- [140] D. Quast, "Mineralogische Untersuchungen zur Herkunft der Granate merowingerzeitlicher Cloisonnéarbeiten," *Germania*, vol. 78, pp. 75-96, 2000.
- [141] H. A. Gilg, T. Calligaro, Vom Karfunkelstein. *Karfunkelstein und seide, neue schätze aus bayerns frühzeit* Vol 37. München: Ausstellungskataloge der archäologischen Staatssammlung; 2010
- [142] H. M. Sabeen, N. Ramanujam in A. C. Morton, The provenance of garnet: constraints provided by studies of coastal sediments from Southern India. *Sedimentary Geology* 152, 2002: 279-287.
- [143] M. Jeršek, B. Č. Juhant, H. Fajfar, Ž. Šmit, M. Dolenc in A. Kržič, "The origin of emeralds embedded in archaeological artefacts in Slovenia," *Geologija*, vol. 1, pp. 29-45, 2013.

- [144] U. Henn, *Gemmologisches Praktikum*. Idar-Oberstein: Deutsche Stiftung Edelsteinforschung (DSEF), 1990.
- [145] R. H. Jennings, R. C. Kammerling, A. Kovalthouk, G. P. Calderon, K. E. B. Mohamed, J. I. Koivula. Emeralds and green beryls of upper Egypt. *Gems & Gemology*, 29/2:110-115, 1993.
- [146] J. Istenič, Ž. Šmit, *The beginning of the use of brass in Europe with particular reference to the southeastern Alpine region*. London, 2007.
- [147] A. Miškec, The Augustan conquest of southeastern Alpine and western Pannonian areas: Coins and hoards, *Arheološki vestnik*: Inštitut za arheologijo, 2009.
- [148] P. T. Craddock, "The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations: 3. The Origins and Early Use of Brass," *Journal of Archaeological Science*, vol. 5, pp. 1-16, 1978.
- [149] J. Bayley, *The Production of Brass in Antiquity with Particular Reference to Roman Britain*. London: British Museum Occasional Paper, 1990.
- [150] J. M. Højte, *Mithridates VI and the Pontic Kingdom*. Santa Barbara: Aarhus University Press, 2009.
- [151] H. Fajfar, Z. Rupnik in Ž. Šmit, "Analysis of metals with luster: Roman brass and silver," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 362, pp. 194-201, 2015.
- [152] NIST, Technology, 2016.
- [153] T. N. Smekalova, *The Earliest Application of Brass and "Pure" Copper in the Hellenistic Coinages of Asia Minor and the Northern Black Sea Coast*. Aarhus: Aarhus University Press, 2009.
- [154] D. Dungworth, "Iron Age and Roman Copper Alloys from Northern Britain," *Internet Archaeology*, vol. <http://intarch.ac.uk/journal/issue2/index.html>, 1997. [Poskus dostopa 05 06 2016].
- [155] P. T. Craddock, K. Eckstein, *Production of brass in Antiquity by direct reduction*. London: The British Museum Press, 2003.
- [156] S. Nieto, "Monnaies arvernes (Vercingétorix, Cas) en orichalque," *Revue numismatique*, pp. 5-25, 2004.
- [157] Ž. Šmit, "Strelna cev," *Vojno zgodovinski zbornik*, vol. 28, pp. 4-6, 2007.
- [158] I. V. Hogg, *The story of the gun* vol. 22. New York 1996.
- [159] "Handgonne," 2015, [Elektronski]. Available: <http://www.musketeer.ch/blackpowder/handgonne.html>. [Poskus dostopa 15 12 2015].
- [160] H. Fajfar, Z. Rupnik, Ž. Šmit, *Non-destructive analysis of archaeological metals*. vol. 7. študentska konferenca Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana = 7th Jožef Stefan International Postgraduate School Students' Conference. Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, 2015.

- [161] Ž. Šmit, F. Tartari, F. Stamati, A. Vevečka Priftaj in J. Istenič, "Analysis of Roman glass from Albania by PIXE–PIGE method," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 296, pp. 7-13, 2013.
- [162] *The Numismatic Chronicle and Journal of the Royal Numismatic Society*, vol. 6, pp. 113-115, 1926.
- [163] "Aes grave," 2016, [Elektronski]. Available: https://sl.wikipedia.org/wiki/Aes_grave. [Poskus dostopa 15 09 2016].
- [164] L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, D. Eliot in F. Pilon, "Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 226, pp. 153-162, 2004.
- [165] F. J. Ager, A. I. Moreno-Suárez, S. Scrivano, I. Ortega-Feliu, B. Gómez-Tubío in M. A. Respalda, "Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 306, pp. 241-244, 2013.
- [166] R. Klockenkämper, H. Bubert in K. Hasler, "Detection of near-surface silver enrichment on Roman imperial silver coins by X-ray spectral analysis," *Arcaeometry*, vol. 41, pp. 311-320, 1999.
- [167] F. P. Romano, S. Garraffo, L. Pappalardo in F. Rizzo, "In situ investigation of the surface silvering of late Roman coins by combined use of high energy broad-beam and low energy micro-beam X-ray fluorescence techniques," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 73, pp. 13-19, 2012.
- [168] W. Bray, "16 - Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy," in *Metal Plating and Patination*, S. L. Niece in P. Craddock, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 182-192.
- [169] D. R. Walker, *The silver contents of Roman Republican coinage*. Metallurgy in Numismatics I. London, 1980.
- [170] C. Vlachou, J. G. McDonnell in R. C. Janaway, "Experimental Investigation of Silvering in Late Roman Coinage," *Materials Research Society symposia proceedings.*, vol. 712, pp. 461-470, 2002.
- [171] T. Trojek, M. Hložek, "X-ray fluorescence analysis of archaeological finds and art objects: Recognizing gold and gilding," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, pp. 1420-1423, 2012.
- [172] V. Corregidor, L. C. Alves, N. P. Barradas, M. A. Reis, M. T. Marques in J. A. Ribeiro, "Characterization of mercury gilding art objects by external proton beam," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, pp. 3049-3053, 2011.
- [173] S. La Niece, T. Paul, *"Metal plating and patination : cultural, technical, and historical developments."* Boston: Oxford, 1993.

- [174] K. Anheuser, "The practice and characterization of historic fire gilding techniques," *JOM*, vol. 49, pp. 58-62, 1997.
- [175] J. Vodopivec, Ž. Šmit in H. Fajfar, "Ptujski izvod Gratae posteritati : poškodbe in analiza barvnih snovi z metodo PIXE," *Časopis za zgodovino in narodopisje*, vol. 51, pp. 87-104, 2015.
- [176] "Iron gall ink," 2014, [Elektronski]. Available: http://irongallink.org/igi_indexee73.html. [Poskus dostopa 18 03 2014].
- [177] "Iron gall ink," 2014, [Elektronski]. Available: http://irongallink.org/igi_index8a92.html. [Poskus dostopa 18 03 2014].
- [178] M. Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V. S. Šelih, M. Strlič, "Analysis of iron gall inks by PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 243, pp. 407-416, 2006.
- [179] J. Vodopivec, Ž. Šmit, H. Fajfar, *Konserviranje knjig in papirja 2 = Book and Paper Conservation 2*. Ljubljana: Arhiv Republike Slovenije, 2016.

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

- [1] H. Fajfar, Ž. Šmit, M. Kos, "PIXE–PIGE analysis of coloured historic glass," *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 54, pp. 218-225, 2016.
- [2] Ž. Šmit, T. Milavec, H. Fajfar, T. Rehren, J. W. Lankton in B. Gratuze, "Analysis of glass from the post-Roman settlement Tonovcov grad (Slovenia) by PIXE–PIGE and LA-ICP-MS," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 311, pp. 53-59, 2013.
- [3] Ž. Šmit, H. Fajfar, M. Jeršek, T. Knific, in J. Lux, "Analysis of garnets from the archaeological sites in Slovenia," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 328, pp. 89-94, 2014.
- [4] H. Fajfar, Z. Rupnik in Ž. Šmit, "Analysis of metals with luster: Roman brass and silver," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 362, pp. 194-201, 2015
- [5] J. Vodopivec, Ž. Šmit in H. Fajfar, "Ptujski izvod Gratae posteritati : poškodbe in analiza barvnih snovi z metodo PIXE," *Časopis za zgodovino in narodopisje*, vol. 51, pp. 87-104, 2015.

Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

- [1] H. Fajfar, Z. Rupnik, Ž. Šmit, *Non- destructive analysis of archaeological metals*. vol. 7. študentska konferenca Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana = 7th Jožef Stefan International Postgraduate School Students' Conference. Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, 2015.
- [2] Ž. Šmit, H. Fajfar, Z. Rupnik, "Advanced metal analysis of historic artifacts", V: *Conference program and abstracts : PIXE in outreach research*, 14th

- International Conference on Particle-Induced X-ray Emission, PIXE 2015, Cape Town, South Africa, Carlos Pineda-Vargas, 2015.
- [3] Ž. Šmit, H. Fajfar, M. Jeršek, T. Knific, A. Kržič, "Analiza dragih kamnov na arheoloških predmetih z metodama PIXE-PIGE", V: *Zbornik povzetkov*, 15. Slovensko Srečanje o Uporabi Fizike, Bled, 15. november 2013, (Slovensko srečanje o uporabi fizike, Ljubljana, Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Odbor za fiziko, 2013.z
- [4] M. Kos, Ž. Šmit, H. Fajfar, "Analysis of 19th century colored glass", V: *Conference Synchrotron Radiation in Art and Archaeology : Metropolitan Museum of Art, New York, June 5-8, 2012*, New York, 2012.
- [5] H. Fajfar, Ž. Šmit, Z. Rupnik, "Analysis of ancient alloys with luster: brass and treated base silver", V: *Welcome to the 22nd International Conference on Ion Beam Analysis, IBA 2015, Opatija, Croatia, June 14 - June 19, 2015*, Zagreb, Ruđer Bošković Institute, 2015
- [6] Ž. Šmit, H. Fajfar, M. Jeršek, T. Knific, A. Kržič, J. Lux, "Analysis of archeological precious stones from Slovenia", V: *Book of abstracts : for technology and global development*, 13th International Conference on Particle-Induced X-Ray Emission, PIXE 2013, March 3-8, 2013, Gramado, Brazil, 2013.
- [7] H. Fajfar, Ž. Šmit, Z. Rupnik, "Experimental set up for archaeometric measurements by in-air proton beam", V: *Programme and abstracts*, Fourth Balkan Symposium on Archaeometry, 4th BSA, September 27-30, 2014, Nessebar, Bulgaria, 2014.
- [8] H. Fajfar, M. Kos, Ž. Šmit, "Middle-European colored glass from the 19th century", V: *Programme and abstract book*, Irena Lazar, ur., Koper, Univerza na Primorskem, Znanstveno-raziskovalno središče, 2012.
- [9] J. Vodopivec, H. Fajfar, Ž. Šmit, "Pigment identification in hand-painted issue of Sigmund Herberstein, 1560 AD", V: *Welcome to the 22nd International Conference on Ion Beam Analysis, IBA 2015, Opatija, Croatia, June 14 - June 19, 2015*, Iva Bogdanović-Radović, ur., Zagreb, Ruđer Bošković Institute, 2015.
- [10] B. Zorko, H. Fajfar, D. Brodnik, M. Nečemer, B. Črnič, B. Vodenik, "Upgrade of low-temperature evaporator for sample preparation", V: *IMA 2011, The 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications*, 18-22 September 2011, Chania, Crete, Greece, Warsaw, University of Technology, 2011.
- [11] H. Fajfar, Ž. Šmit, D. Jezeršek, M. Kos, "Uporaba PIXE in PIGE pri arheometričnih analizah stekel", V: *Zbornik povzetkov*, 14. slovensko srečanje o uporabi fizike, Hotel Slovenija, Portorož, 28. oktober 2011, (Slovensko srečanje o uporabi fizike, 14), Ljubljana, Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Odbor za fiziko, 2011.

Biografija

Avtorica doktorske disertacije je obiskovala program splošne gimnazije na Gimnaziji Škofja Loka. Po končani gimnaziji se je vpisala na Fakulteto za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, smer kemijsko inženirstvo, kjer je leta 2010, diplomirala z diplomskim delom Optimizacija nizkotemperaturnega izparevanja za določitev radioaktivnosti. V času študija je več let sodelovala na odseku Fizika nizkih in srednjih energij (F-2) Instituta "Jožef Stefan". V Laboratoriju za radiološke merilne sisteme in meritve radioaktivnosti je samostojno pripravljala vzorce za določitev prisotnosti radioaktivnih izotopov v okolju z visokoločljivo spektrometrijo gama. Leta 2010 se je zaposlila v podjetju JUVI Domžale d.o.o. ter se vpisala na doktorski študij na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana, smer Ekotehnologija. Sočasno je na Institutu "Jožef Stefan" kot mlada raziskovalka pričela z delom v raziskovalni skupini Arheometrija_ analiza predmetov premične kulturne dediščine, kjer je izvajala meritve na tandemskem pospeševalniku na Mikroanalitskem centru (MIC).

HELENA FAJFAR

DOKTORSKA DISERTACIJA

