

LONGINA KOZIOROWSKA

ANALIZA CHEMICZNA PRZEDMIOTÓW ZABYTKOWYCH
I PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA JEJ WYNIKÓW
W OPRACOWANIACH HISTORYCZNYCH

1. Wstęp

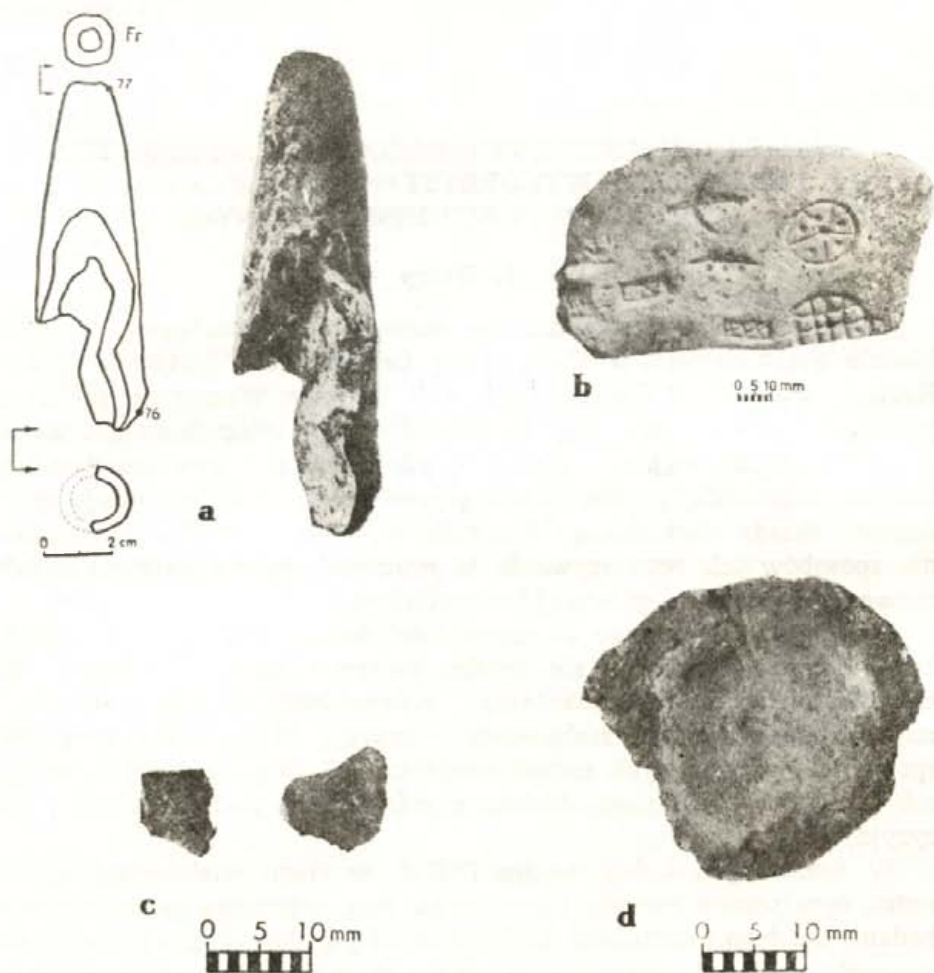
Celem niniejszego artykułu jest zapoznanie archeologów, na przykładzie przebadanych w Centralnym Laboratorium Instytutu Historii Kultury Materialnej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie zabytków, pochodzących z Czerska, woj. warszawskie, oraz relikwiarza św. Barbary ze Starogrodu, woj. toruńskie, z przydatnością wyników analitycznych oraz ze złożonością i różnorodnością problemów, które występują w badaniach składu chemicznego dawnych wyrobów, a także przedstawienie sposobów ich rozwiązywania w pracowni spektrograficzno-metaloznawczej wspomnianego wyżej Laboratorium.

Przedmioty zabytkowe — pozostałości działalności dawnego człowieka — stanowią trudny, ale bardzo ciekawy materiał badawczy dla chemika-analityka. Ich unikatowość, różnorodność kształtu i wielkości, często szczątkowy stan zachowania wymagają od analityka stosowania specjalnie opracowanych metod analitycznych, nie niszczących w sposób zauważalny badanego obiektu, a jednocześnie metod czułych i precyzyjnych.

W Centralnym Laboratorium IHKM, w ciągu wieloletniej działalności, opracowano metody i stworzono bazę wzorcową pozwalające na badanie każdego przedmiotu, niezależnie od jego kształtu, wielkości i stanu zachowania. Ze względu na często skomplikowany, nie spotykany w dzisiejszej technice skład chemiczny dawnych wyrobów wykonane zostały przez specjalistów z Instytutu Badań Jądrowych i Politechniki Warszawskiej w Warszawie specjalne wzorce na potrzeby badań przedmiotów zabytkowych z miedzi i stopów miedzi oraz srebra i stopów srebra (J. Gałązka 1963, s. 191-214; J. Chwastowska, Z. Skorko-Trybułowa 1963, s. 215-218; B. Kucharzewski 1963, s. 219-223). Poza tym posiadamy wzorce angielskie British Chemical Standards, zachodniemieckie, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), radzieckie i polskie takich materiałów, jak: rudy, żużle żelaza, żelazo, ołów, brązy wysokocynowe, czysta miedź, malachity i galena.

Wieloletnia działalność wspomnianej pracowni to nie tylko stwo-

rzenie warsztatu pracy, ale także jego ciągle doskonalenie zarówno poprzez wzbogacanie aparatury, wzorców, umiejętności analitycznych, jak i poprzez współpracę z archeologami, poznawanie ich problemów i potrzeb oraz aktywne włączanie się w ich rozwiązywanie.



Ryc. 1. Przedmioty zabytkowe przebadane jakościowo, w których poszukiwano śladów produkcyjnych

a — fragment dyszy ze Złotej, woj. tarnobrzесьkie, grodzisko I, jama 40; b — forma odlewnicza, nr. inw. 557/61, z Czerska, woj. warszawskie; c — fragment tygielka, nr inw. 778/68, ze Szczecina; d — fragment tygielka, nr. inw. 781/68, ze Szczecina (a — wg T. Dziekońskiego 1962, ryc. 15)

Fot. S. Biniewski

Fig. 1. Historical objects examined qualitatively on which production traces have been looked for

a — fragment of a nozzle from Złota, Tarnobrzeg Voivodship, castle I, cave 40; b — casting mould, inventory number 557/61, Czarsk, Warsaw Voivodship; c — fragment of a crucible from Szczecin, inv. no. 778/68; d — fragment of a crucible from Szczecin, inv. no. 781/68 (a — after T. Dziekoński 1962, Fig. 15)

Phot. by S. Biniewski

W CL IHKM wykonano kilka tysięcy analiz składu chemicznego różnych przedmiotów metodą spektrograficzną (aparatura: spektrografy kwarcowy ISP — 28 i siatkowy PGS — 2 oraz generatory DG — 2 i UBI — 1). Są to m.in. przedmioty przebadane jakościowo, w których poszukiwano śladów produkcyjnych (ryc. 1), oraz przedmioty przeanalizowane ilościowo (ryc. 2 i 3).

2. Część analityczna: analiza ilościowa i jakościowa

2.1. Pobieranie próbki materiału do analizy

Jednym z podstawowych problemów w pracach analitycznych jest prawidłowe pobranie reprezentatywnej dla przedmiotu próbki materiału. Generalną zasadą przyjętą w CL jest pobranie niewielkiej ilości tworzywa przedmiotu w taki sposób, ażeby nie uszkodzić jego kształtu i ornamentu. Znane i szeroko opisywane, a nawet stosowane tzw. metody nie niszczące, w przypadku przedmiotów zabytkowych, nie dają stuprocentowej gwarancji uzyskania prawdziwego wyniku (L. H. Cope 1973, s. 221-228) ze względu na: a) mogące zajść zmiany w składzie chemicznym, zwłaszcza powierzchni, na skutek agresywnego działania otaczającego przedmiot środowiska, jak: woda, gleba, mikroorganizmy, pożary itp. (J. Condamin, M. Picon 1972, s. 49-66) (ryc. 4); b) skomplikowany czasami kształt, bogaty ornament i różną wielkość badanych obiektów. Pobranie niewielkiej ilości czystego, pierwotnego materiału eliminuje wspomniane wyżej czynniki i pozwala na właściwe zbadanie często nawet unikalnego przedmiotu, nie ujmując jego wartości zabytkowej. Przed przystąpieniem do pobierania próbki tworzywa zabytku dokonywana jest obserwacja jego powierzchni, kształtu, ornamentu, ewentualnych części składowych, jego przeznaczenia itp. i na podstawie tych oględzin typowane są miejsca pobrania materiału (konkretny przykład podano w podrozdziale 3.2.1. przy omawianiu wyników badania relikwiarza św. Barbary). Wyizolowana poza przedmiot próbka materiału jest specjalnie, w zależności od jej własności fizycznych i chemicznych, przygotowywana do analizy. Celem analizy jest określenie oprócz zawartości procentowej podstawowych składników (np. w brązie cynowo-cynkowym oznaczenie stężenia cyny i cynku) także tzw. zanieczyszczeń, występujących często w zawartościach śladowych, które mogą być cenną informacją dotyczącą np. użytego surowca, procesu technologicznego itp. W bezpośrednim oznaczaniu składu chemicznego metalicznej nie spreparowanej chemicznie próbki, np. stopu miedzi, wykrywalność wspomnianych zanieczyszczeń jest niewystarczająca. Dla uzyskania najwyższej wykrywalności i powtarzalności metody analitycznej konieczne jest stosowanie właściwych tylko



Ryc. 2. Przedmioty zabytkowe przebadane ilościowo

a — moneta arabska (nr 2) Harūna ar-Rasīda, Zalesie, woj. konińskie (b. pow. Słupca);
 b — fragment monety arabskiej (nr 13) Madīnat-as-Salīm, Zalesie, woj. konińskie (b. pow. Słupca);
 c — moneta arabska (nr 11) ar-Rūdi, Zalesie, woj. konińskie (b. pow. Słupca);
 d — fragment monety arabskiej (nr 65) Samarkanda, Zalesie, woj. konińskie (b. pow. Słupca);
 e — fragment monety arabskiej (nr 1) al-Walīda, Zalesie, woj. konińskie (b. pow. Słupca);
 f — fragment lunuli, nr inw. PMA/V/5387:1, Maurzyce, woj. skierniewickie; g — fragment lunuli, nr inw. PMA/V/5382:2/4, Zakrzew, woj. skierniewickie; h — pierścionek wity, nr inw. PMA/V/607/7/2, Końskie, woj. kieleckie; i — fragment pierścionka witego, nr inw. PMA/V/607:8, Końskie, woj. kieleckie; j — fragment lunuli lub wisiora, nr inw. PMA/V/5387:4, Maurzyce, woj. skierniewickie

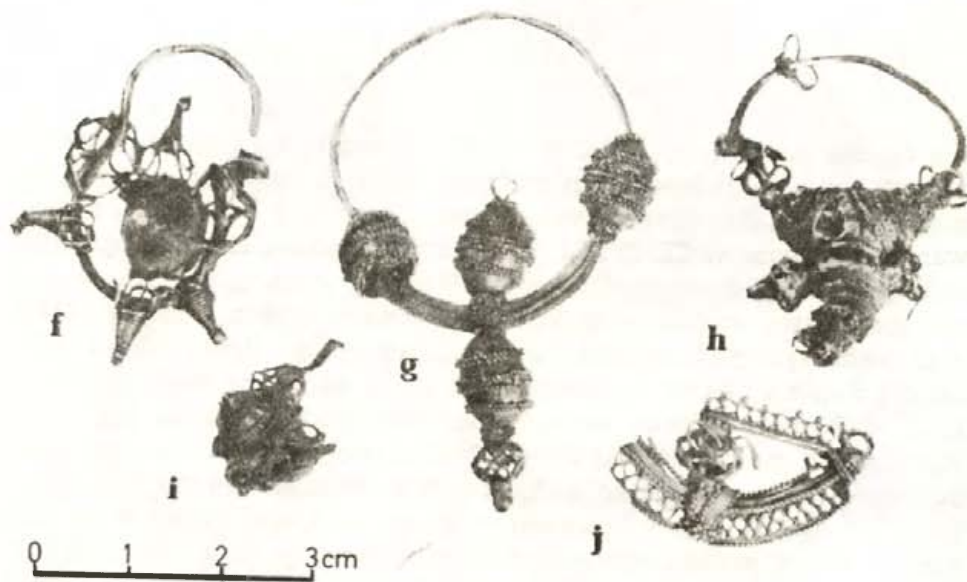
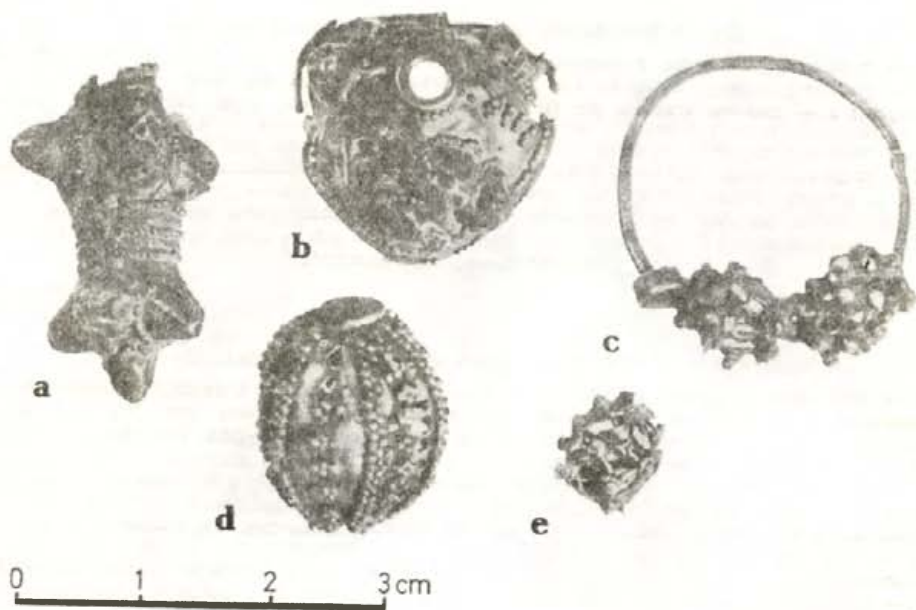
Fot. S. Biniewski

Fig. 2. Historical objects examined quantitatively

a — arab coin of Harun ar-Ra'id (cat. No. 2), Zalesie, Konin Voivodship (former Słupca district);
 b — fragment of an arab coin from Madīnat-as-Salīm (cat. No. 13), Zalesie, Konin Voivodship (former Słupca district);
 c — arab coin of ar-Rūdi (cat. No. 11), Zalesie, Konin Voivodship (former Słupca district);
 d — fragment of an arab coin from Samarkand (cat. No. 65), Zalesie, Konin Voivodship (former Słupca district);
 e — fragment of an arab coin of al-Walīd (cat. No. 1), Zalesie, Konin Voivodship (former Słupca district);
 f — fragment of a half-moon pendant, inv. No. PMA/V/5387:1, Maurzyce, Skierniewice Voivodship;
 g — fragment of a halfmoon pendant, inv. No. PMA/V/5382:2/4, Zakrzew, Skierniewice Voivodship;
 h — plaited finger ring, inv. No. PMA/V/607/7/2, Końskie, Kielce Voivodship;
 i — fragment of a plaited finger ring, inv. No. PMA/V/607:8, Końskie, Kielce Voivodship;
 j — fragment of a half-moon pendant, inv. No. PMA/V/5387:4, Maurzyce, Skierniewice Voivodship

Phot. by S. Biniewski

dla danego metalu warunków wzbudzenia, postaci wyjściowej próbki do analizy, kształtu elektrod pomocniczych itp. W następnym rozdziale niniejszego artykułu zaprezentowane zostaną metody analityczne opracowane i stosowane w CL IHKM dla oznaczenia składu chemicznego kilku rodzajów materiałów zabytkowych. Metody te poddano krytycznej ocenie specjalistów-spektroanalityków na konwersatoriach i konferencjach spektroanalitycznych organizowanych przez Sekcję Spektroskopii Atomowej Komisji Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk. Na przykład 96 Konwersatorium wspomnianej Sekcji odbyło się w Instytucie Historii Kultury Materialnej PAN w Warszawie w 1970 r. Zaprezentowano tam metody analityczne badania składu chemicznego stopów miedzi i ołowiu; na 102 Konwersatorium w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie w 1977 r. przedstawiono metodę oznaczania przedmiotów zabytkowych z żelaza; w 1976 r. na V Polskiej Konferencji Spektroanalitycznej przedłożono problemy analityczne zabytków srebrnych.



Ryc. 3. Przedmioty zabytkowe przeanalizowane ilościowo



a — paciör-wisior od zausznicy filigranowej, nr inw. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, woj. ostrołęckie; b — fragment paciorka z guzkami, nr inw. PMA/V/5383:1/10, Zakrzew, woj. skierniewickie; c — zausznica koszyczkowata, nr inw. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, woj. ostrołęckie; d — paciorek z granulacją, nr inw. PMA/V/607:9/1, Końskie, woj. skierniewickie; e — paciorek ażurowy, nr inw. PMA/V/5383:1/5, Zakrzew, woj. skierniewickie; f — kolczyk gwiaździsty, nr inw. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, woj. ostrołęckie; g — kolczyk typu świąteckiego, nr inw. PMA/V/5387:3/1, Maurzyce, woj. skierniewickie; h — kolczyk, nr inw. PMA/V/5382:1, Zakrzew, woj. skierniewickie; i — fragment kolczyka gwiaździstego, nr inw. PMA/V/5382:2/1, Zakrzew, woj. skierniewickie; j — fragment kolczyka (z filigranową poprzeczką), nr inw. PMA/V/5382:2/3, Zakrzew, woj. skierniewickie

Fot. S. Biniewski

Fig. 3. Historical objects analysed quantitatively

a — bead pendant from a filigree earring, inv. No. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, Ostrołęka Voivodship; b — fragment of a bead with bosses, inv. No. PMA/V/5383:1/10, Zakrzew, Skierniewice Voivodship; c — earring with basket-shaped beads, inv. No. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, Ostrołęka Voivodship; d — bead with granulation, inv. No. PMA/V/607:9/1, Końskie, Skierniewice Voivodship; e — open-work bead, inv. No. PMA/V/5383:1/5, Zakrzew, Skierniewice Voivodship; f — star-shaped earring, inv. No. PMA/V/5386, Brzozowo Nowe, Ostrołęka Voivodship; g — earring of Świątki type, inv. No. PMA/V/5387:3/1, Maurzyce, Skierniewice Voivodship; h — earring, inv. No. PMA/V/5382:1, Zakrzew, Skierniewice Voivodship; i — fragment of a star-shaped earring, inv. No. PMA/V/5382:2/1, Zakrzew, Skierniewice Voivodship; j — fragment of a filigree earring with a horizontal fillet, inv. No. PMA/V/5382:2/3, Zakrzew, Skierniewice Voivodship

Phot. by S. Biniewski

		
objętość skorodowana	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$
objętość całkowita		
procent srebra w nie-skorodowanej monecie	47	47
procent srebra w monecie skorodowanej	50	56

Ryc. 4. Wpływ korozji na zawartość procentową srebra w zabytkowych monetach srebrno-miedzianych

Wg J. Condamin, M. Picon 1972, ryc. 1

Fig. 4. Effect of corrosion on the percentage of silver content in silver-copper ancient coins

(After J. Condamin, M. Picon 1972, Fig. 1)

2.2. Opis metod analitycznych

2.2.1. Metody oznaczeń ilościowych

2.2.1.1. Przedmioty wykonane z miedzi i stopów miedzi

(L. Koziarowska 1977, s. 89-101)

Próbka zabytkowego materiału wielkości 10 mg preparowana jest chemicznie do postaci chlorków, dalej mieszana z grafitem, umieszczana w kraterku elektrody grafitowej i wzbudzana w łuku prądu zmiennego o natężeniu 12 A w czasie 30 sekund. Jako materiał porównawczy używane są wzorce proszkowe wykonane przez Instytut Badań Jądrowych w Warszawie i angielskie British Chemical Standards brąz nry 183

i 207. W podany wyżej sposób oznaczane są zawartości procentowe 17 pierwiastków. Dla określenia błędu analizy obliczono precyzję i dokładność oznaczeń (S_r) wg wzoru:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

S_r — względne odchylenie standardowe

S — odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru

x_i — wynik pojedynczego pomiaru

n — liczba pomiarów

\bar{x} — średnia arytmetyczna z n liczby pomiarów.

W tabeli 1 podano rezultaty obliczeń. Z najlepszą precyzją i dokładnością oznaczana jest cyna: $S_r = 0,045$; z najmniejszą — arsen: $S_r = 0,076$.

Tabela 1. Precyzja i dokładność oznaczeń metody stosowanej w CL IHKM obliczone dla wzorca angielskiego British Chemical Standards brąz nr 183

Pierwiastek	\bar{x} w %	Skład chemiczny wzorca w %	S_r
Arsen — As	0,148	0,14	0,076
Nikiel — Ni	0,511	0,51	0,055
Srebro — Ag	0,0098	0,01	0,075
Antymon — Sb	0,247	0,24	0,047
Cyna — Sn	5,02	5,01	0,045

Tabela 2. Precyzja i dokładność metody stosowanej w CL IHKM obliczone dla spreparowanych chemicznie wzorców srebra

Pierwiastek	Zakres oznaczanych stężeń w %	S_r
Miedź — Cu	0,993 — 90	0,05
Ołów — Pb	0,015 — 2,12	0,05
Bismut — Bi	0,0015 — 0,0226	0,07
Nikiel — Ni	0,001 — 0,072	0,08
Cyna — Sn	0,0063 — 0,33	0,08
Złoto — Au	0,013 — 0,056	0,07
Kobalt — Co	0,001 — 0,027	0,07
Arsen — As	0,006 — 0,46	0,08
Cynk — Zn	0,011 — 0,136	0,07
Antymon — Sb	0,02 — 0,27	0,08

2.2.1.2. Przedmioty wykonane ze srebra i stopów srebra (J. Gałązka, L. Koziorowska 1977, s. 103-113)

Próbka czystego metalu wielkości 10 mg preparowana jest chemicznie do postaci tlenków, następnie umieszczana w kraterku elektrody grafitowej i wzbudzana w łuku prądu zmiennego o natężeniu 10 A w cza-

sie 50 sekund. Ze względu na ubogie widmo srebra wprowadzono sztuczny wzorec wewnętrzny, a mianowicie german. Opisanym sposobem można oznaczyć zawartość procentową 13 pierwiastków. W tabeli 2 podano precyzję i dokładność powyższego sposobu analitycznego (S_r), obliczone według wzoru cytowanego wyżej.

2.2.1.3. Przedmioty wykonane z ołowiu (L. Koziarowska 1977 a, s. 115-122)

50 mg metalu ¹ formowane jest w pastylkę, którą umieszcza się w kraterku elektrody grafitowej i wzbudza w łuku prądu zmiennego o natężeniu 10 A w czasie 40 sekund. Jako materiał porównawczy służą zachodniemieckie wzorce, które umożliwiają oznaczenie zawartości procentowej 10 pierwiastków. Dokładność i precyzję prezentowanej wyżej metody (S_r) podajemy w tabeli 3.

Tabela 3. Dokładność i precyzja oznaczeń metody stosowanej w CL IHKM uzyskane dla wzorca ołowiu Bundesanstalt für Materialprüfung — Satz 4, nr 4

Pierwiastek	\bar{x} w %	Skład chemiczny wzorca w %	S_r
Antymon — Sb	0,0435	0,044	0,08
Arsen — As	0,0078	0,0080	0,08
Cyna — Sn	0,0077	0,0078	0,05
Bizmut — Bi	0,0214	0,0230	0,06
Miedź — Cu	0,0062	0,0063	0,04
Srebro — Ag	0,0068	0,0064	0,08
Cynk — Zn	0,004	0,004	0,05

Tabela 4. Dokładność i precyzja oznaczeń metody stosowanej w CL IHKM uzyskane dla wzorców stali węglowej Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach

Pierwiastek	\bar{x} w %	Skład chemiczny wzorca w %	S_r
Krzem — Si	0,064	0,065	0,05
Mangan — Mn	0,058	0,058	0,05
Nikiel — Ni	0,057	0,058	0,04
Chrom — Cr	0,072	0,073	0,08
Miedź — Cu	0,18	0,18	0,03
Aluminium — — Al	0,055	0,054	0,04

2.2.1.4. Przedmioty wykonane z żelaza (L. Koziarowska 1977 b, s. 567-570)

10 mg czystego metalu w postaci wiórków lub opiłków formowane jest wraz z grafitem w pastylkę, którą umieszcza się w kraterku elektrody grafitowej i wzbudza w łuku prądu zmiennego o natężeniu 10 A w czasie 120 sekund. Jako materiał porównawczy służą wzorce stali węglowej Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach, które pozwalają na określenie ilościowe 6 pierwiastków oraz wzorce produkcji CL umożliwiające jakościowe oznaczenie 16 pierwiastków. Precyzję i dokładność metody (S_r) podano w tabeli 4.

¹ Ze względu na duży ciężar właściwy ołowiu objętość próbki jest bardzo mała.

2.2.3. Metoda oznaczeń jakościowych

Przedmioty zabytkowe całkowicie zniszczone przez korozję lub składające się z wielu różnych, trudnych do precyzyjnego wyodrębnienia materiałów można badać tylko jakościowo. Dotyczy to m.in.: a) przedmiotów pokrytych drobnym ornamentem, w których należy określić, czy ornament jest wykonany z tego samego materiału co korpus; b) spoiwa łączącego części składowe przedmiotu; c) tygli i form odlewniczych. Poszukiwanie w tych ostatnich tzw. śladów produkcyjnych odbywa się poprzez analizowanie pozostałych w nich osadów i nacieków. W przypadku braku wyraźnych pozostałości badane są zewnętrzne i wewnętrzne powierzchnie tygli i form, do których w czasie procesu produkcyjnego mogły przeniknąć mikroilości przerabianego w nich materiału.

Dla podania możliwie dokładnej informacji o składzie chemicznym nawet szczątkowego przedmiotu określane są orientacyjne przedziały stężeń pierwiastków występujących w badanym materiale, z podkreśleniem pierwiastka podstawowego — stopowego. Przedziały te oznaczane są symbolami, np.: „++++” — składnik podstawowy; „+++” — zawartość bardzo duża, około 20-50 %; „++” — zawartość duża, około 10-20 %; „+” — zawartość bardzo znaczna, około 5-10 %; „xx” — zawartość znaczna, około 1-5 %; „x” — zawartość mała, około 0,1-1 %; „ślady” — zawartość śladowa, około 0,001 % (przykłady zastosowania powyższego sposobu określania stężeń podane są w tabeli 6).

Materiał do analizy jakościowej pobierany jest podobnie jak do oznaczeń ilościowych, po uprzednim usunięciu z powierzchni zanieczyszczeń, np. ziemi. Pobraną próbkę materiału umieszcza się w kraterku elektrody grafitowej i wzbudza w łuku prądu zmiennego o natężeniu 12 A do całkowitego wypalenia się próbki.

Ostatnio w CL IHKM przystąpiono do jakościowego oznaczania mikroelementów w bursztynie. Bursztyn, jako substancja głównie organiczna, wymaga stosowania specjalnych metod z nośnikami termochemicznymi i atmosferą ochronną włącznie (T. Babadağ 1963, s. 207-215; E. Schroll 1963, s. 198-212; B. Strzyżewska 1972, s. 227-238). Dzięki wprowadzeniu do próbki spektralnie czystego chlorku sodu jako nośnika oraz atmosfery gazowej argon-tlen osiągnięto znaczne podwyższenie wykrywalności metody. Umożliwiło to znalezienie różnic w składzie chemicznym próbek bursztynu, pochodzącego z różnych terenów geograficznych.

Metody opisane w podrozdziale 2.2. zastosowano m.in. do badania przedmiotów zabytkowych znalezionych w Czersku (ilościowe oznaczenie składu chemicznego stopów miedzi i analiza jakościowa różnorodnych tworzyw) oraz hermy św. Barbary (ilościowe określenie składu chemicz-

nego stopów srebra). Rezultaty tych badań podane zostaną niżej, w rozdziale 3, jako przykłady wykorzystania wyników analizy chemicznej w opracowaniach historycznych.

3. Przykłady przebadanego w Centralnym Laboratorium Instytutu Historii Kultury Materialnej PAN materiału zabytkowego, wyniki analityczne i ich wykorzystanie w opracowaniach historycznych

3.1. Przedmioty zabytkowe pochodzące z Czerska, woj. warszawskie (publikowane przez J. Rauhutową 1976, s. 95-98, 100-101, 278- 283)

3.1.1. Wprowadzenie

Dostarczone do przeanalizowania przedmioty zbadano częściowo metodą ilościową, głównie jednak jakościowo, ze względu m.in. na ich szczątkowy stan zachowania oraz daleko posuniętą korozję. Na podstawie badań ilościowych, których wyniki zamieszczone są w tabeli 5, stwierdzono, że: kabłączek skroniowy, nr inw. 750/62, wykonany został z brązu cynowo-cynkowego²; kabłączek skroniowy, nr inw. 129/64, i okucie pochewki miecza, nr inw. 227/63, zrobiono z brązu cynkowo-cynowego; fragment bransolety, nr inw. 752/62 — z brązu niskocynowego, fragment pierścionka zaś, nr inw. 214/63 — z brązu cynowego. Rezultaty badań jakościowych (tabela 6) wykazały, że: płytka metalu, nr inw. 811/62, kabłączek skroniowy, nr inw. 531/61, i zawieszka, nr inw. 602/62, wykonane zostały z brązu cynowego; drucik wewnętrzny kabłączka skroniowego, nr inw. 559/61, sporządzono z czystej miedzi; kabłączek skroniowy, nr inw. 102/64, pierścionek, nr inw. 113/64, sprzączkę, nr inw. 347/65, i okucie, nr inw. 251/65 — z brązu cynkowego, tzw. mosiądzu. Na podstawie analizy składu chemicznego tworzywa fragmentów tygli, nry inw. 542/62 i 380/63, oraz pozostałych w nich nacieków można stwierdzić związek tygli z produkcją stopów srebra; kabłączki skroniowe, nry inw. 317/61, 559/61, 253/62 i 128/64, oraz pierścionek, nr inw. 114/64, wykonane zostały ze srebra lub stopów srebra z miedzią lub ołowiem; żużel, nr inw. 384/65, związany był z metalurgią żelaza; żużle, nry inw. 401/63, 125/64, 368/62, 124/64 — z produkcją złotniczą; odważniki, nry inw. 381/61, 437/61 i 87/65, zrobiono z żelaza i pokryto warstwą brązu cynkowego, tzw. mosiądzem. Przedmioty żelazne pokryte cyną są to: kluczyk, nr inw. 366/61, i ostroga, nr inw. 692/62.

3.1.2. Opracowanie historyczne J. Rauhutowej

Jako przykład wykorzystania wyżej wymienionych wyników do formułowania wniosków historycznych posłużą nam następujące cytaty

² Określenia podane są wg dzisiejszej nomenklatury.

z pracy J. Rauhutowej: „Obróbką metali nieżelaznych zajmowali się w Cziersku miejscowi rzemieślnicy... Najstarsza pracownia złotnicza powstała między końcem XI a połową XII wieku... Na wiek XII, a zwłaszcza jego drugą połowę... przypada założenie i działalność innej pracowni złotniczej... Tu bowiem odsłonięto duży piec kamienny... Pod pierwszą i drugą warstwą kamieni zalegały cztery żuźle... Dwa z nich poddano spektrograficznej analizie jakościowej... Wykazała ona, że podstawowym składnikiem metalu w jednym przypadku był stop srebra (nr inw. 125/64), a w drugim miedź (nr inw. 124/64)... Z innych metali, którymi posługiwała się pracownia, wymienić należy ołów i cynę”. „Złoto... występuje tylko jako jeden ze składników w ilości od 0,1 do 10% w srebrnych kabłączkach skroniowych. Małe ilości tego metalu bądź tylko jego ślad zawierały także dwa tygły, w których topiono srebro (nr inw. 542/62, 380/63)”. „Cenniejszą biżuterię sporządzano ze srebra... Z reguły zawierają one dość dużo miedzi, od 10 do 50% ołowiu, od 1 do 10% cyny, cynku, a w mniejszych ilościach arsenu, antymonu i złota. Czyste srebro wykazała tylko jedna próbka kabłączka (nr inw. 128/64)... Częściej natomiast czerscy rzemieślnicy stosowali inne metale. Ze stopów miedzi, cyny i cynku wykonane są kabłączki skroniowe..., pierścionki, zawieszki..., sprzączki do pasa, okucia pochewek noży i inne przedmioty. Stopy gotowych przedmiotów mają skład zbliżony do dzisiejszych brązów cynowych, cynowo-cynkowych i mosiądzów... Asortyment wyrobów powlekanych cyną w Cziersku jest niewielki. Obejmuje on dwie sprzączki, ostrogę... i kluczyk... Cynę w dużym stosunkowo procencie zawie-

Tabela 5. Wyniki spektrograficznej analizy ilościowej składu chemicznego stopów

Lp.	Analizowany przedmiot	Lokalizacja		Nr inw. zabytku	Nr CL	Składniki				
		wars-twa	obiekt			Sn	Sb	As	Pb	Co
1	Kabłączek skroniowy	—	grób 221	750/62	1240	6,2	0,30	0,11	1,10	śl.
2	Kabłączek skroniowy	—	grób 349	129/64	1230	3,1	0,35	0,053	1,88	śl.
3	Fragment bransolety	—	grób 221	752/62	1234	2,1	0,23	0,115	0,54	—
4	Fragment pierścionka	—	grób 243	214/63	1233	5,7	0,37	0,16	1,45	0,003
5	Okucie pochewki miecza	—	grób 259	227/63	1232	7,2	0,17	0,082	1,42	śl.

Uwaga: symbol „—” oznacza, że nie stwierdzono obecności składnika w próbce.

rały natomiast wszystkie zawieszki poddane analizie spektrograficznej”. „Gotowych wyrobów z ołowiu w Czersku jest niewiele... Częściej natomiast metal ten występuje w połączeniu z cyną, srebrem i miedzią” (J. Rauhutowa 1976, s. 95-98, 100-101).

3.2. Czerwińska herma św. Barbary
(opublikowana przez T. Mroczo 1974, s. 1, 89, 102,
107-108, 110-114, ryc. 2, 19 a-b)

3.2. Czerwińska herma św. Barbary

Obserwacja zewnętrzna dostarczonej do zbadania składu chemicznego metalowej hermy św. Barbary ze Starogrodu, okolice Chełmna (ryc. 5), wykazała, że relikwiarz zbudowany jest z kilku składowych części. Dla zbadania ewentualnych różnic w składzie chemicznym pobrano próbki materiału z każdej części, a także ze spoiwa łączącego poszczególne fragmenty (ryc. 6). Wyniki analizy ilościowej podano w tabeli 7.

3.2.2. Opracowanie historyczne T. Mroczo

„Celem artykułu była próba przeprowadzenia dowodu, że znajdująca się w Czerwińsku herma św. Barbary jest identyczna ze sztandarową relikwią państwa krzyżackiego, przechowywaną ongiś w Starogrodzie i uznaną za zaginioną od XVI w.” „Przeprowadzona przez Centralne Laboratorium Instytutu Historii Kultury Materialnej Polskiej Akademii

miedzi, z których zostały wykonane przedmioty zabytkowe znalezione w Czersku

(zawartość w %)												Suma oznaczonych składników w %	Cu i reszta w %
Bi	Ag	Au	Ni	Fe	Mn	Cr	Zn	Al	Cd	Be	Te		
—	0,24	—	0,044	0,20	śl.	0,0072	5,2	śl.	—	—	—	13,40	86,60
śl.	0,18	—	0,043	1,22	śl.	0,074	ok. 9,5	śl.	—	—	—	ok. 17	ok. 83
śl.	0,23	—	0,047	0,165	śl.	—	0,56	śl.	—	—	—	3,99	96,01
0,016	0,125	—	0,081	0,18	śl.	0,0085	—	śl.	—	—	—	8,10	91,90
śl.	0,11	—	0,039	0,50	śl.	0,024	ok. 15	śl.	—	—	—	ok. 25	ok. 75

Tabela 6. Wyniki spektrograficznej analizy jakościowej składu chemicznego materiału przedmiotów zabytkowych znalezionych w Cztersku

Lp.*	Analizowany przedmiot	Lokalizacja		Nr inw. zabytku	Nr CL	Składniki
		warstwa	obiekt			
1	2	3	4	5	6	7
1	Płytk metalu	IVc	jama 6	811/62	1243	Cu + + + +, Sn +, Pb +, Fe xx, Ag x, As x
2	Płytk metalu	IVb ₁	—	360/63	2802	Pb + + + +, Sn xx, Cu x
3	Płytk metalu	IVb	—	320/66	2800	Sn + + + +, Pb +, Cu +, Ag xx, As xx, Sb xx
4	Fragment tygla. Osad z powierzchni wklęsłej	IVc	—	542/62	1257	Ag + + + +, Cu + +, Sn x, Pb x, Au x
5	Tygiel	IVc	—	490/63	2815	Fe + +, ślady Cu, ślady Pb, ślady Sn
6	Fragment tygla. Osad z wnętrza tygla	IVb ₁	—	323a/63	1256	Cu + + + +, Ag x, Pb x
7	Fragment tygla. Osad z powierzchni wklęsłej	IVb ₁	—	380/63	1244	Ag + + + +, Cu +, Pb +, Sn +, Fe x, Sb +, As x, ślady Au
8	Forma odlewnicza. Kropla metalu	IVb ₁	—	326/63	2813B	Sn + + + +, Pb + + + +, Ag xx
9	Forma odlewnicza	IVb	—	461/61	1262	Fe x, Cu x
10	Forma odlewnicza	IVb	—	557/61	1259	ślady Cu
11	Kabłączek skroniowy	—	grób 15	317/61	1241	Ag + + + +, Cu + + + +, Pb +, Sn x, Zn x, ślady Sb
12	Kabłączek skroniowy	—	grób 60	531/61	2812	Cu + + + +, Sn +
13	Kabłączek skroniowy: drucik wewnętrzny	—	grób 70	559/61	2822A	Cu + + + +
14	Kabłączek skroniowy: powłoka zewnętrzna	—	grób 70	559/61	2822B	Ag + + + +, Cu + +
15	Kabłączek skroniowy	—	grób 70	253/62	2805	Ag + + + +, Pb + +, Au xx, Sb x, As x
16	Kabłączek skroniowy	—	grób 110	351/62	2806	Sn + + + +, Pb + +, Cu +
17	Kabłączek skroniowy	—	grób 34	128/64	1237	Ag + + + +
18	Kabłączek skroniowy	IVb	—	102/64	2810	Cu + + + +, Zn + +, Sn + +, Pb xx, Sb x
19	Pierścionek	—	grób 326	114/64	2805	Ag + + + +, Pb + +, Au xx, Sb xx, As x

20	Pierścionek	—	grób 337	1113/64	2817	Cu + + + + +, Zn + + +, Sn + + +
21	Odwadznik. Materiał powłoki zewnętrznej	IVc	—	381/61	3295 ₁	Cu + + + + +, Zn +, Sn xx, Ag x, As x, Pb x, Fe x
22	Odwadznik. Materiał wnętrza odważnika	IVc	—	381/61	3295 ₂	Fe + + + + +
23	Odwadznik. Materiał powłoki zewnętrznej	IVb	budynek 2	437/61	3293 _A	Cu + + + + +, Zn +, Sn xx, Ag x, As x, Pb x, Fe x
24	Odwadznik. Materiał wnętrza odważnika	IVb	budynek 2	437/61	3292 _B	Fe + + + + +
25	Odwadznik. Materiał powłoki zewnętrznej	—	grób 393	87/65	3292 _A	Cu + + + + +, Zn +, Sn xx, Ag x, As x, Pb x, Fe x
26	Odwadznik. Materiał wnętrza odważnika	—	grób 393	87/65	3292 _B	Fe + + + + +
27	Zawieszka	—	grób 32	396/61	2827	Sn + + + + +, Cu + +, Ag xx, Pb xx
28	Zawieszka	—	grób 168	602/62	1231	Cu + + + + +, Sn + + +, Pb xx, Fe xx, Sb x, Ag x
29	Sprzączka	—	grób 479	289/65	2824	Sn + + + + +, Cu + +
30	Sprzączka	IVb	—	347/65	2820	Cu + + + + +, Zn + + + +
31	Kluczyk. Materiał powierzchni zewnętrznej	IVb	—	366/61	3976 _A	Sn + + + + +
32	Kluczyk. Materiał wnętrza kluczyka	IVb	—	366/61	3976 _B	Fe + + + + +
33	Ostroga. Materiał powierzchni zewnętrznej	IVb	—	692/62	3975 _A	Sn + + + + +
34	Ostroga. Materiał wnętrza ostrogi	IVb	—	692/62	3975 _B	Fe + + + + +
35	Okucia	—	grób 472	251/65	2823	Cu + + + + +, Zn + + + +
36	Żużel	IVc	—	384/65	2814	Fe + + + + +
37	Żużel	IVb ₁	palenisko 4	401/63	2801	ślady Cu, ślady Sn, ślady Pb, ślady Sb
38	Żużel	IVb ₁	palenisko 4	125/64	1252	Ag x, Cu x,
39	Żużel	IVb	—	368/62	1245	ślady Cu, ślady Ag
40	Żużel	IVb	palenisko 4	124/64	1248	Cu x

* Lp. w niniejszej tabeli nie zgadza się z Lp. w pracy J. Rauhutowej 1978, s. 278-281, gdyż cytowana tu jest tylko część zabytków publikowanych przez tę Autorkę. Postępując się danymi z rubryki 5 i 6 można zidentyfikować materiały publikowane w niniejszym artykule i w wymienionej pracy J. Rauhutowej.

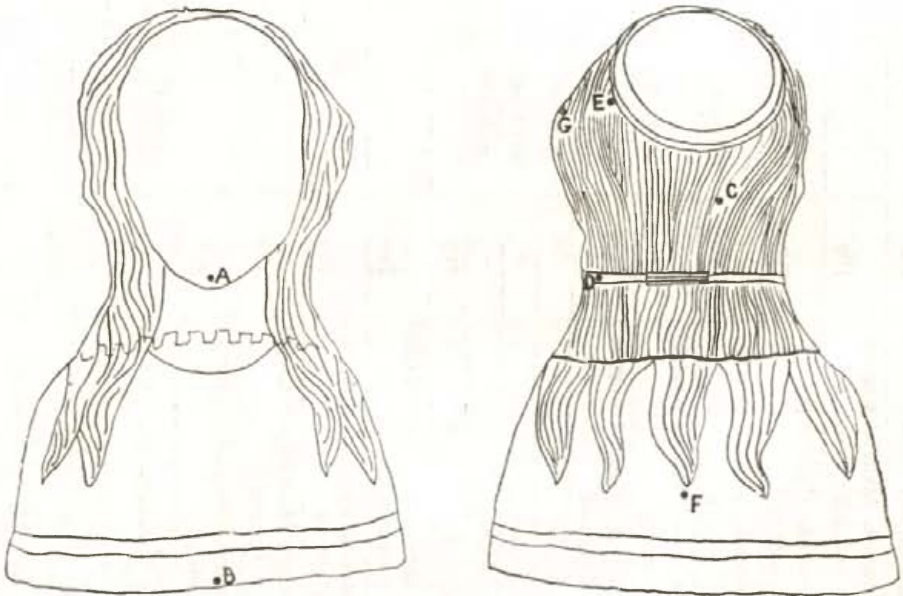


Ryc. 5. Herma św. Barbary ze Starogrodu, woj. toruńskie. Muzeum Parafialne w Czerwińsku

(Wg T. Mroczko 1974, ryc. 2)

Fig. 5. Herma of St. Barbara from Starogród, Toruń Viovodship, Parochial Museum in Czerwińsk

(After T. Mroczko 1974, Fig. 2)



Ryc. 6. Miejsca pobrania prób do analizy stopów srebra

(Wg T. Mroczko 1974, ryc. 19a-b)

Fig. 6. Places from which the samples were taken for an analysis of silver alloys

(After T. Mroczko 1974, Figs. 19a-b)

Nauk analiza stopu srebra zawartego w hermie... potwierdza wnioski natury formalno-stylistycznej co do braku jednolitości popiersia. Procentowa zawartość stopu, z którego została wykonana twarz Barbary... znajduje najbliższy odpowiednik w składzie stopu, z którego wykonano plecy hermy... Oba stopy charakteryzuje zbliżona zawartość miedzi (12% i 14%) oraz srebra (86,02% i 84,15%). W obu stopach jest również wysoce zbliżona nikła zawartość innych pierwiastków. Zbliżone parametry stopów potwierdzają zatem wnioski formalno-stylistyczny o wykonaniu w tym samym czasie twarzy i pleców popiersia. Przód popiersia... cechuje jednak inna zawartość procentowa stopu (27,0% miedzi i 71,79% srebra), choć nie ulega kwestii, że część ta wykonana została jednocześnie z plecami i twarzą Barbary, o czym świadczą analiza formalno-stylistyczna i technologiczna hermy. Zbliżony skład stopu... posiada tylna część głowy świętej... Stop, z którego wykonano nakładkę kaptura, posiada skład procentowy zbliżony do stopu tylnej części głowy. Można zatem wysunąć hipotezę, że zbliżony skład procentowy stopu piersi i tyłu głowy wynika z faktu, iż pierś wykonana została z przetopionego ponownie fragmentu poprzedniego relikwiarza, którego pozostałością jest tył hermy... Podobne przypuszczenia nasuwa również skład stopu nakładki wizjera... a mianowicie, że nakładka ta również wykonana została z fragmentu srebrnej blachy, wyciętej z kaptura... Ponieważ przednia część popiersia jest niezaprzeczalnie gotycka i technologicznie jednolita z tylną częścią popiersia, zatem logiczna interpretacja wyników analizy stopów może doprowadzić jedynie do wysuniętej wyżej hipotezy, iż przednia część popiersia powstała z przetopionego fragmentu starego relikwiarza i podobny proceder zastosowano przy wykonaniu nakładki wizjera”.

„... Po upadku państwa krzyżackiego srebrna głowa Barbary, uchodząca za zaginioną od XVI w., znalazła, jak się okazuje, schronienie na Mazowszu, w murach klasztornej kościoła kanoników regularnych w Czerwińsku nad Wisłą” (T. Mroczo 1974, s. 1, 89, 102, 107-108, 110-113).

Zakończenie

Ostatecznym celem wszystkich starań chemika-analityka jest otrzymanie wyniku analizy, który byłby najbliższy prawdziwemu. Na rezultat tych starań ma niezaprzeczalny wpływ wspomniana już współpraca: archeolog, historyk z jednej strony i chemik-analytyk z drugiej. Poznanie potrzeb i realnych możliwości badawczych obydwu stron, wymiana spostrzeżeń, wzajemne wyjaśnianie wątpliwości czynią pracę analityka bardziej doskonałą i przydatną do potrzeb studiów historycznych. Wieloletnie doświadczenie wskazuje na konieczność potraktowania analityka nie tylko jako wykonawcy analiz, ale także jako czynnego partnera w rozwiązywaniu zawiłych zagadek przeszłości.

Tabela 7. Wyniki spektrograficznej analizy ilościowej składu chemicznego stopów srebra w relikwiarzu św. Barbary

Lp.	Nr CL	Analizowany element	Składniki (zawartość w %)														Suma oznaczonych składników w %	Ag i reszta w %
			Cu	Sn	Pb	Sb	As	Bi	Au	Fe	Ni	Co	Zn	Mn	Tl			
1	3994 A	twarz	12,00	0,42	1,12	0,058	0,088	0,013	0,22	0,009	0,005	0,002	0,05	śl.	—	—	13,98	96,02
2	3994 B	piers	27,00	0,03	0,80	0,032	0,088	0,012	0,14	0,052	0,008	0,0027	0,045	—	—	—	28,21	71,79
3	3994 C	tył głowy	25,00	2,10	1,70	0,12	0,080	0,0125	0,10	0,025	0,0015	0,0033	0,025	śl.	—	—	29,17	70,83
4	3994 D	nakładka kaptura	23,00	2,00	1,30	0,012	0,080	0,0115	0,019	0,0082	0,002	0,0025	0,32	śl.	—	—	26,76	73,24
5	3994 E	nakładka wizjera	21,00	ok. 3,5	1,70	0,010	0,040	0,012	0,017	0,0082	0,0016	0,0023	śl.	śl.	—	—	26,29	73,71
6	3994 F	plecy	14,00	0,40	1,00	0,052	0,078	0,0155	0,22	0,007	0,0015	0,002	0,078	śl.	—	—	15,85	84,15
7	3994 G	lut	śl.	ok. 15,0	ok. 5,0	0,0185	0,030	0,011	0,0125	0,0058	0,0014	0,001	śl.	śl.	—	—	ok. 20	ok. 80

Uwaga: symbol „—” oznacza, że nie stwierdzono obecności składnika w próbce.

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

Wykaz skrótów

AAC — „Acta Archaeologica Carpathica”, Kraków
APolona — „Archeologia Polona”, Wrocław—Warszawa—Kraków—Gdańsk

Literatura

- Babadag T.
1963 *Zur spektroskopischen Bestimmung schweranregbarer fluchtiger Elements*, „Zeitschrift für Analytische Chemie”, t. 32B, s. 207-215.
- Chwastowska J., Skorko-Trybułowa Z.
1963 *Analiza chemiczna stopów srebra*, AAC, t. 5, zes. 1-2, s. 215-218.
- Condamin J., Picon M.
1972 *Changes Suffered by Coin in the Course of Time and the Influence of these on the Results of Different Methods of Analysis*, [w:] *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage*, London, s. 49-66.
- Cope L. H.
1973 *The Metallurgical Examination of a Debased Silver Coin of Maximinus Daza Issued by Constantine I*, „Archaeometry”, t. 15, s. 221-228.
- Dziekoński T.
1962 *Metalurgia miedzi w osadzie kultury ceramiki wstęgowej malowanej w Złotej, pow. Sandomierz, oraz próba ustalenia pochodzenia przerabianego tam surowca*, „Studia z Dziejów Górnictwa i Hutnictwa”, t. 7, s. 7-125.
- Gałązka J.
1963 *Ustalanie składu chemicznego próbek wzorcowych i analiza spektrograficzna stopów srebra*, AAC, t. 5, zes. 1-2, s. 191-214.
- Gałązka J., Kozirowska L.
1977 *Verfahren und manche Probleme der spektrographischen Analyse von antikitätischen Münzen aus Silberlegierungen*, APolona, t. 17, s. 103-113.
- Kozirowska L.
1977 *Die spektrographische quantitative Analyse von Antiquitäten aus Kupfer und Kupferlegierungen*, APolona, t. 17, s. 89-101.
1977a *Die spektrographische quantitative Analyse von Antiquitätengegenständen aus Blei*, APolona, t. 17, s. 115-122.
1977b *Oznaczanie składu chemicznego przedmiotów zabytkowych z żelaza metodą spektrograficzną*, „Chemia Analityczna”, t. 22, s. 567-570.
- Kucharzewski B.
1963 *Spektrograficzne badanie wzorców stopów srebrno-miedzianych*, AAC, t. 5, zes. 1-2, s. 219-223.
- Mroczo T.
1974 *Czerwińska herma św. Barbary*, *Studia Źródłoznawcze. Commentationes*, t. 19, s. 1, 89, 102, 107-108, 110-114.
- Rauhutowa J.
1976 *Czeresk we wczesnym średniowieczu od VII do XII wieku*, Wrocław—Warszawa—Kraków—Gdańsk, s. 95-98, 100-101, 278-283.
- Schroll E.
1963 *Über die Anwendung thermochemischer Reaktionen in der emissions-*

*spektrographischen Spurenanalyse und ihre Bedeutung für den Carriere-
fect*, „Zeitschrift für Analytische Chemie”, t. 40, s. 198-212.

Strzyżewska B.

1972 *The Action of Spectral Carriers in the Method of Scribner and Mulin —
IV, The Application of Carriers in Spectral Analysis*, „Spectrochimica
Acta”, t. 27B, s. 227-238.

LONGINA KOZIOROWSKA

CHEMICAL ANALYSIS OF HISTORICAL OBJECTS AND SOME EXAMPLES OF ITS USEFULNESS IN HISTORICAL ELABORATIONS

Summary

Historical objects being untypical from the point of view of modern technology and as such unique, require a special treatment by an analytical chemists in the examination of their chemical composition. A limited quantity of the analysed material, often complication chemical composition as well as the fact that these objects are sometimes badly preserved make a chemist apply the specially elaborated analytical methods which do not noticeably damage the examined object and which, at the same time, are very sensitive and precise. All this also requires an application of various standards, often elaborated especially for historical research. The paper discusses some analytical problems following from the examination of ancient objects (Fig. 4) and the ways in which they have been solved in the work of the Central Laboratory of the Institute of the History of Material Culture of the Polish Academy of Sciences in Warsaw. The author has briefly described the analytical methods of quantitative determination of the chemical composition of historical objects made of copper and copper alloys, silver and silver alloys (Figs 2 and 3), of lead and iron as well as methods of qualitative determination of production traces in crucibles and casting moulds (Fig. 1). (For a more detailed information on these analytical methods see: J. Gałązka, L. Koziorowska 1977, pp. 103-113; L. Koziorowska 1977, pp. 89-101; L. Koziorowska 1977a, pp. 115-122; L. Koziorowska 1977b, pp. 567-570).

The usefulness of the results of chemical analysis in historical elaborations has been demonstrated with the examples of the examined historical material from Czersk, Warsaw Voivodship, and St. Barbara's reliquary from Starogród, Toruń Voivodship (Figs 5 and 6). In conclusion, the author emphasizes that a close collaboration of an archaeologist with a historian and an analytical chemist is necessary.

Translated by Izabella Rodzik

Adres autorki:

Inż. Longina Koziorowska
Centralne Laboratorium
Instytutu Historii Kultury Materialnej PAN
ul. Długa 24, 00-238 Warszawa