

Marcin Biborski*, Mateusz Biborski**

Wyniki badań składu chemicznego zabytków ze stopu miedzi, Okonek, pow. złotowski, woj. wielkopolskie

Abstract

Biborski M., Biborski M. 2017. Results of the research on chemical composition of artefacts made from copper alloys from Okonek, Złotów District, Wielkopolskie Voivodeship. *Raport 12, 83-87*

An assemblage of 12 artefacts from a Bronze Age hoard was found in the Forest District of Okonek, Złotów District, Wielkopolskie Voivodeship and was subject to non-destructive testing of chemical composition. The conducted analyses show that the content of particular elements in the examined artefacts, especially copper and tin, as well as the content of additional ingredients of alloys that have an effect on their quality (lead, antimony and arsenic), is strongly varied. Based on the observed differences in the composition of bronze alloys from which particular artefacts are made, one can conclude that not all of them were produced in the same artisan workshop.

Keywords: Bronze Age hoard, chemical analysis of artefacts, XRF, Okonek

Zabytki pochodzące ze skarbu z epoki brązu (12 obiektów), znalezione na terenie nadleśnictwa Okonek w pow. złotowskim w woj. wielkopolskim, poddano nieniszczącym badaniom składu chemicznego. Wśród nich znalazła się zapinka typu Spindlersfeld z oderwaną szpilą (nr 1) nr inw. MZ-495/A/1, zapinka płytowa o gładkich tarczach tzw. Plattenfibel (nr 2) nr inw. MZ-495/A/2, pięć gładkich, niezdobionych tarczek Phalere (nr 3-7) nr inw. MZ-495/A/3-7, dwie ozdoby z drutu spiralnie zwiniętego (nr 8-9) nr inw. MZ-495/A/10,11 oraz trzy zapinki/sprzączki płytowe tzw. Mantelschliessen (nr 10-12) nr inw. MZ-495/A/8,9,12. Wszystkie wymienione zabytki poddane zostały nieniszczącej analizie składu chemicznego w spektrometrze rentgenowskim typu Spectro-MIDEX, fluorescencyjnym z dyspersją energii i spolaryzowanym promieniowaniem wzbudzającym o wysokim limicie detekcji i czułości na poziomie ppm. Uzyskane wyniki zostały opracowane w programie analitycznym TURBO QUANT z pakietu SPECTRO i przedstawione w formie zestawienia procentowego udziału poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach (Tabela 1).

Należy wspomnieć, że analizy wszystkich obiektów zostały poprzedzone odpowiednim przygotowaniem ich powierzchni. W przeznaczonych do badań miejscach zostały one przepolerowane mikro tarczką diamentową w celu zdjęcia warstwy patyny, tak aby wynik był analizą metalu, a nie składu chemicznego patyny. Następnie obiekty zostały umieszczone w specjalnie dobranych uchwytach umożliwiającym ustawienie ich pod odpowiednim kolimatorem spektrometru. W przypadku zabytków składających się z kilku części jak np. zapinki typu Spindlersfeld (obiekt nr 1) oraz zapinki płytowej o gładkich tarczach tzw. Plattenfibel (nr 2) analizy były multiplikowane i dodatkowo oznaczane dużą literą alfabetu. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano wyniki ilościowej i jakościowej analizy składu chemicznego w/w obiektów. Wszystkie analizy zostały przeprowadzone w Laboratorium Archeometalurgii i Konserwacji Zabytków Instytutu Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Zapinka (obiekt nr 1), nr inw. MZ-495/A/1

Zapinka typu Spindlersfeld (obiekt nr 1) składa się

* Instytut Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, e-mail: biborski@interia.pl

** Instytut Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, e-mail: mateusz.biborski@uj.edu.pl

	Cu	Sn	Pb	Sb	As	Ag	Ni	Fe	Co	Ti
Obiekt 1A	89,17	3,64	3,35	0,65	0,59	0,20	0,10	-	-	-
Obiekt 1B	88,33	5,43	4,06	0,90	0,55	0,23	0,10	-	-	-
Obiekt 1C	91,21	3,25	1,27	0,70	0,78	0,26	0,18	0,17	-	-
Obiekt 1D	88,25	7,02	0,98	0,68	0,41	0,23	0,12	0,13	-	-
Obiekt 1E	91,39	5,11	1,18	0,94	0,55	0,42	0,19	-	-	-
Obiekt 2A	82,39	9,21	2,52	2,53	2,05	0,70	0,17	-	-	-
Obiekt 2B	76,41	12,17	2,59	2,77	3,35	1,27	0,10	0,84	-	0,13
Obiekt 3	90,56	5,11	1,00	0,58	0,23	0,17	0,13	-	-	-
Obiekt 4	85,42	8,67	1,53	2,05	0,96	0,54	0,34	-	-	-
Obiekt 5	78,82	14,10	2,88	0,35	2,45	0,11	0,18	0,20	0,40	-
Obiekt 6	90,00	5,75	0,80	0,68	0,26	0,19	0,13	-	-	-
Obiekt 7	84,27	9,00	1,92	2,11	1,21	0,60	0,33	0,10	-	-
Obiekt 8	88,35	5,10	1,75	1,14	0,72	0,43	0,17	0,12	-	-
Obiekt 9	87,28	6,08	2,10	1,02	0,70	0,45	0,10	-	-	-
Obiekt 10	89,92	5,02	1,33	1,28	0,66	0,36	0,21	-	-	-
Obiekt 11	88,31	5,59	1,28	1,33	0,69	0,39	0,21	-	-	-
Obiekt 12	88,29	5,70	1,67	1,12	0,46	0,33	0,24	-	-	-

Tabela 1. Wyniki składu chemicznego metodą XRF

Table 1. Results of chemical composition tests carried out using the XRF method

z kilku elementów, w tym ze szpili, dużej tarczki z guzkami i rytym ornamentem oraz z dwoma zamocowanymi po jej obu końcach spiralnymi skrętami, wykonanymi z płaskiego drutu (Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:1 A-E). Przeprowadzone badania wykazały, że poszczególne części omawianej zapinki wykonano z różnych stopów brązu cynowo-ołowiowego (Cu-Sn-Pb), z dodatkiem antymonu (od 0,65% do 0,94%) i arsenu (od 0,41% do 0,78%). W zdobionej tarczce, stanowiącej zasadniczą część zapinki, obok miedzi (88,25%) i dodatku ołowiu (0,98%) obserwuje się więcej cyny (7,02%) niż w pozostałych elementach zapinki. Wydaje się, że być może w ten sposób świadomie zwiększono twardość, a tym samym sztywność tej części zabytku. Bardzo podobną i najwyższą zawartość miedzi ze wszystkich badanych obiektów posiadają spiralne tarczki 1C i 1E (91,21% i 91,39%). Obserwujemy też podobny, stosunkowo niewielki dodatek ołowiu (1,27% i 1,18%) przy pewnej różnicy w ilości cyny (3,25% i 5,11%). Także długa szpila ma podobną zawartość miedzi w dwóch różnych (1A i 1B) badanych miejscach (89,17% i 88,33%), jednak odmiennie kształtuje się w nich udział cyny (wynoszący odpowiednio 3,64% i 5,43%) przy znacznym udziale ołowiu (3,35% i 4,06%). Pozostałe pierwiastki, występujące w niewielkich ilościach w stopie badanej zapinki jak arsen (Ar), srebro (Ag), nikiel (Ni), a także żelazo (Fe), mogą towarzyszyć rudom metali użytym do sporządzenia stopu zabytku. Możemy przypuszczać, że znaczny udział procentowy ołowiu jako dodatku stopowego był

intencjonalny, bowiem ułatwiał on i poprawiał lejność metalu, a także obniżał temperaturę stopu.

Zapinka (obiekt nr 2), nr inw. MZ-495/A/2

Zapinka płytowa, odmiana o gładkich tarczках „Plattensfibel” (obiekt nr 2), pod względem konstrukcyjnym wykazuje pewne podobieństwo do zapinki typu Spindlersfeld (Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:2 A-B). Wykonano ją z brązu cynowo-ołowiowego (Cu-Sn-Pb-[Sb-As]) i tak jak w zabytku nr 1 ze znacznym dodatkiem antymonu (odpowiednio w próbce 2A 2,53% i próbce 2B 2,77%), arsenu (w próbce 2A 2,05% i próbce 2B 3,35%) oraz srebra (Ag), niklu (Ni). Analizie poddano obie płytki, które – jak należy sądzić – zostały wykonane ze stopów o zróżnicowanym składzie chemicznym. Jest to widoczne przede wszystkim w zawartości miedzi (próbka 2A 82,39% i 76,41% w próbce 2B) oraz cyny (próbka 2A 9,21% i aż 12,17% w próbce 2B). Ponadto tylko w próbce 2B stwierdzono obecność żelaza (0,84%) i tytanu (0,13%). Na uwagę zasługuje relatywnie wysoka zawartość antymonu i arsenu (najwyższa wśród badanych obiektów), które to pierwiastki wchodziły zapewne w skład domieszek rud ołowiu, ale tym samym były też składnikami utwardzającymi stop podobnie jak cyna. Wydaje się, że znacznie zwiększona ilość cyny w stopie, a także większy niż w pozostałych zabytkach udział srebra (próbka 2A 0,70% i 1,27% w próbce 2B) rozjaśniał metal, zbliżając go tym samym do koloru złota.

Obiekt 1, nr inw. MZ-495/A/1	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 2, nr inw. MZ-495/A/2	Cu	Sn	Pb	Sb	As
Obiekt 3, nr inw. MZ-495/A/3	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 4, nr inw. MZ-495/A/4	Cu	Sn	Pb	Sb	
Obiekt 5, nr inw. MZ-495/A/5	Cu	Sn	Pb	-	As
Obiekt 6, nr inw. MZ-495/A/6	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 7, nr inw. MZ-495/A/7	Cu	Sn	Pb	Sb	-
Obiekt 8, nr inw. MZ-495/A/11	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 9, nr inw. MZ-495/A/10	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 10, nr inw. MZ-495/A/8	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 11, nr inw. MZ-495/A/12	Cu	Sn	Pb	-	-
Obiekt 12, nr inw. MZ-495/A/9	Cu	Sn	Pb	-	-

Tabela 2. Typy stopów występujące w poszczególnych zabytkach

Table 1. Types of alloys found in particular artefacts

Niezdobione tarczki „Phalere”

Do badań przeznaczono także pięć phaler, różniących się między sobą jedynie wielkością średnicy. Jak wykazała analiza, zbliżone są do siebie pod względem materiałowym dwie pary zabytków (obiekty nr 3 i 6 oraz 4 i 7; (Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:3,4,6,7). Natomiast tarczka nr 5 (Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:5) zdecydowanie wyróżnia się pod względem składu chemicznego od pozostałych tarczek, a także wszystkich badanych zabytków ze stanowiska w Okonku.

Obiekt nr 5, nr inw. MZ-495/A/5

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że tarczka wykonana została ze stopu brązu cynowo-ołowiowego (Cu-Sn-Pb-[As]) ze znaczną domieszką arsenu (2,45%), przy równoczesnym, najniższym udziale antymonu (0,35%). Zwraca także uwagę najniższy udział miedzi (78,82%), przy maksimum występowaniu cyny (14,10%), oraz niespotykany jak w pozostałych zabytkach udział kobaltu (0,40%). Wszystkie te cechy wskazują, że pomimo znacznego podobieństwa do pozostałych tarczek ta niewątpliwie została wykonana w innym warsztacie.

Obiekt nr 3 i 6, nr inw. MZ-495/A/3 i MZ-495/A/6

Obie phalery pod względem składu chemicznego pierwiastków mają bardzo zbliżony do siebie stop brązu cynowo-ołowiowy (Cu-Sn-Pb). Dotyczy to zarówno miedzi (90,56% obiekt nr 3 i 90,00% obiekt nr 6), cyny (5,11% obiekt nr 3 i 5,75% obiekt nr 6), jak i ołowiu (1,0% obiekt nr 3 i 0,80% obiekt nr 6). Należy zatem przyjąć, że oba zabytki wyszły spod ręki tego samego wytwórcy. Potwierdzają to dodatkowo pozostałe dodatki stopowe w obu zabytkach, których ilość również jest do siebie bardzo zbliżona, jak np. antymon (0,58% obiekt nr 3

i 0,68% obiekt nr 6), arsen (0,23% obiekt nr 3 i 0,26% obiekt nr 6), a w przypadku niklu (0,13% obiekt nr 3 i 0,13% obiekt nr 6) dane są identyczne (Tabela 1).

Obiekt nr 4 i 7, nr inw. MZ-495/A/4 i MZ-495/A/7

Phalery oznaczone jako obiekty nr 4 i 7 tworzą drugą parę tego rodzaju zabytków, zbliżonych do siebie pod względem stopu i wykonanych z brązu cynowo-ołowiowego (Cu-Sn-Pb-[Sb]), o podstawowym składzie zawierającym miedź w ilości 85,42% (obiekt nr 4) i 84,27% (obiekt nr 7), cyny 8,67% (obiekt nr 4) i 9,0% (obiekt nr 7) oraz ołowiu 1,53% (obiekt nr 4) i 1,92% (obiekt nr 7). Do tego dochodzi, podobnie jak w obiekcie 2, podwyższona zawartość antymonu, wynosząca odpowiednio 2,05% (obiekt nr 4) i 2,11% (obiekt nr 7). Prawie identyczna jest zawartość niklu wynosząca 0,34% (obiekt nr 4) i 0,33% (obiekt nr 7). Zatem także i tę parę wykonano zapewne tą samą ręką, z tego samego materiału i w tym samym warsztacie.

Zawieszki z drutu spiralnie zwiniętego (obiekt nr 8 i 9), nr inw. MZ-495/A/11 i MZ-495/A/10.

Jak wykazały przeprowadzone analizy dwóch ozdób wykonanych z brązowego drutu spiralnie zwiniętego, obie, podobnie jak wyżej omówione zabytki, także wykazały bardzo zbliżony do siebie stop brązu cynowo-ołowiowego (Cu-Sn-Pb). Dotyczy to zarówno miedzi (88,35% obiekt nr 8 i 87,28% obiekt nr 9), cyny (5,10% obiekt nr 8 i 6,08% obiekt nr 9) oraz ołowiu (1,75% obiekt nr 8 i 2,10% obiekt nr 9). Także pozostałe pierwiastki jak antymon (odpowiednio 1,14% i 1,02%), arsen (odpowiednio 0,72% i 0,70%), srebro (odpowiednio 0,43% i 0,45%) oraz nikiel (odpowiednio 0,17% i 0,10%) nie pozostawiają wątpliwości co do przypuszczeń, iż pochodzą z tego samego warsztatu, w którym wykonano obie ozdoby.

Zapinki płytkowe, tzw. „Mantelschliessen” (obiekt nr 10, 11, 12), nr inw. MZ-495/A/8, MZ-495/A/12 i MZ-495/A/9

Przeznaczone do badań trzy „zapinki” (sprzączki, klamry do odzieży) mają zachowane tylko płytki, w tym dwie mniejsze i jedna większa, ale wszystkie zdobione guzkami i ornamentyką rytą oraz są wykonane w tej samej stylistyce. Podobnie jak niektóre wyżej omówione zabytki, także i one wykazują bardzo zbliżony do siebie pod względem materiałowym, cynowo-ołowiowy stop brązu (Cu-Sn-Pb). Udział podstawowych pierwiastków wynosi odpowiednio: miedzi 89,82% (obiekt nr 10, Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:10), 88,31% (obiekt nr 11, Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:11), 88,29 (obiekt nr 12, Trzop-Szczypiorska 2017, ryc. 3:12), następnie cyny 5,02% (obiekt nr 10), 5,59% (obiekt nr 11), 5,70% (obiekt nr 12) oraz ołowiu 1,33% (obiekt nr 10), 1,28% (obiekt nr 11) i 1,67% (obiekt nr 12). Pozostałe pierwiastki obserwowane w stopie, jak antymon (odpowiednio 1,28%, 1,33% i 1,12%), arsen (odpowiednio 0,66%, 0,69% i 0,46%), srebro (odpowiednio 0,36%, 0,39% i 0,33%) oraz nikiel (odpowiednio 0,21%, 21% i 0,24%), także przemawiają za jednym wspólnym warsztatem, w którym zostały wykonane.

■ KONKLUZJA

Z przeprowadzonych badań wynika, że zawartość poszczególnych pierwiastków w badanych zabytkach, przede wszystkim takich jak miedź i cyna, a także dodatków wchodzących w skład stopów i mających wpływ na ich jakość (ołów, antymon i arsen) jest silnie zróżnicowana. Należy podkreślić, że np. zawartość podstawowych metali stopowych tworzących brązy, a więc przede wszystkim miedzi, wynosi w poszczególnych zabytkach od 76,41% do maksymalnie 91,31%, a cyny w granicach od 3,25% aż do 14,10%.

Godny uwagi jest także znaczny udział procentowy ołowiu (od 0,80% do 4,06%), stosowany najpewniej jako dodatek stopowy, który ułatwiał i poprawiał lejność metalu, a także obniżał temperaturę stopu. Natomiast rodzi się pytanie, na które trudno jednoznacznie odpowiedzieć, czy pozostałe pierwiastki półmetaliczne jak antymon, który współcześnie stosuje się jako składnik utwardzający np. wyroby z ołowiu, a także arsen, zwiększający wytrzymałość metali, zostały użyte

świadomie, czy też dostały się do metalu przypadkowo z rudy. Niewątpliwie za świadomym użyciem tego rodzaju dodatków w stopie może przemawiać stosunkowo wysoki procent ich udziału (powyżej 2%), występujący zwłaszcza w obiektach nr 2, 4, 5 i 7 (Tabela 1). W badanych w Laboratorium Archeometalurgii i Konserwacji Zabytków Instytutu Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego niepublikowanych dotychczas serii zabytków z epoki brązu udział antymonu, a także arsenu oscylował zazwyczaj w granicach od ok. 0,01% do 0,5%.

Jak można zatem przypuszczać, wskazuje to na znaczną wiedzę i umiejętności warsztatowe twórców, które wynikały nie tylko z wieloletniego doświadczenia, ale także z dobrze zorganizowanego i odpowiednio wyposażonego warsztatu rękodzielniczego. Na podstawie sygnalizowanych wcześniej różnic, obserwowanych w składzie stopów brązu w poszczególnych badanych zabytkach, należy przyjąć, że nie wszystkie zostały wykonane w tym samym warsztacie rzemieślniczym. Niewątpliwie w kilku przypadkach skład stopu, a także jednolitość stylistyczna zabytków jak np. oznaczonych nr 10, 11 i 12, wskazuje na ten sam warsztat, w którym zostały wykonane. Dotyczy to także dwóch ozdób wykonanych z drutu spiralnego, które mają bardzo podobny skład. Natomiast analizując pięć niezdobionych, okrągłych tarczek tego samego typu, stwierdzono, że pomimo daleko idącego podobieństwa stylistycznego między nimi, z innego stopu wykonano parę nr 3 i 6, parę nr 4 i 7 oraz tarczkę nr 5, w której stwierdzono największy udział cyny (14,10%) spośród wszystkich analizowanych zabytków. Należy także zwrócić uwagę na występujące różnice w zestawie pierwiastkowym stopu, które stwierdzono w różnych częściach tej samej zapinki typu Spindlersfeld (obiekt nr 1) i Plattenfibel (obiekt nr 2). W tym przypadku być może odmienności te wynikają z bliżej nieznanym nam obecnie dokonanych przeróbek lub reperacji, które przeprowadzono z użyciem nieco innego surowca. Dobrym przykładem jest tutaj wspomniana złamana szpila z zapinki typu Spindlersfeld, którą wykonano z dwóch różnych materiałów. Dalsze, szeroko zakrojone badania nad wyrobami z epoki brązu pozwolą nam z pewnością na bardziej precyzyjne odpowiedzi na nurtujące pytania dotyczące nie tylko technologii, ale być może także pochodzenia tego rodzaju zabytków.

Bibliografia

Trzop-Szczypiorska A. 2017. Skarb z epoki brązu z Okonka, pow. zlotowski, woj. wielkopolskie. *Raport* 12, 65-82.

Summary

Marcin Biborski, Mateusz Biborski

Results of the research on chemical composition of artefacts made from copper alloys from Okonek, Złotów District, Wielkopolskie Voivodeship

An assemblage of 12 artefacts from a Bronze Age hoard was found in the Forest District of Okonek, Złotów District, Wielkopolskie Voivodeship and was subject to chemical composition tests. The artefacts have been analysed in terms of their chemical composition in an X-ray fluorescence (XRF) MIDEX Spectro spectrometer, with dispersion of energy and polarised excitation radiation with a high limit of detection and ppm-level sensitivity. The conducted tests show that

the content of particular elements in the artefacts concerned, especially copper and tin, as well as the content of additional ingredients of alloys that have an effect on their quality (lead, antimony and arsenic), is strongly varied. It should be noted that the content of basic alloy metals used to obtain bronze, i.e. copper and tin, in particular artefacts ranges respectively from 76.41% to 91.31% and from 3.25% to 14.10%. The alloys were found to contain a significant percentage of lead (from 0.80% to 4.06%), which was probably used as an alloy additive to facilitate and improve metal fluidity and to reduce the temperature of the alloy. Based on the observed differences in the composition of particular bronze alloy objects under examination, one can conclude that not all of them were produced in the same artisan workshop.

■