

na, jeśli wziąć pod uwagę niestaranne wycięcie grubszych ząbków.

Do wyrobu dwustronnych, trójwarstwowych grzebieni najlepiej nadawały się kości śródstopia, z uwagi na ich czworoboczny w przybliżeniu przekrój poprzeczny (Krysiak 1987, s. 230, ryc. 119). Proces produkcji grzebieni zbudowanych z płytek segmentowych spojonych okładziną przebiegał następująco: od kości śródstopia lub śródreżca bydlą odcinano ich nasady (zakończenia stawowe), potem z trzonu kości wycinano prostokątne lub trapezowate płytki i nadawano im odpowiednią formę (płytki segmentowe mierzą ok. 2,5–4,5 cm). Kolejną czynnością był montaż grzebienia i wycięcie ząbków. Ostatni etap polegał na wykończeniu wyrobu i nadaniu mu walorów estetycznych. Pozostałością po produkcji tego typu grzebieni są odcięte piłą nasady dalsze i bliższe kości śródstopia i śródreżca bydlą, które wystąpiły w obrębie badanych wykopów w ilości pięciu sztuk (ryc. 174:479, 481–482). Znaleziony na stanowisku odpad produkcyjny w postaci nasady bliższej kości śródstopia bydlą, z której wycięto cztery płytki (ryc. 174:489), wskazuje, że stosowano także inny wariant przygotowania surowca: zamiast odcinać od kości obie nasady, od razu dzielono ją na listewki, z których wycinano krótsze płytki. Możliwe, że wspomniany odpad ma związek z produkcją paciorków. Na ul. Więziennej we Wrocławiu odkryto jeden egzemplarz płytki z widoczną na jednym jej końcu fakturą nasady górnej (Jaworski 1999, s. 72–74).

Graficzne przedstawienie kolejnych etapów produkcji różnych typów grzebieni zawarła w swojej

pracy I. Ulbricht (1984, ryc. 2; zob. Jaworski 1998, ryc. 10). Egzemplarz o prostych bokach wystąpił w wykopie na Nowym Targu we Wrocławiu (Kaźmierczyk 1970, ryc. 136p) i na ul. Igielnej 18 (Jaworski 2002, s. 234, ryc. 224). Różnią się one jednak od naszego zabytku surowcem, z którego wykonano okładziny. Wszystkie znane mi z terenu Wrocławia tego typu grzebienie mają kościane okładziny. Późnośredniowieczne trójwarstwowe grzebienie dwustronne odkryto we Wrocławiu w wykopach na Ostrowie Tumskim, Nowym Targu, ul. Bernardyńskiej i Malarskiej. Najbardziej reprezentatywny i najliczniejszy zespół tych wyrobów pochodzi z badań przy ul. Więziennej 10–11 i jest datowany, podobnie jak nasz egzemplarz, na 2. poł. XIII i na XIV w. Charakter znalezisk z ul. Więziennej świadczy o istnieniu tutaj rodzimej pracowni grzebienniczej (Jaworski 1995, s. 147–149; 1999, s. 74–85).

Grzebieniom, oprócz czysto użytkowych funkcji, przypisywano znaczenie apotropeiczne. W polskiej kulturze ludowej wierzono, że grzebień do czesania łnu (tkacki) i zwykły grzebyk do włosów, położone razem przy głowie dziecka w pierwszych dniach po narodzeniu, chronią je przed złem. Grzebieniem zataczano koło nad bolącym miejscem w celu wypędzenia choroby, drapano się nim i sądzono, że służy do rozpędzania tworzących się guzów; przez kontakt z włosami nabierał właściwości magicznych (Norska-Gulkowa 1985, s. 244–245). Zwykły przedmiot mógł być przyborem toaletowym, ozdobą, atrybutem kobiecości, amuletem, a nawet dziełem sztuki – wszystko zależało od intencji i fantazji człowieka.

M.K.

## 18. ANALIZY METALOGRAFICZNE

### A. BADANIA SPEKTROSKOPOWE W PODCZERWIENI (FT-IR)

#### *Cel i metoda badań*

Celem przeprowadzonych badań jest próba zastosowania znanych metod fizykochemicznych do szybkiej identyfikacji materiałowej zabytków archeologicznych. Do badań wytypowano spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), która dzięki nieskomplikowanym procedurom analitycznym i stosunkowo niedrożej aparaturze pomiarowej jest dostępna wielu instytucjom naukowo-badawczym, w tym także jednostkom archeologicznym i konserwatorskim. Szereg analiz wykonanych na różnorodnym materiale archeologicznym pozwoli rozstrzygnąć kwestię aplikacji techniki FT-IR jako wstępnego narzędzia dia-

gnostycznego przed rozpoczęciem procesu konserwatorskiego czy innych badań analitycznych (np. dendrochronologicznych).

Zabytki archeologiczne, które zostały wyeksplorowane z ziemi, są pokryte licznymi zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego (m.in. pozostałościami lepiszczy, żywności) oraz nieorganicznego (ziarna piasku, kamienie, produkty korozji metali). Wbrew powszechnemu przekonaniu te warstwy nie są zupełnie bezużyteczne dla badaczy, ale wręcz przeciwnie – stanowią świetną bazę informacji tak o zabytku, jak i o jego otoczeniu w czasie depozycji. Dlatego istotnym zagadnieniem jest analiza

warstw zanieczyszczeń i uzupełnienie badań archeologicznych o jej wyniki. Do tego celu wykorzystuje się liczne metody fizykochemiczne, np. dyfrakcję rentgenowską (XRD), skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz wiele innych metod, w tym także metody spektroskopowe (Balasubramaniam, Ramesh Kumar 2000). Badania spektroskopowe, również spektroskopia w podczerwieni, są często wykorzystywane jako narzędzie analityczne w badaniu natury produktów korozji, jakie tworzą się na powierzchni przedmiotów metalowych, zwłaszcza żelaza, miedzi, ołowiu, cyny i innych mniej szlachetnych metali. Stosując tę metodę, można w szybki i dokładny sposób uzyskać wiele podstawowych informacji o zabytku wykonanym z metalu, ceramiki czy szkła, jak również o otoczeniu zabytku (np. glebie). Stąd też coraz częściej wykorzystuje się spektroskopię w podczerwieni do badań tak dzieł sztuki, jak i zabytków archeologicznych. Metoda ta jest także dobrym narzędziem diagnostycznym dla konserwatorów, pozwala bowiem poprzez przebadanie produktów korozji bliżej poznać zabezpieczany przedmiot. To zagadnienie jest istotą badań prezentowanych w pracy. Jej celem jest zastosowanie spektroskopii w podczerwieni jako źródła informacji materiałowej o wyeksplorowanym, pokrytym licznymi zanieczyszczeniami oraz produktami korozji zabytku, tak aby właściwie przystąpić do zabiegów konserwatorsko-restauratorskich. Tyczy to zwłaszcza zabytków metalowych.

#### Materiał do badań

Do analiz wytypowano kilkanaście zabytków archeologicznych pozyskanych podczas prac wykopaliskowych na Starym Mieście we Wrocławiu, na ul. Oławskiej, Łaciarskiej i Szewskiej. Zabytki wykonane zostały z różnych metali, były to zarówno przedmioty (łyżka, nóż), jak i półprodukt (placek metalu) czy odpady produkcyjne (szlaka ceramiczna). Wykaz zabytków poddanych badaniom prezentuje tabela 8.

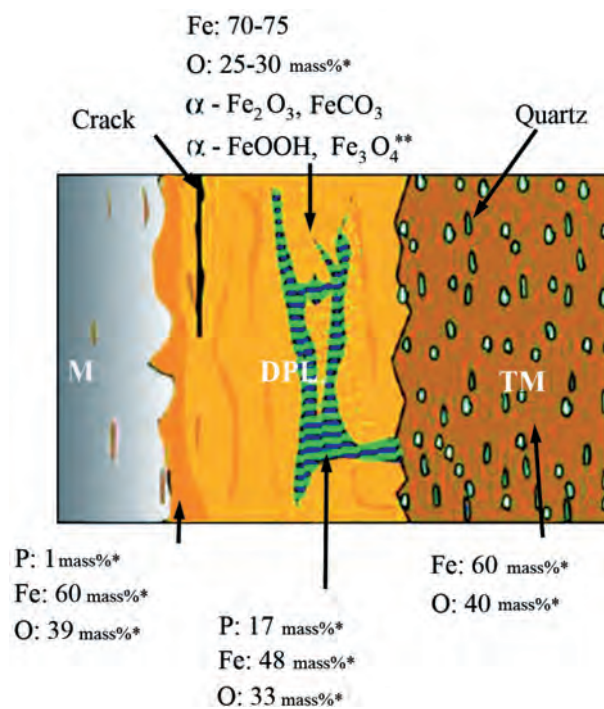
Z badanych przedmiotów pobrano próbki warstw korozyjnych, stosując do tego celu narzędzia polimerowe. Pobrane z kilku miejsc zabytku próbki zostały zhomogenizowane w moździerzu agatowym, a następnie z naważki ok. 1 mg analitu i 200 mg spektralnie czystego KBr wytłoczono pastylkę (Balasubramaniam, Ramesh Kumar 2000; Szczepaniak 2002; Kealey, Haines 2005). Pastylkę poddano badaniom w spektrometrze FT-IR, Thermo Nicolet 380, wykorzystując oprogramowanie OMNIC. Badany zakres widma transmisyjnego obejmował

4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Widma analizowano na podstawie atlasów widmowych oraz elektronicznych bibliotek (Inorganics Library, US Geological Survey Mineral Library), a także dostępnej literatury tematu.

#### Wyniki badań i wnioski

##### Zabytki żelazne

Badania nad analizą produktów korozji żelaza są prowadzone od wielu lat. Neff wraz z zespołem publikowali wyniki badań nad produktami korozji dla 40 zabytków żelaznych (Neff i in. 2005). Zabytki przebadano z wykorzystaniem różnych metod analitycznych (mikroskopowych i spektroskopowych), przebadano także glebę ze stanowisk (pH, potencjał elektrochemiczny). Obrazowo produkty korozji na archeologicznym żelazie zostały przedstawione na ryc. 222. Ramesh Kumar i Balasubramaniam (1998) opisują w artykule proces przemian na stali, wymieniając tworzące się po kolei produkty, począwszy od oxy-wodorotlenków żelaza ( $\text{FeOOH}$ ), poprzez mi-



Ryc. 222. Schemat przekroju przez zbitą warstwę korozyjną (ang. DPL) zabytku ze stanowiska Montreuil en Caux:

\* analiza metodą EPMA i/lub EDS; \*\* XRD i/lub Raman; M – metal; DPL – zbita warstwa produktów korozji żelaza; TM – warstwa przejściowa, zawiera zarówno produkty korozji, jak i glebę (wg Neff i in. 2005)

Fig. 222. Scheme of section through a dense corrosion product layer (DPL) of a find from site at Montreuil en Caux: \* analysis methods EPMA and/or EDS; \*\* XRD and/or Raman; M – metal; DPL – dense layer of iron corrosion products; TM – transformed medium, contains both corrosion products as well as soil (Neff et al. 2005)

Tabela 8. Katalog badanych zabytków z ulic Starego Miasta we Wrocławiu. Oprac. B. Miazga

| Nr próbki | Zdjęcie                                                                             | Opis                                           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Oł_1      |    | przedmiot nieokreślony, przypominający krzyżyk |
| Oł_2      |   | spiek (szlaka)                                 |
| Oł_3      |  | taśma metalowa, wygięta w łuk                  |
| Oł_4      |  | nóż metalowy, zachowany fragm. głowni          |

## 18. ANALIZY METALOGRAFICZNE

| Nr próbki | Zdjęcie                                                                                                                                                                    | Opis                                                                                       |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oł_5      |                                                                                           | spiek metaliczny z wtrąceniami węgla drzewnego                                             |
| Oł_6      | <br>    | <p>Oł_61 – fragm. łyżki (zachowana rękojeść)</p> <p>Oł_62 – sprzączka z trzema kolcami</p> |
| Oł_7      | <br> | przedmiot metalowy, przypominający „bulę”                                                  |

Tabela 8. cd.

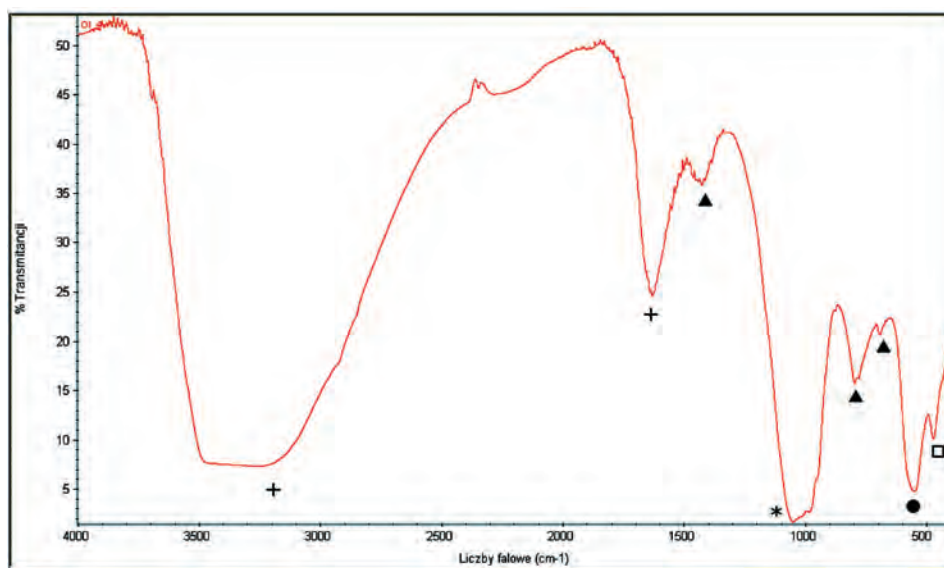
| Nr próbki | Zdjęcie                                                                           | Opis           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 535/05    |  | fragm. podkowy |
| 803/05    |  | zgięty gwóźdź  |

nerały tlenkowe (magnetyt, hematyt), na siarczках i węglanach kończąc. W kolejnej pracy (Balasubramaniam, Ramesh Kumar 2000) przytaczają wyniki badań własnych i innych zespołów badawczych, ustalając w ten sposób charakterystyczne pasma absorpcji dla produktów korozji żelaza. Podobny zbiór lokalizacji pasm charakterystycznych dla różnych związków żelaza prezentują Savoye i in. (2001).

Badany w tym projekcie metalowy nóż z ul. Oławskiej odznaczał się w obrazie mikroskopowym dobrym stanem zachowania, stosunkowo cienką warstwą produktów korozji i zanieczyszczeń oraz dużą gęstością tychże warstw. Z noża pobrano próbki z dwóch regionów zabytku. Jeden obszar badawczy skupił się wokół zastrzonego końca noża, gdzie nóż był pokryty przede wszystkim niebiesko-szarymi nawarstwieniami korozyjnymi. Próbkę pobraną z tego obszaru nazwano Oł\_4. Natomiast próbka pobrana z pozostałych miejsc na głowni noża, obejmująca obszary o różnej kolorystyce, została po zhomogenizowaniu oznaczona Oł\_41. Obraz spektroskopowy w podczerwieni obu próbek oraz wstępna diagnostyka wykonana z wykorzystaniem bibliotek widmowych jest prezentowana na ryc. 223–224. Z uzyskanych obrazów widmowych drogą porównań z istniejącymi w atlasach widmami minerałów żelaza wykazano, że warstwy korozyjne są mieszaniną różnych związków żelaza, dość dobrze wykrystalizowanych. Z dużym prawdopodobieństwem na analizowanym szaro-niebieskim zastrzonym końcu noża zidentyfikowano fosforanowe minerały żelaza, m.in. wiwianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), strengit ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oraz leukofosfit ( $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a także

inne krzemianowe substancje mineralne, np. stylbit ( $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). Obecność pasm charakterystycznych dla odpowiednich molekuł żelaza w widmie eksperymentalnym jest zgodna z danymi z literatury. Balasubramaniam i Ramesh Kumar (2003) wymieniają lokalizacje sygnału widmowego dla „rdzy”, ustalając, że obecność fosforanowych połączeń żelaza jest identyfikowana pasmami położonymi w rejonie  $1030\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$  (dla jonów ortofosforanowych),  $920\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  (dla połączeń kowalencyjnych) i  $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  dla drgań wiązania  $\text{P}=\text{O}$ . W widmie analizowanego noża odnajdujemy lokalizacje tych sygnałów przy liczbie falowej  $1051\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast obecność tlenowych, wodorotlenowych oraz węglanowych związków żelaza jest identyfikowana na podstawie pasm zlokalizowanych w następujących rejonach (Balasubramaniam, Ramesh Kumar 2003):  $465\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{-FeOOH}$ ),  $572\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ),  $1023\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), oraz pasm związanych z obecnością grup wodorotlenowych: silny sygnał i szerokie pasmo ( $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ) oraz średniej intensywności pasmo ( $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ). Węglany, np. syderyt  $\text{FeCO}_3$  (Savoye i in. 2001), dają sygnały przy liczbach falowych 3300, 1638, 1460, 1074, 860, 735,  $420\text{ cm}^{-1}$ . W badanej próbce noża znajdują się pasma potwierdzające obecność  $\delta\text{-FeOOH}$ , magnetytu, getytu oraz syderytu, położone odpowiednio przy liczbach falowych: 415, 470, 548, 693, 1050, 1630,  $1657\text{ i }3261\text{ cm}^{-1}$  (ryc. 223).

Natomiast, jak można dostrzec, analizując dane z ryc. 224, ilustrującej widmo uśrednionej próbki warstw korozyjnych, obecność swą odznaczają na-



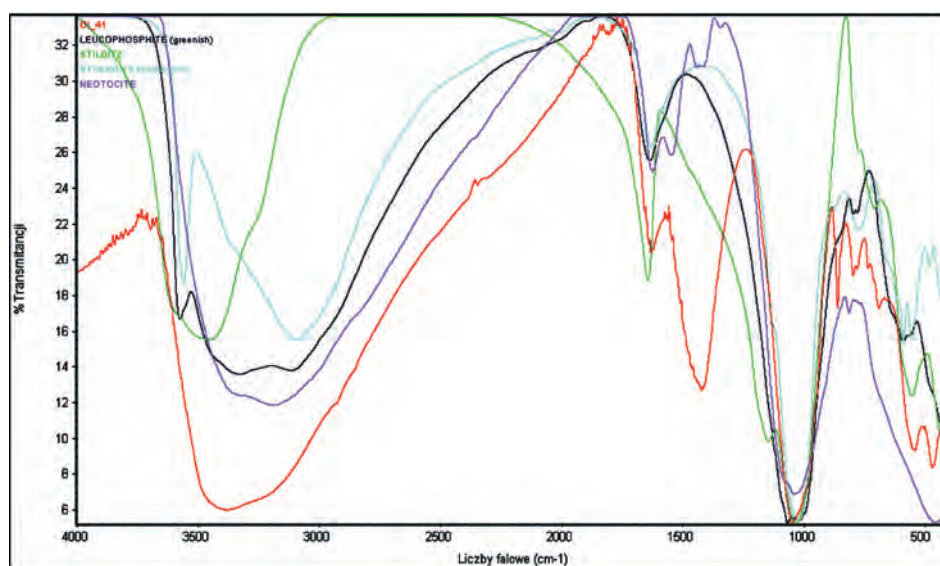
Ryc. 223. Obraz widmowy FT-IR zaostzonego końca noża: + grupy wodorotlenowe; \* fosforany; • magnetyt; □  $\delta$ -FeOOH; ▲ syderyt (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 223. Spectral FT-IR image of sharpened knife tip: + hydroxyl groups; \* phosphate; • magnetite; □  $\delta$ -FeOOH; ▲ siderite (OMNIC generated spectrum)

stępujące minerały żelaza: leukofosfit, strengit, stylbit, neotocyt. Obecność stylbitu w obu próbkach jest bezpośrednią konsekwencją zalegania noża w warunkach ziemnych. Związki mineralne zawierające glin, krzem, wapń i sód zostały zokludowane w narastające warstwy korozji żelaza, zgodnie z tym, co prezentuje ryc. 222. Analizując stan zachowania noża oraz identyfikując produkty korozji żelaza znaj-

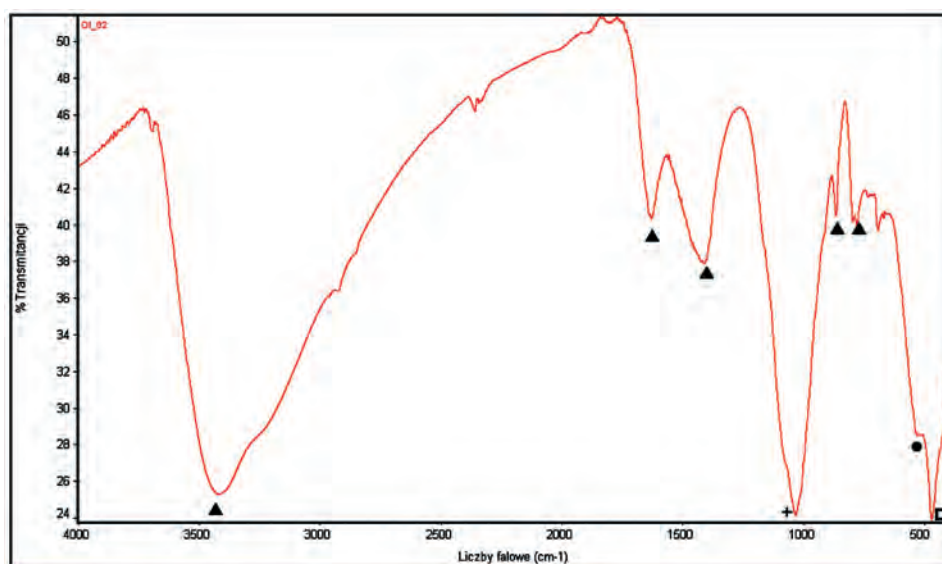
dujące się na nim, można uznać, że obecność fosforanowych minerałów żelaza dobrze wpływa na kondycję wyeksploatowanego zabytku. Jest to zgodne z wiedzą o inhibitującej roli ortofosforanów w procesie korozji żelaza.

Innym badanym zabytkiem żelaznym o podobnej postaci warstwy korozyjnej jest sprzączka z trzema kolcami. Przedmiot charakteryzuje się cienką



Ryc. 224. Widmo FT-IR ujednoliconej próbki noża (nr Oł\_41) oraz widma substancji wzorcowych (leukofosfit, strengit, stylbit, neotocyt) (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 224. FT-IR spectrum of a homogenised sample from a knife (no. Oł\_41) and spectrum of model substances (leucophosphite, strengite, stilbite, neotocite) (OMNIC generated spectrum)



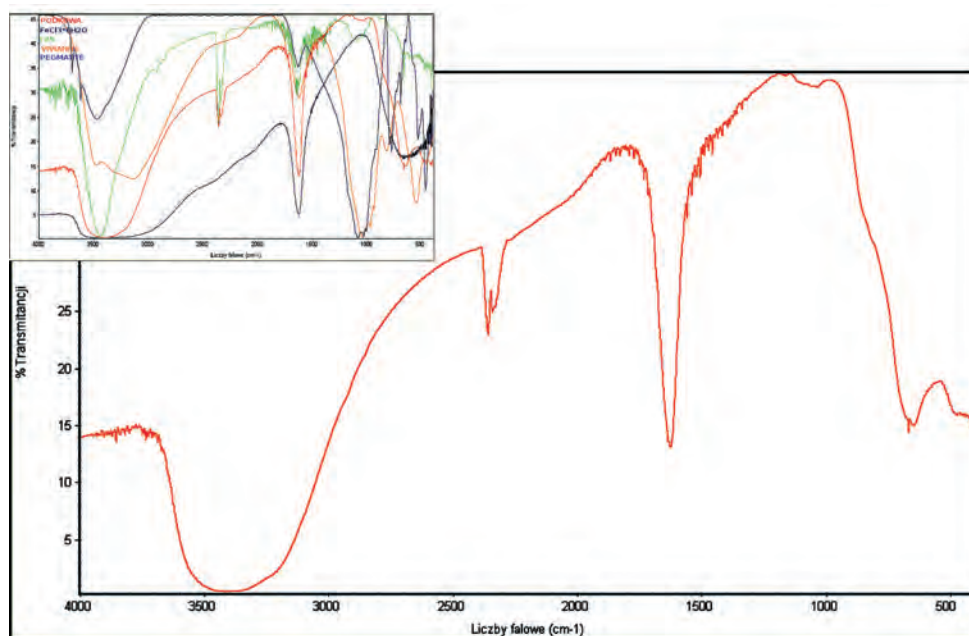
Ryc. 225. Obraz widmowy FT-IR sprzączki z trzema kolcami: + fosforany; ●  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □  $\delta$ -FeOOH; ▲ syderyt (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 225. Spectral FT-IR image of buckle with three prongs: + phosphates; ●  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □  $\delta$ -FeOOH; ▲ siderite (OMNIC generated spectrum)

warstwą zanieczyszczeń i korozji o barwie rudo-szarej. Z przedmiotu przygotowano jedną, zhomogenizowaną próbkę do badań spektroskopowych. Analiza położenia pasm w widmie FT-IR (ryc. 225) pozwala uznać, że próbka jest mieszaniną różnych produktów korozji żelaza. Z dużym prawdopodobieństwem zidentyfikowano syderyt, który daje sygnały przy liczbach falowych 3420, 1620, 1430, 1075, 864, 748 oraz 425 cm<sup>-1</sup>. Innymi ustalonymi substancjami są fosforanowe minerały (wiwianit i

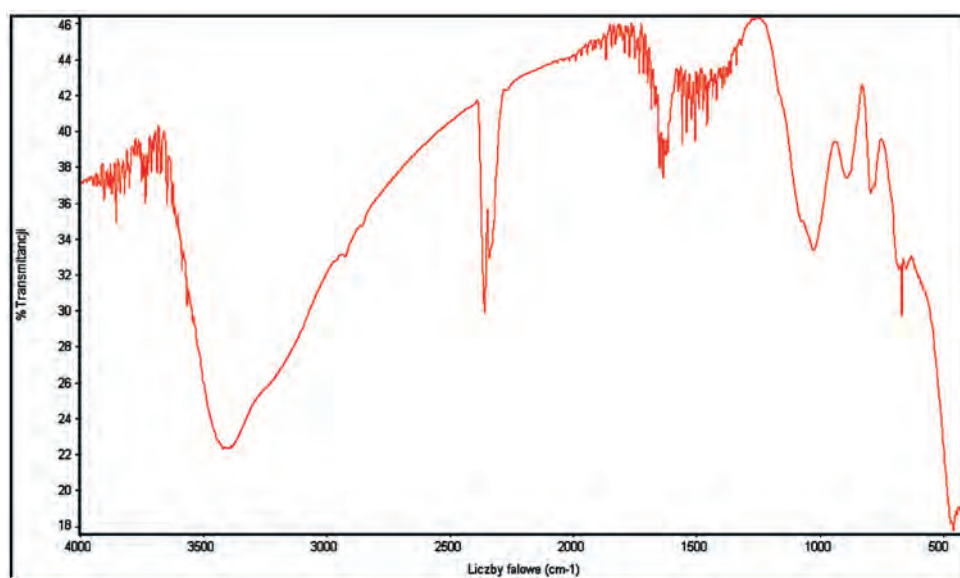
strengit), które dają wyraźny sygnał analityczny od grupy ortofosforanowej przy liczbie falowej 1049 cm<sup>-1</sup>, oraz tlenkowe minerały  $\delta$ -FeOOH (465 cm<sup>-1</sup>) i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (572 cm<sup>-1</sup>). Pozostałe pasma i sygnały świadczą o obecności licznych minerałów ilastych, m.in. muskowitu, illitu, pegmatytu i bentonitów.

Kolejnym badanym zabytkiem wykonanym ze stopu żelaza jest podkowa pochodząca z badań na ul. Szewskiej (nr inw. 535/05). Obraz widmowy tego zabytku jest prezentowany na ryc. 226. Analiza uży-



Ryc. 226. Widmo FT-IR podkowy o numerze 535/05 (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 226. FT-IR spectrum of a horseshoe, find no. 535/05 (OMNIC generated spectrum)

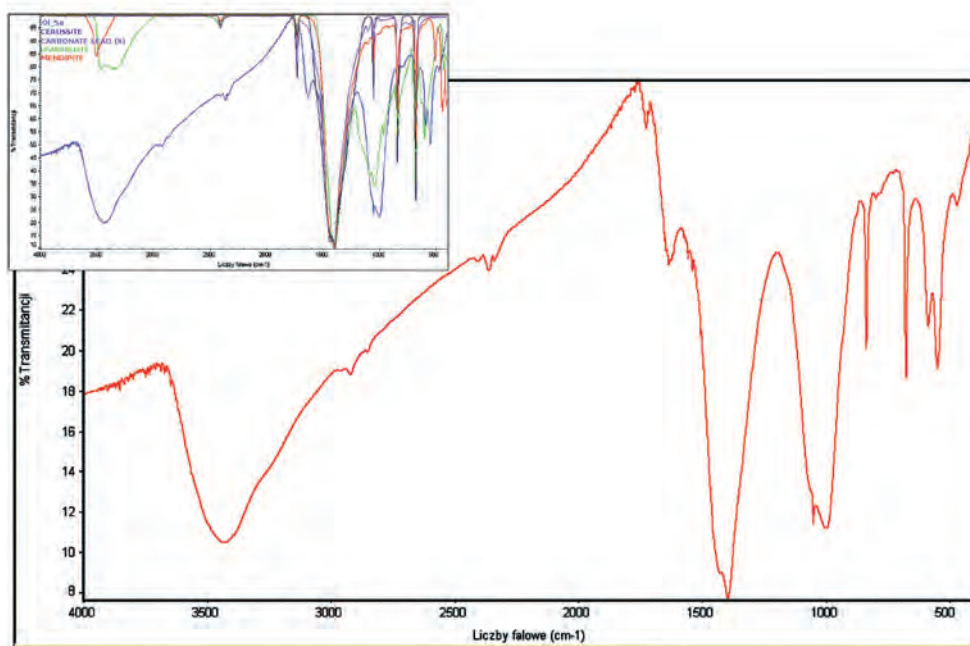


Ryc. 227. Widmo FT-IR gwoźdźa o numerze 803/05 (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 227. FT-IR spectrum of a nail, find no. 803/05 (OMNIC generated spectrum)

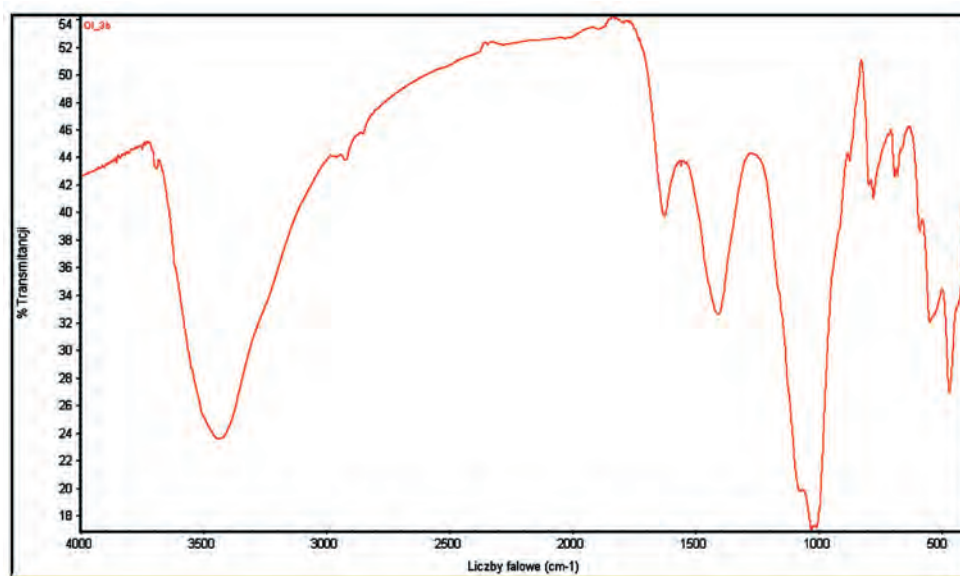
skanego widma jednoznacznie wskazuje na obecność siarczanowych związków żelaza (II i III). Świadczą o tym położenia pasm w regionach: 3416, 1627, 668 oraz 420  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma zlokalizowane przy liczbie falowej 668  $\text{cm}^{-1}$  prawdopodobnie jest sygnałem chlorku żelaza (III). Nie stwierdzono w badanej próbce korozji zawartości związków fosforanowych, co podejrzewano na podstawie obrazu makroskopo-

wego. Badana podkowa charakteryzowała się rudo-brunatną warstwą korozyjną. Podobnie wyglądał badany gwoździe z ul. Szewskiej (nr inw. 803/05, ryc. 227), którego analiza spektroskopowa pozwoliła z ponad 92-procentowym prawdopodobieństwem ustalić, że głównym produktem korozji jest siarczek żelaza ( $\text{FeS}$ ). Wykryto także obecność minerałów krzemianowych (sepiolitu oraz saponitu zawierającego jony żelaza (II)).



Ryc. 228. Obraz widmowy FT-IR spieku ołowianego (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 228. Spectral FT-IR image of lead sinter (OMNIC generated spectrum)



Ryc. 229. Obraz widmowy FT-IR taśmy ołowianej (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 229. Spectral FT-IR image of lead band (OMNIC generated spectrum)

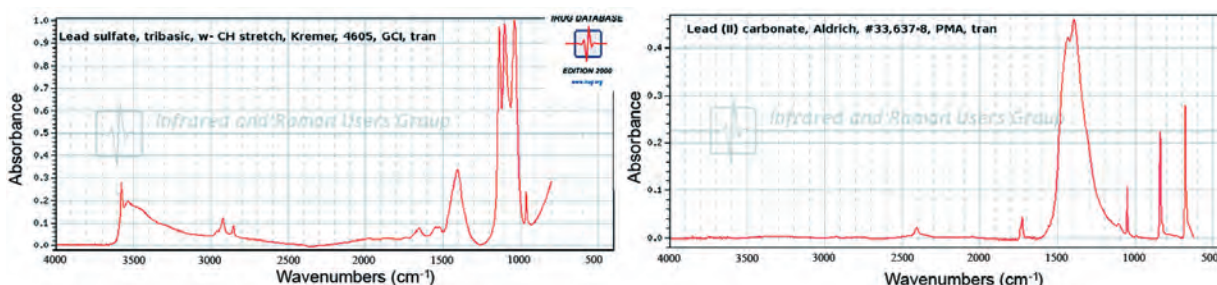
### Zabytki nieżelazne

Zabytki wykonane z metali nieżelaznych sprawiają niemały kłopot w identyfikacji nie tylko archeologom, ale także konserwatorom. Umiejętność zidentyfikowania metalu, z którego wykonany jest przedmiot, wcale nie jest prosta, zwłaszcza jeśli chodzi o określenie, czy jest to ołów, cyna, cynk, czy może stopy tych metali, i dobranie odpowiedniej metody konserwacji. Z uwagi na powyższe analiza spektroskopowa w podczerwieni zostanie wykorzystana jako szybka metoda identyfikacji tychże metali. Do badań wybrano kilka zabytków, wykonanych z miękkich, szarych metali. Były to: szlaka, spiek metaliczny (nr Oł\_5), „buła” (nr Oł\_7), łyżka metalowa (nr Oł\_61) oraz fragment taśmy metalowej (nr Oł\_3).

Analiza przedmiotu określonego jako spiek metaliczny (nr Oł\_5) jest prezentowana na ryc. 228, gdzie również umieszczono wyniki przeszukiwania

elektronicznych bibliotek widmowych. Analizując te widma, można stwierdzić, że produktami korozji na badanym zabytku są związki ołowiu: cerusyt ( $\text{PbCO}_3$ ), leadhillit ( $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), mendipit ( $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ ). Obecność tych związków wskazuje bezsprzecznie, że analizowany zabytek został wykonany z ołowiu, o czym świadczy komplet pasm przy liczbach falowych 2400, 1725, 1440, 1400, 1050, 845, 680  $\text{cm}^{-1}$ , które są sygnałem cerusytu (IRUG DATABASE, [www.irug.org](http://www.irug.org)). Pasma położone przy niższych wartościach liczb falowych pochodzą od mendipitu (475, 550  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz leadhillitu (595  $\text{cm}^{-1}$ ).

Inny analizowany zabytek, który można by uznać za ołowiany, to zgięta metalowa taśma (nr Oł\_3). Widmo eksperymentalne tego zabytku prezentowane jest na ryc. 229. Po wykonaniu dopasowania położenia pasm do znanych substancji wzorcowych,

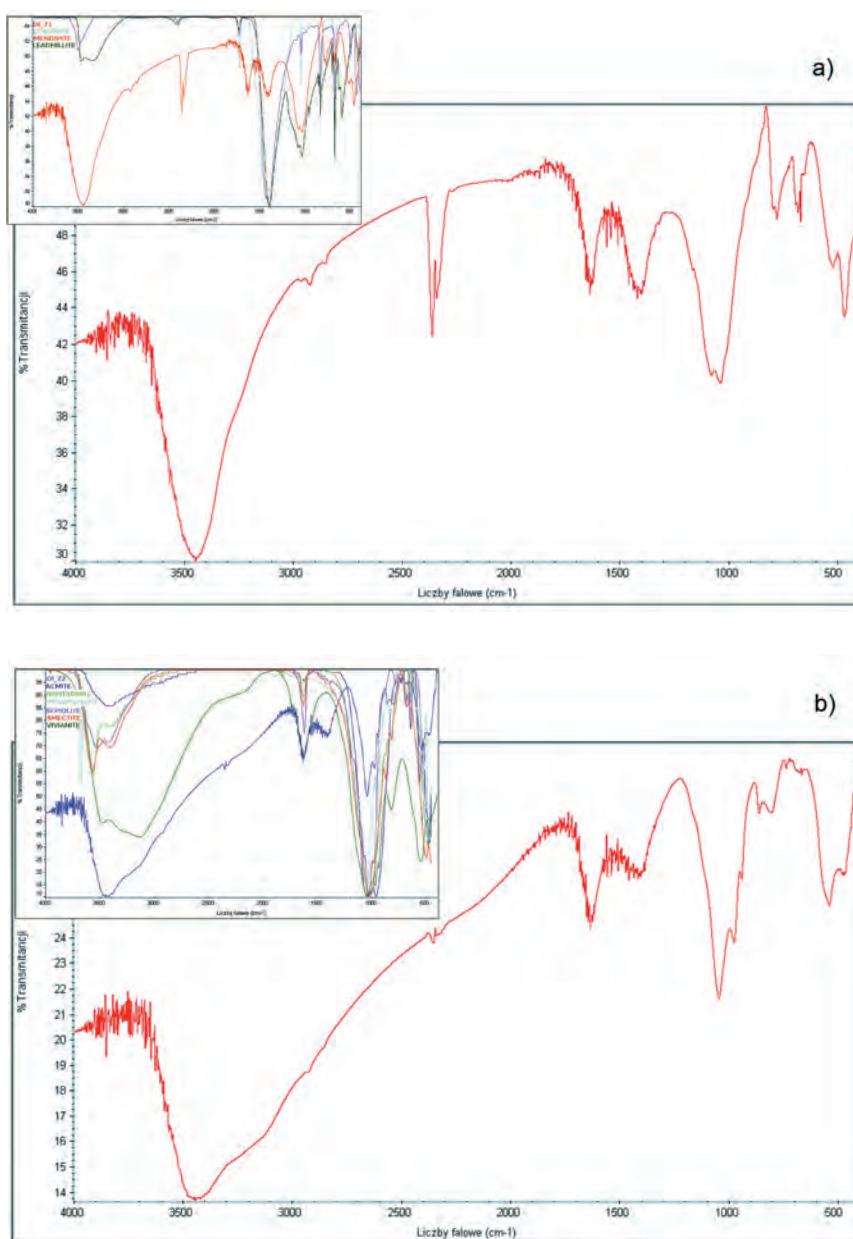


Ryc. 230. Widma FT-IR wzorców ołowianych stosowanych jako barwniki w malarstwie.

Rejestracja w trybie absorpcji (IRUG DATABASE, [www.irug.org](http://www.irug.org))

Fig. 230. FT-IR spectra of lead models used as pigments in painting.

Absorbed mode registration (IRUG DATABASE, [www.irug.org](http://www.irug.org))



Ryc. 231. Obraz widmowy FT-IR buły ołowianej: a – próbka buły;  
b – próbka buły z rdzawym zanieczyszczeniem (widmo wykonano w programie OMNIC)  
Fig. 231. Spectral FT-IR image of a lead lump: a – lump sample; b – sample from lump  
with rust-coloured impurity (OMNIC generated spectrum)

ustalono, że w badanej próbce znajduje się z dużą pewnością spora ilość minerałów ilastych (m.in. muskowit, illit, pegmatyt) oraz węglan ołowiu ( $\text{PbCO}_3$ ) i azotan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Zlokalizowano także sygnał pochodzący od anglesitu ( $\text{PbSO}_4$ ), które to substancje były w przeszłości powszechnie stosowane jako naturalne pigmenty (IRUG DATABASE, [www.irug.org](http://www.irug.org)) – ryc. 230.

Trzecim analizowanym zabytkiem była „buła” z rdzawym nalotem na jednym z końców (nr Oł\_7). Analiza próbki pobranej z tego przedmiotu (ryc.

231a) wykazała, że jest to mieszanina niewielkiej ilości składników, o czym świadczy stosunkowo proste widmo w podczerwieni. Nie stwierdza się w nim obecności minerałów ilastych, pochodzących z zanieczyszczeń warstwami ziemnymi, co może świadczyć o tym, że zabytek ten został umyty po eksploatacji. W analizowanym obrazie spektroskopowym odnajdujemy z całą pewnością leadhillit oraz cerusyt, dwa typowe minerały ołowiu. Potwierdza to obecność pasm przy liczbach falowych 2355, 2345, 1630, 1408, 1078, 1045, 690, 675 oraz  $472\text{ cm}^{-1}$ .

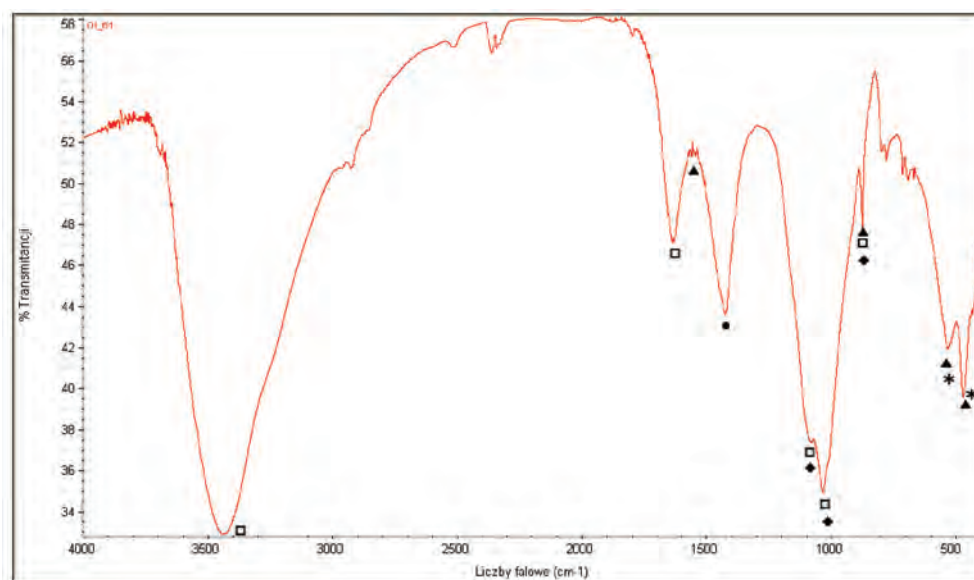
Natomiast sygnały przypisywane tylko cerusytowi to  $680\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ , a leadhillitowi to  $3444\text{ cm}^{-1}$ . Odnaleziono również sygnał typowy dla chlorkowo-tlenkowych połączeń (mendipit), pasmo  $518\text{ cm}^{-1}$ . Drugą próbkę, pobraną z miejsca z rdzawym nalotem, poddano także badaniom. Uzyskany obraz widmowy jest prezentowany na ryc. 231b. Analiza położenia pasm wskazuje, że rudy zanieczyszczenia na przedmiocie są związkami żelaza, a zidentyfikowane struktury to wiwianit, akmit i nontronit – minerały, które zawierają w swojej strukturze żelazo (III).

Ostatnim analizowanym przedmiotem wykonanym z metalu nieżelaznego był fragment łyżki z ul. Oławskiej (nr Oł\_61), której widmo w podczerwieni jest prezentowane na ryc. 232. Analiza uzyskanego obrazu spektroskopowego okazała się dość zaskakująca, nie wykazała bowiem, że do produkcji użyto materiału z przewagą cyny (De Ryck i in. 2004) oraz niewielkimi dodatkami miedzi, ołowiu i żelaza. Interpretacja próbki, wykonana na podstawie elektronicznych atlasów widmowych, nie wskazała jednoznacznie i z dużym (powyżej 90%) prawdopodobieństwem, jakie substancje chemiczne tworzą stop. Wśród możliwych związków chemicznych zaproponowano tlenki cynku i glinu oraz minerały ilaste (m.in. illit). Dopasowanie poszczególnych pasm do znanych widm substancji wzorcowych pozwoliło natomiast na stwierdzenie, że badany przedmiot zawiera w warstwach zanieczyszczeń i korozji także inne tlenowe połączenia cynku: węglan oraz fosforany. Wskazują na to położenia pasm

przy liczbach falowych:  $3421, 1636, 1070, 1030\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od  $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , oraz pasma  $1507, 875, 531\text{ i }475\text{ cm}^{-1}$ , wskazywane jako drgania wiązania cynku z tlenem ( $\text{ZnO}$ ). Natomiast główne produkty korozji cyny to siarczan cyny (II) i tlenek cyny (IV) [10], które powinny dać sygnały odpowiednio przy liczbach falowych:  $1184, 1072, 982, 654, 592\text{ i }472\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{SnSO}_4$  oraz  $669, 654, 615\text{ i }411\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{SnO}_2$ . Położenia tych pasm są bardzo bliskie pasmom charakterystycznym dla związków cynku, dlatego bardzo trudne wydaje się zidentyfikowanie i rozróżnienie tych dwóch metali o bardzo podobnej charakterystyce chemicznej. Wykonane dodatkowo badania na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej potwierdziły, że w badanej łyżce znajdują się następujące metale: cyna ( $83,75\%$ ), ołów ( $0,89\%$ ), miedź ( $0,6\%$ ), żelazo ( $0,27\%$ ) oraz cynk ( $0,03\%$ ). Dlatego można uznać, że choć łyżka została wykonana z cyny, to mógł zostać wykonany na niej ocynk, i dlatego produkty korozji cynku odnajdujemy w uzyskanym widmie w podczerwieni.

#### Zabytki brązowe

Do badań uzyskano przedmiot, który kształtem przypominał krzyżyk. Przedmiot był pokryty grubą warstwą zanieczyszczeń o zielonkawym zabarwieniu. Może to sugerować, że przedmiot jest wykonany ze stopów na bazie miedzi. Z krzyżyka pobrano próbki z różnych obszarów i po zhomogenizowaniu uzyskano trzy próbki analityczne o nazwach Oł\_1,



Ryc. 232. Widmo w podczerwieni fragmentu łyżki: ●  $\text{ZnCO}_3$ ; □  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; ▲  $\text{ZnO}$ ; ◆  $\text{SnSO}_4$ ; \*  $\text{SnO}_2$  (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 232. Infrared spectrum of a spoon fragment: ●  $\text{ZnCO}_3$ ; □  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; ▲  $\text{ZnO}$ ; ◆  $\text{SnSO}_4$ ; \*  $\text{SnO}_2$  (OMNIC generated spectrum)

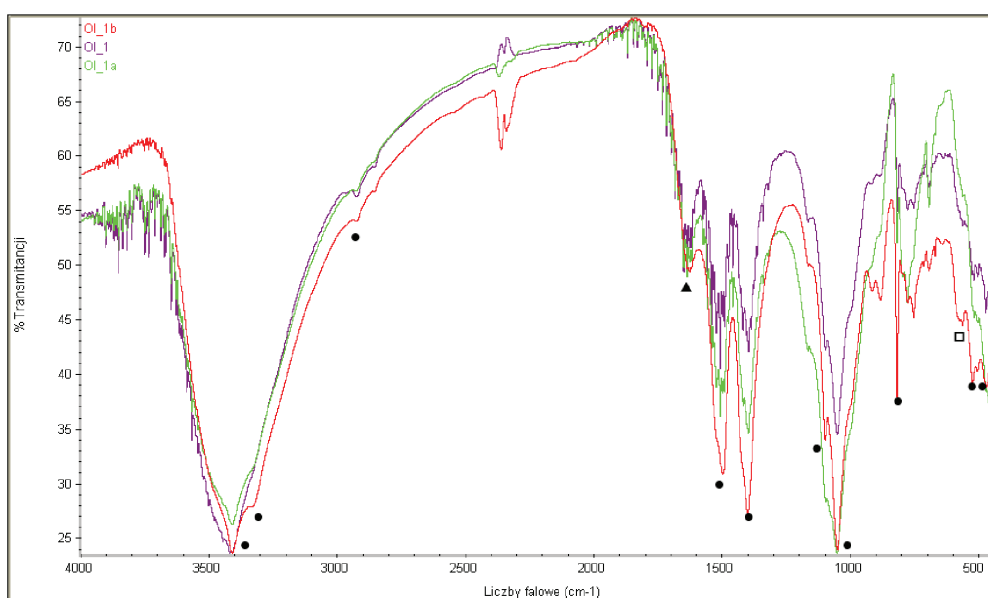
Oł\_1a oraz Oł\_1b. Widma eksperymentalne, jakie otrzymano dla wszystkich trzech próbek, zostały nałożone na siebie i zaprezentowane na ryc. 233. Jak widać, analizując obraz spektroskopowy w podczerwieni, analizowane próbki mają bardzo podobne widma, a więc ich skład chemiczny jest także porównywalny. Wykorzystując opcję przeszukiwania bibliotek widmowych, dostępną w oprogramowaniu OMNIC, ustalono występowanie w mieszaninie, z prawdopodobieństwem powyżej 70%, minerałów miedzi: malachitu, rosasytu i chryzokoli. Najsilniejsze sygnały pochodzą najpewniej od malachitu, minerału o barwie zielonej, będącego zasadowym węglanem miedzi o wzorze  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (IRUG DATABASE, [www.irug.org](http://www.irug.org)). To właśnie sygnały grupy węglanowej i wodorotlenowej są najsilniejsze i odnajdujemy je w analizowanych próbkach przy liczbach falowych: 3419, 3320, 1507, 1418, 1397, 1100, 1050, 885, 840, 825, 740, i podwójne pasmo przy 520–530  $\text{cm}^{-1}$ . Natomiast słaby sygnał położony przy liczbie falowej 1625  $\text{cm}^{-1}$  może pochodzić od grup tlenowych i wodorotlenowych uwodnionych związków miedzi, co potwierdzać może także obecność pasm 3332 i 1105 oraz pasma przy 625  $\text{cm}^{-1}$  (kupryt) (Mendoza i in. 2004), widocznego w widmie próbki Oł\_1b. Natomiast zidentyfikowanie rosasytu, który jest zasadowym węglanem miedziowo-cynkowym o wzorze  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , świadczy o tym, że zabytek zawiera cynk. Ta informacja oraz brak silnego sygnału od związków cynowych wskazują, że analizowany zabytek może być wykonany

ze stopu o większej zawartości cynku aniżeli cyny. Obecność pasm, które mogą sugerować, że cyna jest jednym z komponentów stopu, znajduje się przy niskich wartościach liczb falowych ( $\text{SnO}_2$ : 669, 654, 615 i 411  $\text{cm}^{-1}$  (De Ryck i in. 2004), a w badanych widmach sygnały przy tak niskiej liczbie falowej zostały odnalezione dla próbki Oł\_1b (650 i 420  $\text{cm}^{-1}$ ). Nie pozwala to zatem na sformułowanie tezy, że w badanej próbce została zidentyfikowana obecność cyny, właściwsze byłoby tu wykonanie ramanowskiej analizy spektroskopowej (Serghini-Idrissi i in. 2005).

Ostatnią badaną próbką, oznaczoną Oł\_2, był spiek (szlaka; ryc. 234). Interpretacja uzyskanego widma spektroskopowego pozwala uznać, że w badanej próbce znajdują się minerały ilaste, głównie muskowit, pegmatyt, a także piasek. Tworzące te związki krzem, glin i tlen oraz brak pierwiastków metalicznych w próbce pozwalają stwierdzić, że badany przedmiot nie jest wykonany z metalu, możliwe, że jest to odpad procesów hutnictwa, np. szkła.

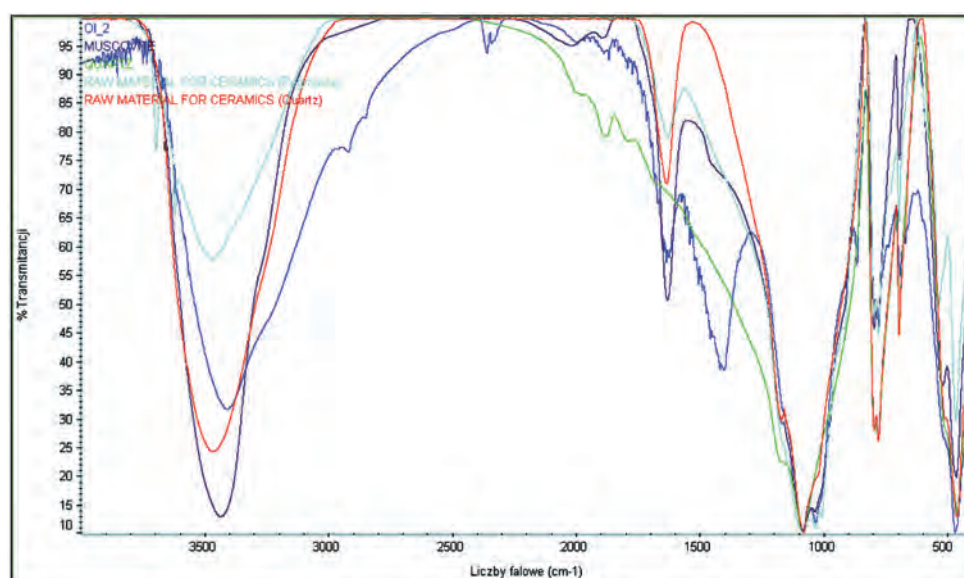
#### Podsumowanie

Badania spektroskopowe w podczerwieni są jedną z lepszych metod analitycznych służących do identyfikacji pozostałości zarówno organicznych, jak i nieorganicznych związków (np. minerałów), jakie odnajdujemy na licznych zabytkach archeologicznych, a także do badań powłok konserwatorskich. Metoda ta wykorzystuje proste, nieskomplikowane w obsłudze spektrometry, umożliwiające szybki



Ryc. 233. Obraz widmowy FT-IR próbek pobranych z krzyżyka: ● malachit; □ kupryt; ▲ uwodnione związki miedzi (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 233. Spectral FT-IR image of samples from a cross: ● malachite; □ cuprite; ▲ hydrated copper compounds (OMNIC generated spectrum)



Ryc. 234. Obraz widmowy FT-IR próbki szlaku (spieku), oznaczonej jako Oł\_2 (widmo wykonano w programie OMNIC)

Fig. 234. Spectral FT-IR image of samples of slag (sinter), recorded as Oł\_2 (OMNIC generated spectrum)

i dość prosty proces analityczny, od pobrania próbek (o masie kilku miligramów) i jej nieskomplikowanego przygotowania do pomiaru. Czyni to wszystko spektroskopię w podczerwieni znakomitym narzędziem badawczym w archeologii, które pozwala na badania wielu różnych materiałów. Metale są przykładem małego wycinka możliwości analitycznych (Pollard i in. 2007), ciekawe zastosowania odnaleźli archeolodzy w badaniach szkieł lub kości czy przy określaniu pochodzenia bursztynu. Te wymienione i wiele innych zastosowań, których nie sposób przytoczyć w tej pracy, powodują, że coraz czę-

ściej archeolodzy nawiązują współpracę interdyscyplinarną i wykorzystują wyniki badań spektroskopowych w poznawaniu minionego świata. Przydatność tej metody do celów archeologiczno-konserwatorskich została potwierdzona nie tylko w przytaczanych publikacjach naukowych, ale także w prezentowanych powyżej wynikach eksperymentalnych. Spektroskopia w podczerwieni w istocie oferuje wiele możliwości lepszego poznania wyeksplorowanych zabytków archeologicznych, wykonanych zarówno z metalu, jak i innych materiałów (ceramiki, szkła, drewna).

## B. BADANIA TWARDOŚCI I OBSERWACJE MIKROSKOPOWE

### Wprowadzenie

Przedstawione opracowanie zawiera prezentację wybranych wyników badań twardości średniowiecznych zabytków metalowych wykonanych na bazie żelaza. Celem badań było ustalenie, czy istnieje korelacja między twardością badanych przedmiotów a ich funkcją. Zestawiono także wyniki badań twardości w obrębie jednej grupy przedmiotów.

Nowoczesna archeologia zadaje wiele pytań, związanych nie tylko z pochodzeniem i przeznaczeniem danego przedmiotu, ale również z technologią jego wytwarzania czy strukturą materiałową. Powszechnie wiadomo, iż nie tylko skład chemiczny (ilościowy i jakościowy) kształtuje właściwości przedmiotu; niemały wpływ na nie ma mikrostruktura, jaką wytwarzają łączące się ze sobą składniki

chemiczne. Ponadto pewne własności materiałowe surowca podlegają modyfikacji już po wytworzeniu danego przedmiotu w trakcie jego dalszej obróbki technologicznej (kucia, hartowania), a nawet na skutek zmian powstałych podczas użytkowania czy post-depozycyjnych.

Dlatego niezmiernie istotne w badaniach archeologicznych zabytków metalowych jest poznanie budowy fizykochemicznej stali oraz podstaw obróbki termicznej. Średniowieczni metalurzy i kowale, wytwarzający stalowe przedmioty, potocznie zwane żelaznymi, dysponowali *de facto* nie czystym żelazem, ale stalą. Ówczesna stal powstawała w procesach wytopu rudy żelaza, na skutek zanieczyszczenia węglem, obecnym w piecach dymarskich. Tak wyprodukowane placki żelaza zawierały niewielką

ilość węgla, a uzyskany stop był miękki i różnił się właściwościami od stali, do której świadomie wprowadzano węgiel, po to, aby poprawić jej własności materiałowe. I to właśnie stosunkowo niewielki dodatek węgla do żelaza determinuje jego podstawowe właściwości, takie jak kowalność, twardość, kruchość czy udarność. Ponadto wiele właściwości stali zależy także od obróbki termicznej materiału, która może być prowadzona na drodze np. hartowania. Powstają w ten sposób struktury krystaliczne żelaza i węgla, od miękkich ferrytów, perlitów, cementytów zaczynając, na twardym martenzycie kończąc. I w zasadzie o ostatecznych właściwościach żelaza (stali) decydują obecność i udział poszczególnych struktur krystalicznych Fe-C w badanym materiale. Na twardość tak hartowanej stali wpływ ma przede wszystkim twardość martenzytu i jego zawartość, która jest wprost zależna od ilości dodanego węgla oraz szybkości chłodzenia i odpuszczania stali, czyli ponownego ogrzewania zahartowanego materiału do temperatury z zakresu 100–600°C. Stal poddawana takim przemianom uzyskuje wysoką twardość, a co za tym idzie, także podwyższoną kruchość. Polepszeniu sprężystości i udarności takiej stali służy odpuszczanie. Stale produkowane w wiekach średnich charakteryzują się niską zawartością węgla i ich hartowanie nie przynosiło istotnej poprawy twardości. O tak produkowanych zabytkach pisze Tylecote (1981) w pracy o średniowiecznym kowalstwie. W artykule znajduje się wiele informacji podstawowych o cechu rzemieślniczym, surowcu do produkcji, wytopie i modyfikacji stali, ale także szereg informacji szczegółowych (np. o wstawkach stalowych do noży, podnoszących twardość narzędzia).

#### *Materiał do badań*

Do badań wytypowano ponad 80 zabytków metalowych (stalowych) po wcześniejszym przeprowadzeniu prac konserwatorskich (tabela 9). Zabytki analizowane zebrano w kilka grup:

- a) narzędzia i przedmioty codziennego użytku (m.in. noże, nożyce, krzesiwa, szydła i igły);
- b) akcesoria budowlane (okucia, obejmki, haki i gwoździe);
- c) militaria (m.in. wędzidła, podkowy, ostrogi, grot strzały).

#### *Metodyka*

Wytypowane zabytki metalowe przygotowano do badań przez pobranie (wycięcie) małych próbek, które umieszczono w żywicy epoksydowej Epofix, wiążącej na zimno. Po 24 godzinach żywica utwar-

dziła się i próbki poddano obróbce szlifiersko-polerkiej, używając szlifierko-polerki Struers LaboPol-5 z głowicą LaboForce-3 i materiałami ścierno-poler-skimi o ziarnistości odpowiednio 9 mm (MD-Largo), 3 mm (MD-Dac) i 1 mm (MD-Nap). Następnie próbki zostały poddane obserwacji mikroskopowej i badaniom mikrotwardości przeprowadzonym z zastosowaniem wgłębnika Vickersa (HV), obciążenia 500 g i czasu działania obciążenia 15 s (Pense 2000; Fulford i in. 2005; Jakielski, Notis 2000). Po tym czasie zmierzono twardość próbki, używając twardościomierza Zwick/Roell Z HV 10, znajdującego się w Pracowni Archeometrii i Konserwacji Zabytków Archeologicznych w Instytucie Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego (dalej PAiKZA). Badania każdej próbki wykonano przynajmniej pięciokrotnie, a uzyskane wyniki poddano oszacowaniu statystycznemu, wyznaczając wartości minimalnej ( $HV_{min}$ ), maksymalnej ( $HV_{max}$ ) i średniej twardości ( $HV_{0,5}^{sr}$ ) oraz średniego odchylenia standardowego ( $S^{sr}$ ).

Dla wybranych próbek (w stanie nietrawionym i po wytrawieniu 5%  $HNO_3$ ) wykonano także badania z użyciem mikroskopu optycznego (Neophot 32) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego z mikrosondą rentgenowską (JEOL-5800 LV z detektorami SE i BSE i analizatorem OXFORD ISIS 300). Dodatkowo przeprowadzono pomiary twardości metodą Vickersa, stosując obciążenie 1 kG, działające 15 s. Analizy te zostały wykonane w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej (laboratorium I-19).

#### *Wyniki badań*

##### *Narzędzia i przedmioty codziennego użytku*

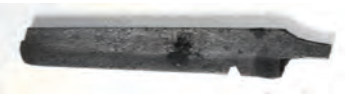
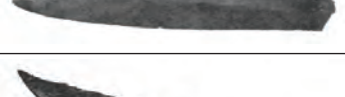
Badaniom poddano 17 noży metalowych, wykonanych z żelaza lub stali. Były to przedmioty o różnej wielkości (długości od 6,5 do 16 cm) i różnym stanie zachowania. Część z nich różniła się już makroskopowo, zwłaszcza w obrębie ostrza (charakterystyczne wkładki o ciemnoszarej barwie), a także knagi (widoczne ślady dziwerowania).

Do badań twardości wytypowano także trzy fragmenty nożyc, fragment piły (lub sierpa) i siekiery, trzy fragmenty krzesiw żelaznych, trzy szydła żelazne i pięć igieł.

Badane próbki noży charakteryzują się różnicami w obrazie makroskopowym, które są zgodne z doniesieniami literaturowymi na temat średniowiecznych znalezisk noży. R.F. Tylecote (1981) w paragrafie o strukturze noży wymienia cztery typy:

1) typ A – nazywany typem sandwichowym i zbudowany z rdzenia stalowego i „okładzin” żelaznych.

Tabela 9. Wykaz zabytków poddanych badaniom metaloznawczym

| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |       |       | Zdjęcie                                                                             | Opis                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----|---------|----------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer. | grub. |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 1   | 578/05  | 12,8           | 1,88  | 0,3   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; ślady zgrzewania ostrza                                                                                                                                                                                                            |
| 2   | 777/05  | 6,5            | 1,9   | 0,4   |    | fragment głowni noża; żelazo; po jednej stronie pojedyncza, po drugiej podwójna strudżina                                                                                                                                                                                               |
| 3   | 370/05  | 11,2           | 1,32  | 0,5   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym fragmentem trzpienia; tylec prosty, czubek ostrza ułamany; nakładka                                                                                                                                                                            |
| 4   | 586/05  | 12,3           | 1,9   | 0,4   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; jedna strona głowni płaska, druga wzmocniona wyoblaniem na całej długości; trzpień bardzo długi w stosunku do głowni; nóż do celów specjalnych                                                                                     |
| 5   | 81/05   | 10,5           |       | 0,3   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; lekko łukowaty tylec przy zakończeniu ma dwa naprzeciwległe trójkątne wycięcia, głownia kończy się nie spiczasto, ale tępo, z lekkim trójkątnym wklęsnięciem; na jednej stronie głowni podłużna wklęsłość przypominająca strudżinę |
| 6   | 100/05  | 12,1           | 1,7   | 0,4   |  | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym fragmentem trzpienia; tylec prosty, nakładka                                                                                                                                                                                                   |
| 7   | 752/05  | 12,9           | 1,25  | 0,4   |  | głownia noża z lekko łukowatym tylcem i obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; ślady zgrzewania ostrza                                                                                                                                                                                   |
| 8   | 528/06  | 9,7            | 1,4   | 0,4   |  | fragment wygiętej głowni noża                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 9   | 366/06  | 10,3           | 1,45  | 0,3   |  | nóż z łukowatym tylcem i trzpieniem tkwiącym w ułamanej, drewnianej rękojeści; po obu stronach szerokie strudżiny, a w nich ślady dziwerowania                                                                                                                                          |
| 10  | 351/06  | 16,3           | 1,85  | 0,4   |  | wygięta głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; po obu stronach szeroka strudżina, a w niej ślady dziwerowania                                                                                                                                                             |
| 11  | 371/05  | 10,5           | 1,6   | 0,4   |  | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; tylec lekko wklęsły, koniec głowni skośnie ścięty                                                                                                                                                                                  |
| 12  | 590/05  | 16,0           | 1,7   | 0,4   |  | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem                                                                                                                                                                                                                                     |

## 18. ANALIZY METALOGRAFICZNE

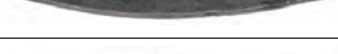
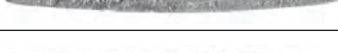
| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |       |       | Zdjęcie                                                                             | Opis                                                                                                    |
|-----|---------|----------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer. | grub. |                                                                                     |                                                                                                         |
| 13  | 347/06  | 12,5           | 1,5   | 0,3   |    | fragment głowni noża z lekko łukowatym tylcem, ułamanym czubkiem i obustronnie wyodrębnionym trzpieniem |
| 14  | 147/05  | 9,6            | 1,45  | 0,3   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem; tylce prosty, na końcu łukowato wycięty            |
| 15  | 82/05   | 9,9            | 1,6   | 0,4   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem                                                     |
| 16  | 349/06  | 11,1           | 2,0   | 0,3   |    | fragment głowni noża                                                                                    |
| 17  | 757/05  | 16,0           | 2,1   | 0,3   |    | głownia noża z obustronnie wyodrębnionym trzpieniem                                                     |
| 18  | 777/05  |                |       |       |    | fragment ostrza siekiery                                                                                |
| 19  | 777/05  | 9,6            | 1,4   | 0,3   |   | fragment piły (lub sierpa); żelazo; ostrze ząbkowane                                                    |
| 20  | 522/05  | 19,6           | 23,0  |       |  | fragment nadłamanych i wygiętych nożyc kabłąkowych                                                      |
| 21  | 368/05  | 16,2           | 2,5   |       |  | fragment nożyc z zachowanym ramieniem i zaczątkiem kabłąka                                              |
| 22  | 353/06  | 10,2           | 1,4   |       |  | fragment wygiętych nożyc kabłąkowych                                                                    |
| 23  | 3/06    | 9,25           | 2,6   | 0,5   |  | krzesiwo dwukabłąkowe, z wolutowato uformowanymi zakończeniami kabłąków                                 |
| 24  | 588/05  | 8,1            | 2,1   | 0,5   |  | krzesiwo ogniwkowe, w połowie zgięte                                                                    |
| 25  | 582/05  | 11,5           | 2,5   | 0,5   |  | krzesiwo ogniwkowe                                                                                      |
| 26  | 430/05  | 7,5            | 0,16  |       |  | igła z częściowo ułamanym uszkiem                                                                       |
| 27  | 721/06  | 4,2            | 0,09  |       |  | cztery igły, przy dwóch wygiętych egzemplarzach zachowane uszka                                         |
| 28  | 721/06  | 4,4            | 0,16  |       |                                                                                     |                                                                                                         |
| 29  | 721/06  | 3,9            | 0,16  |       |                                                                                     |                                                                                                         |
| 30  | 721/06  | 3,2            | 0,14  |       |                                                                                     |                                                                                                         |

Tabela 9. cd.

| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |       |       | Zdjęcie                                                                             | Opis                                                    |
|-----|---------|----------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer. | grub. |                                                                                     |                                                         |
| 31  | 85/05   | 11,0           | 0,4   |       |    | szydło obustronne, o przekroju romboidalnym             |
| 32  | 380/05  | 7,0            | 0,3   |       |    | ułamane w połowie szydło o przekroju romboidalnym       |
| 33  | 430/05  | 7,8            | 0,4   |       |    | szydło obustronne, o przekroju romboidalnym             |
| 34  | 245/05  | 10,8           | 7,1   | 0,4   |    | podkowa żelazna z zachowanym jednym ramieniem           |
| 35  | 363/05  | 12,3           | 10,2  | 0,6   |   | podkowa żelazna z niewielkim ubytkiem w części gryfowej |
| 36  | 407/05  | 10,0           | 10,0  | 0,4   |  | podkowa żelazna                                         |
| 37  | 426/05  | 5,9            | 2,0   | 0,3   |  | fragment podkowy                                        |
| 38  | 715/06  | 12,4           | 10,0  | 0,5   |  | podkowa żelazna                                         |

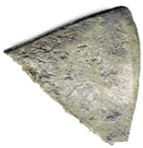
## 18. ANALIZY METALOGRAFICZNE

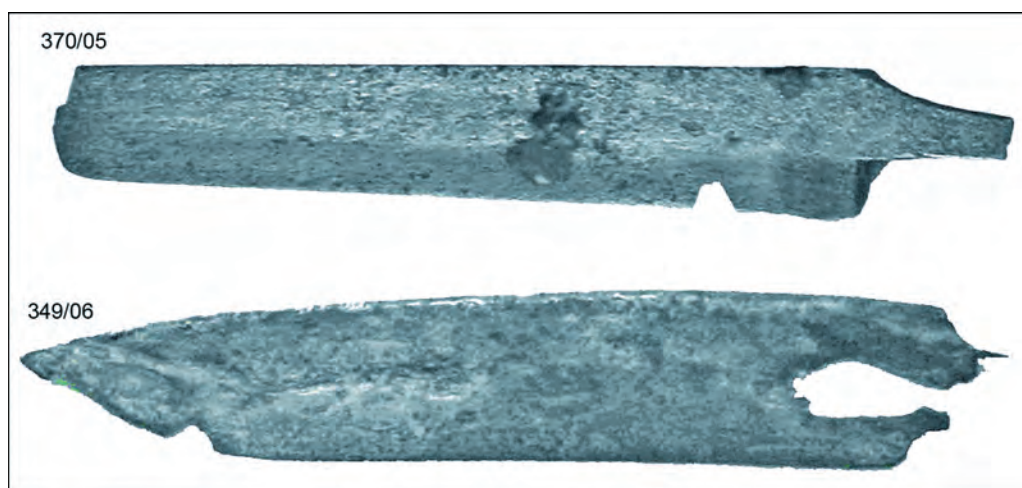
| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |       |       | Zdjęcie                                                                             | Opis                                          |
|-----|---------|----------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer. | grub. |                                                                                     |                                               |
| 39  | 252/05  | 8,6            | 8,9   | 0,3   |    | podkowa żelazna, bardzo zdegenerowana         |
| 40  | 94/05   | 9,5            | 2,8   | 0,3   |    | podkowa żelazna z zachowanym jednym ramieniem |
| 41  | 795/05  | 5,8            | 3,2   | 0,4   |    | fragment podkowy z jednym zachowanym gniazdem |
| 42  | 717/05  | 12,5           | 3,3   | 0,5   |  | jedno ramię podkowy z zachowanym podkowiakiem |
| 43  | 60/05   | 4,45           | 2,8   | 0,7   |  | hak z ułamanym końcem                         |
| 44  | 587/05  | 11,4           | 3,8   | 0,7   |  | hak z rozklepaną płytką u nasady wygięcia     |
| 45  | 718/06  | 8,8            | 7,0   | 0,3   |  | zdeformowany hak z taśmy                      |
| 46  | 95/05   | 11,4           | 2,9   | 0,6   |  | hak z ułamanym końcem                         |
| 47  | 204/05  | 14,0           | 3,3   | 0,6   |  | hak wykonany z taśmy                          |

Tabela 9. cd.

| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |             |            | Zdjęcie                                                                             | Opis                                                                                                                                                                                                    |
|-----|---------|----------------|-------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer.       | grub.      |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                         |
| 48  | 404/06  | 10,0           | 1,6         | 0,6        |    | hak z ułamanym wygięciem, wykonany ze sztabki                                                                                                                                                           |
| 49  | 454/06  | 6,7            | 4,8         | 1,0        |    | taśmowata obejma w kształcie spłaszczonego półkola; żelazo ze śladami cynowania                                                                                                                         |
| 50  | 569/05  | 6,8            | 2,9         | 0,8        |    | taśmowata obejma o kątach prostych                                                                                                                                                                      |
| 51  | 277/05  | 4,2            | 3,9         | 1,1        |   | łukowato wygięta taśma o zwężających się końcach – przypuszczalnie fragment taśmowatej obejmy                                                                                                           |
| 52  | 451/06  | 8,0            | 5,6         | 0,2        |  | okucie taśmowate, z jednej strony zwężające się, na obu końcach haczykowato zagięte; na długości trzy otwory                                                                                            |
| 53  | 367/06  | 2,2<br>7,0     | 1,3<br>0,45 | 0,4<br>0,1 |  | podkowiak, gwóźdź                                                                                                                                                                                       |
| 54  | 397/06  | 5,0<br>9,0     | 1,3<br>1,2  | 0,4<br>0,5 |  | dwa gwoździe                                                                                                                                                                                            |
| 55  | 409/06  | 6,0            | 0,8         | 0,4        |  | gwóźdź sztabkowy                                                                                                                                                                                        |
| 56  | 326/05  | 13,2           | 3,6         |            |  | ostroga z bodźcem gwiaździstym, kółko o sześciu promieniach; kabłąk wygięty kolankowato, zakończony ogniwkowym zaczepem, w którym tkwi okucie; styk ramion rozszerzony trójkątnie; jedno ramię utracone |
| 57  | 99/05   | 10,8           | 0,6         |            |  | ostroga z lekko odchylonym bodźcem, zakończonym dwupiramidalnym kolcem, osadzonym na szyjce; kabłąk z boku prosty, brak jednego ramienia; zaczep ósemkowy, w jednym otworze tkwi nit                    |
| 58  | 772/05  | 11,7           | 1,0         |            |  | kolankowato wygięte ramię ostrogi, zakończone ósemkowato-ogniwkowatym zaczepem; przy niezrachowanym styku ramion płatkowate, zdobione wycięciami poszerzenie; ramię również zdobione nacięciami         |

## 18. ANALIZY METALOGRAFICZNE

| Lp. | Nr inw. | Wymiary (w cm) |       |       | Zdjęcie                                                                             | Opis                                                                                                                                                                  |
|-----|---------|----------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |         | dług.          | szer. | grub. |                                                                                     |                                                                                                                                                                       |
| 59  | 139/05  | 9,2            | 0,8   |       |    | ostroga z zachowaną dolną partią widełek; styk ramion rozszerzony trójkątnie; kabłąk z boku wygięty, kolankowato zakończony ogniwkowym zaczepem; jedno ramię utracone |
| 60  | 782/05  | 9,9            | 0,9   |       |    | fragment kolankowato wygiętego ramienia ostrogi z częściowo zachowanym ogniwkowym zaczepem                                                                            |
| 61  | 448/05  | 7,9            | 0,9   |       |    | fragment międzyzębia dwuczłonowego wędzidła                                                                                                                           |
| 62  | 367/05  | 9,5            |       |       |    | międzyzębie dwuczłonowego wędzidła, z zachowanym ogniwnem                                                                                                             |
| 63  | 428/05  | 6,2            | 1,0   |       |   | grot strzały z tulejką i liściem z jednostronnie zaznaczonym żeberkiem; żelazo, w tulejce tkwi fragment drewna                                                        |
| 64  | 89/05   | 1,6            |       | 0,2   |  | jedno kółko kolczugi; końce rozklepane, z otworkiem                                                                                                                   |
| 65  | 399/05  |                |       | 0,15  |  | fragment kolczugi; żelazo; łącznie 28 zgrzewanych kółek                                                                                                               |
| 66  | 491/06  | 5,3            | 4,0   | 0,9   |  | fragment ostrza topora                                                                                                                                                |
| 67  | 795/05  | 8,9            | 8,8   | 0,6   |  | ułamek strzemięcia z trójkątnie zwieńczoną zawieszka i przyległym fragmentem kabłąka                                                                                  |



Ryc. 235. Porównanie obrazu makroskopowego wybranych noży: nóż z tzw. wkładką stalową (typ B) – nr inw. 370/05; nóż ze stali homogenicznej (typ C) – nr inw. 349/06. Fot. B. Miazga

Fig. 235. Comparison of macroscopic view of selected knives: knife with a „steel insert” (type B) – inv. no. 370/05; knife of homogeneous steel (type C) – inv. no. 349/06. Photo. B. Miazga

Ostrzenie takiego noża zawsze odsłania ostrą, stalową krawędź;

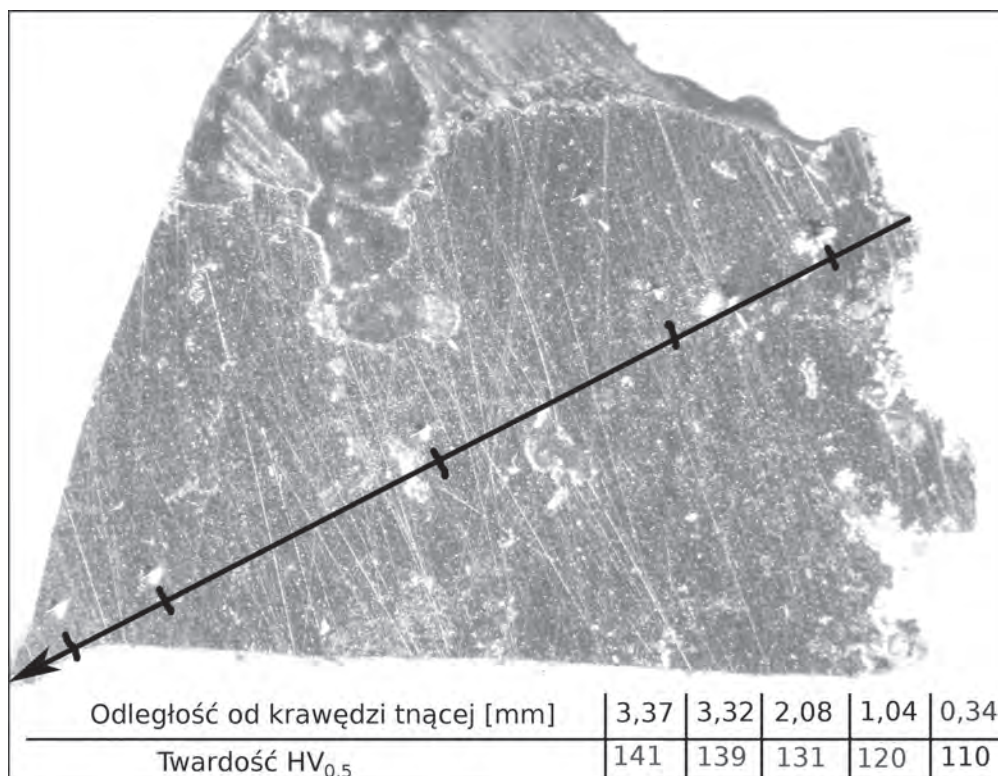
2) typ B – nóż z tzw. wkładką stalową, która poprawia właściwości noża, ale po jej zużyciu nóż staje się bezużyteczny;

3) typ C – nóż wykonany z tzw. homogenicznej stali, uzyskiwany z warstw stopu żelaza, po obrób-

ce termicznej uzyskuje się jednolitą stal w obrębie ostrza;

4) typ D – nóż z rdzeniem żelaznym i stalową okładziną w kształcie odwróconej litery A.

Noże z ulic Starego Miasta we Wrocławiu dobrze oddają tę klasyfikację. Analizując znaleziska w skali makroskopowej (ryc. 235), odnajdujemy najbardziej



Ryc. 236. Wyniki badań twardości noża (nr inw. 347/06) jako funkcja odległości od krawędzi tnącej

Fig. 236. Testing knife hardness (inv. no. 347/06) as a function of the distance from the cutting edge

charakterystyczne w późnym średniowieczu typy noży, a mianowicie B i C. Noże tych typów, jak przytacza Tylecote (1981), wyróżniają się także pod względem twardości. Przykładowo nóż ze stalową wkładką na ostrzu tnącym (typ B) może mieć twardość nawet bliską 700–900 HV, choć najbardziej typowy jest zakres twardości 250–460 HV, wyznaczony dla dziewięciu irlandzkich noży, podczas gdy twardość noża typu A jest dużo niższa i wynosi 239 HV. Twardość równa lub mniejsza niż 200 HV może świadczyć o przewadze ferrytu w strukturze krystalicznej, natomiast obecność dużej ilości twardego martenzytu podnosi twardość do wartości powyżej 400 HV.

Wśród przebadanych noży z ul. Szewskiej odnajdujemy analogie do wyników przytoczonej wyżej pracy Tylecote'a. Tabela 10 zbiera wyniki badań

eksperymentalnych, jakie przeprowadzono dla noży z Wrocławia.

Analizując jej zawartość, łatwo dostrzec pewne prawidłowości. Przebadane noże mają różne poziomy twardości materiałowej. Wychwycono noże o stosunkowo miękkim ostrzu tnącym, którego twardość nie przekracza 200 HV, przykładem są noże o numerach 347/06, 366/06, 590/05 i 81/05, w których wyznaczone doświadczalnie średnie wartości twardości wynoszą odpowiednio 128, 195, 168 i 133 HV. Wartości te sugerują występowanie typowej struktury ferrytycznej dla stali niestopowej (w stanie wyżarzonym). Istotne jest również odnotowanie faktu mniejszej twardości na samym mocno skorodowanym ostrzu oraz niewielkiego wzrostu w głąb ostrza (ryc. 236).

Tabela 10. Wyniki eksperymentalnych badań twardości noży. Oprac. B. Miazga

| Nr inw. | HV <sub>min</sub> | HV <sub>max</sub> | HV <sub>0,5</sub> <sup>śr</sup> | S <sup>śr</sup>    | Uwagi           |
|---------|-------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| 578/05  | 326<br>170        | 488<br>217        | 417<br>194                      | 37<br>9            | ostrze<br>tylec |
| 777/05  | 451<br>459        | 508<br>516        | 484<br>495                      | 11<br>13           | tylec<br>ostrze |
| 370/05  | 189<br>309        | 212<br>323        | 200<br>316                      | 5<br>3             | tylec<br>ostrze |
| 586/05  | 92<br>189         | 105<br>234        | 99<br>205                       | 2<br>8             | tylec<br>ostrze |
| 81/05   | 134<br>108        | 162<br>149        | 148<br>219<br>133               | 14<br>dziwer<br>7  | tylec<br>ostrze |
| 100/05  | 187<br>317        | 233<br>355        | 209<br>339                      | 9<br>6             | tylec<br>ostrze |
| 752/05  | 150<br>504        | 173<br>566        | 161<br>542                      | 5<br>11            | tylec<br>ostrze |
| 528/06  | 184<br>566        | 218<br>647        | 201<br>595                      | 7<br>16            | tylec<br>ostrze |
| 366/06  | 219<br>144        | 234<br>247        | 224<br>195                      | 4<br>18            | tylec<br>ostrze |
| 351/06  | 134<br>941        | 139<br>1373       | 136<br>252<br>1146              | 1<br>dziwer<br>112 | tylec<br>ostrze |
| 371/05  | 187<br>109        | 363<br>265        | 273<br>174                      | 29<br>26           | tylec<br>ostrze |
| 590/05  | 128               | 201               | 168                             | 16                 | ostrze          |
| 347/06  | 110               | 141               | 128                             | 6                  | ostrze          |
| 147/05  | 270               | 319               | 301                             | 9                  | ostrze          |
| 82/05   | 381               | 389               | 386                             | 2                  | ostrze          |
| 349/06  | 480               | 508               | 496                             | 5                  | ostrze          |
| 757/05  | 368               | 397               | 384                             | 5                  | ostrze          |

Wartości tak wyznaczonej twardości, obraz mikroskopowy, a także ocena stanu zachowania zabytku pozwalają uznać, że w nożach tych znajduje się przewaga struktury ferrytycznej, czyli jest to roztwór niemalże czystego żelaza z bardzo niewielkimi wtrąceniami węglowych struktur żelaza (np. węglików) i żużli. Noże takie charakteryzują się bardzo słabą biernością chemiczną i w trakcie zalegania w warstwach ziemnych ulegają licznym procesom korozyjnym. W efekcie są najsłabiej zachowanymi nożami spośród grupy przebadanych znalezisk z ulic Starego Miasta (ul. Szewskiej), a ich cechą charakterystyczną jest bardzo skorodowana i zniszczona część tnąca ostrza oraz stosunkowo dobrze zachowany tylec o kilkakrotnie większej grubości.

Analiza noży z widocznymi śladami obróbki metalurgicznej (obecnością wkładki stalowej) wykazała natomiast dużo lepszy stan ich zachowania, charakteryzujący się mniej zdegenerowanym ostrzem, z dobrze zachowaną krawędzią tnącą (ryc. 237).

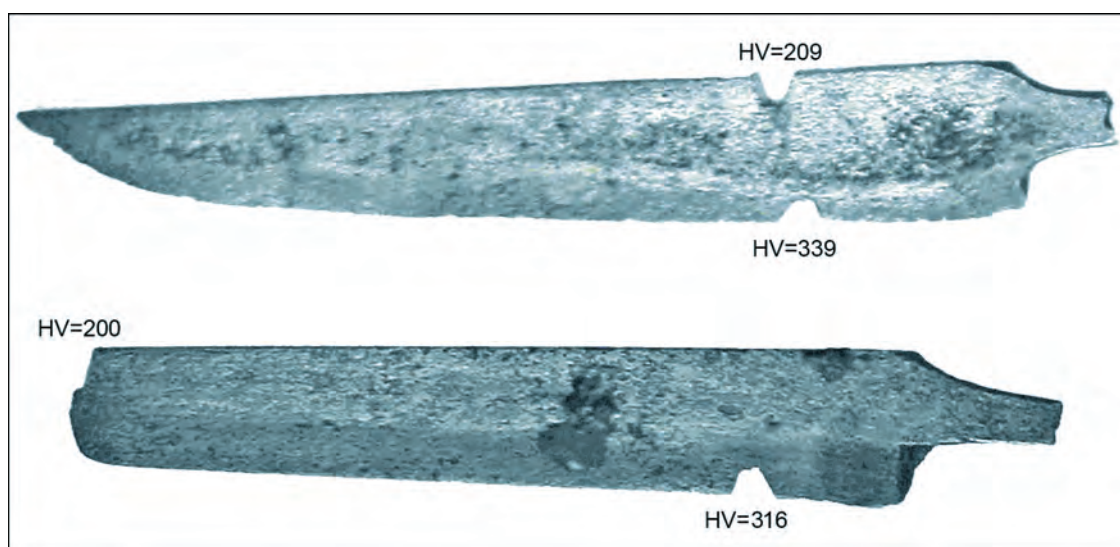
Cechą charakterystyczną tych noży okazała się różnica w twardości pomiędzy tyłcem a ostrzem główni. Wielkość tych różnic była zróżnicowana i wynosiła od 100 do 1000 HV (tabela 10). Jest to także zgodne z doniesieniami w literaturze. Pense (2000), przytaczając obrazy mikroskopowe dwóch obszarów noża (tylca i ostrza), ukazuje istniejące różnice strukturalne i związane z nimi różnice w wynikach pomiarów twardości. I tak charakterystyczne dla „miękkiego” tylca są: mniejsza zawartość węgla, obecność struktury ferrytu i kolonii perlitu oraz żużli. Natomiast twardsze ostrze zawiera:

więcej węgla, sporą ilość struktury austenitu, perlitu, ale także żużel i tlenki.

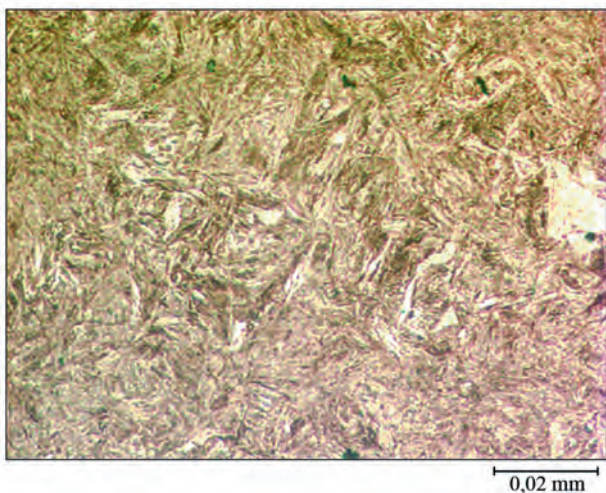
Analizując wyniki badań noży z ulic Wrocławia, odnajdujemy w zbiorze nóż o numerze 370/05, z wyraźnym stalowym ostrzem tnącym (wkładka o barwie ciemnoszarej), który posiada twardość 316 HV. Pomiar charakteryzował się bardzo dużą powtarzalnością, wszystkie wyniki różniły się między sobą o zaledwie kilka jednostek. Analiza twardości tylca także była bardzo powtarzalna, a uzyskany średni wynik to 200 HV.

Badając wyniki twardości uzyskane dla noża o numerze 528/06, zaobserwowano sporą różnicę w twardości ostrza i tylca, ze średnimi wartościami twardości 201 HV (tylec) oraz 595 HV (ostrze). Podobne wyniki uzyskano, wykonując pomiar twardości w laboratorium I-19, gdzie średnia wartość twardości ostrza wyniosła  $645 \pm 92$  HV1; wartość tę uznano za typową dla stali niestopowej o zawartości ok. 0,4% węgla i zahartowanej na „twarde” struktury (martenzyt z bainitem). Dla tylca średnia wartość wyniosła  $182 \pm 15$  HV1, co także jest zgodne z twardością dla struktury ferrytycznej. Prawie trzykrotną różnicę twardości, a więc odmienną budowę krystaliczną, potwierdzają także badania mikroskopowe. Obserwacje obszaru ostrza wykonane na mikroskopie świetlnym i elektronowym wykazały obecność żużelków, krzemianów, a po wytrawieniu – strukturę drobnoiglastego martensytu z wydzieleniami bainitu (ryc. 238–239).

Natomiast analiza obszaru tylca wykazała obecność wtrąceń niemetalicznych w postaci żużli rozmieszczonych nierównomiernie, zgodnie z kierun-

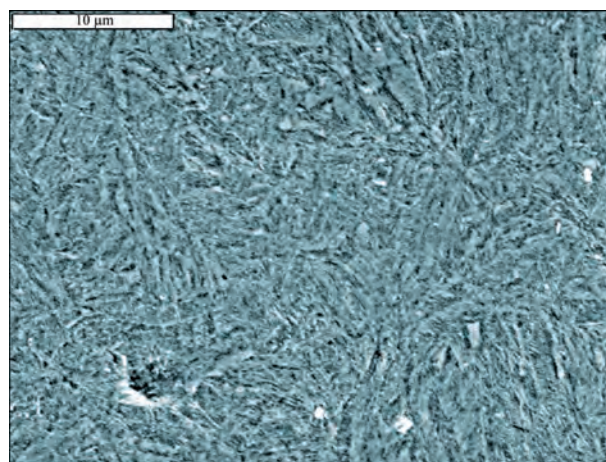


Ryc. 237. Obraz makroskopowy noży z wkładką stalową (nr inw. 100/05, 370/05). Fot. B. Miazga  
Fig. 237. Macroscopic image of knives with a steel insert (inv. no. 100/05, 370/05). Photo. B. Miazga



Ryc. 238. Struktura martenzytu z wydzieleniami bainitu.  
Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna  
(wg W. Dudzińskiego)

Fig. 238. Structure of martensite with precipitates of bainite.  
Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 239. Struktura martenzytu. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ .  
Mikroskopia skaningowa. BSE (wg W. Dudzińskiego)

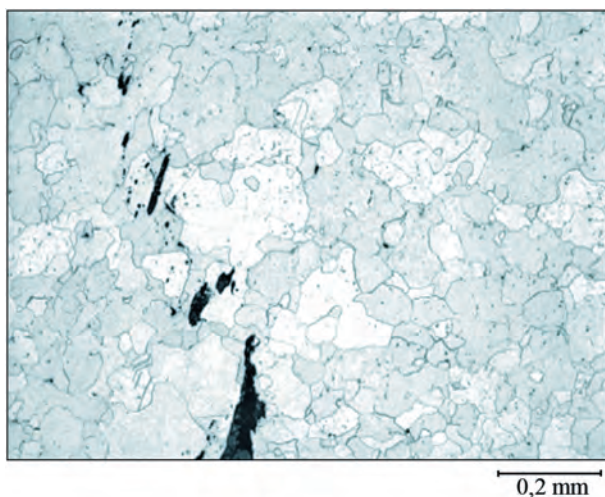
Fig. 239. Structure of martensite. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ .  
Scanning microscopy. BSE (W. Dudziński)

kiem przeróbki plastycznej (kucia), a po wytrawieniu zidentyfikowano strukturę ferrytyczną o zróżnicowanej wielkości ziarna z drobnymi wydzieleniami perlitu i cementytu trzeciorzędowego na granicy ziarn ferrytu (ryc. 240). Zaobserwowano też drobne wydzielenie faz międzymetalicznych powstałych w wyniku procesu starzenia (ryc. 241).

Przeprowadzona mikroanaliza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych badanej próbki obszaru ostrza wykazała obecność: tlenu, żelaza, krzemu, wapnia, manganu i potasu, a dla tylca: tlenu, glinu,

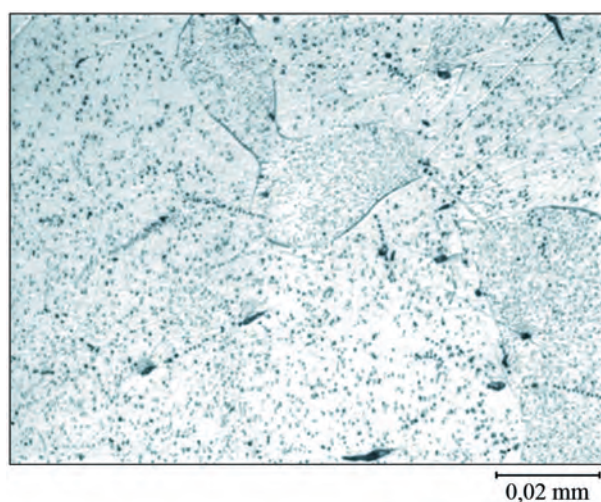
żelaza, krzemu i wapnia (ryc. 242). Stwierdzono, że obecność tych pierwiastków jest związana z występowaniem pozostałości żużli z procesów technologicznych. W osnowie metalicznej ostrza stwierdzono bardzo silny sygnał żelaza (ryc. 243). Wyniki tych analiz są zgodne ze stanem wiedzy na temat procesów wytopu żelaza i dalszej przeróbki surowca na gotowe przedmioty.

Porównując wyniki pozostałych noży, ustalono, że typowa różnica w twardości tylca i ostrza wynosiła 200–400 HV, a wielkość tej różnicy nie była jed-



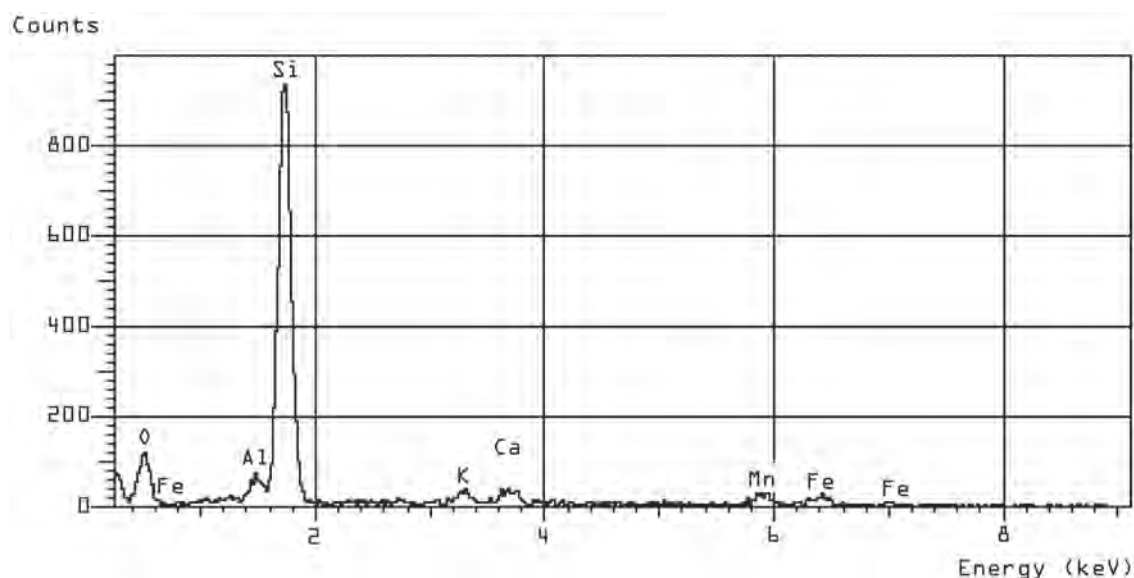
Ryc. 240. Struktura ferrytyczna o zróżnicowanej wielkości ziarna z widocznymi wtrąceniami niemetalicznymi w postaci żużli. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna  
(wg W. Dudzińskiego)

Fig. 240. Ferritic structure with diversified grain size with visible non-metallic precipitates in the form of slag. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



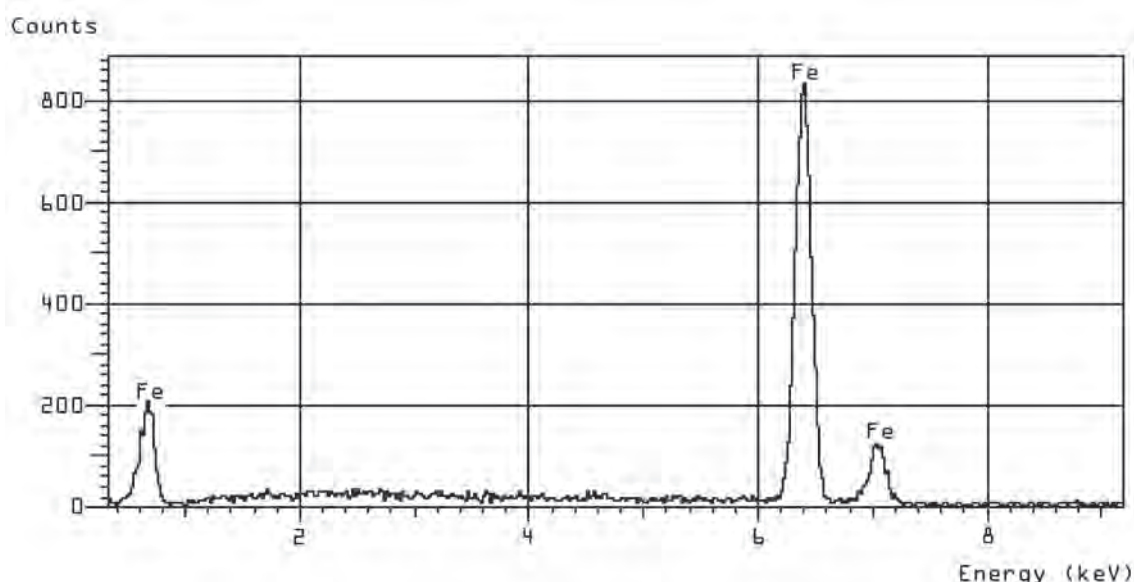
Ryc. 241. Struktura ferrytyczna z drobnymi wydzieleniami faz międzymetalicznych powstałych w wyniku procesów starzenia. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna  
(wg W. Dudzińskiego)

Fig. 241. Ferritic structure with fine precipitates of intra-metallic phases formed as a result of ageing. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 242. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego otrzymane z wtrącenia niemetalicznego (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 242. Sample X-ray spectrum obtained from the non-metallic intrusion (W. Dudziński)



Ryc. 243. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego otrzymane z osnowy metalicznej (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 243. Sample X-ray spectrum obtained from the metallic matrix (W. Dudziński)

noznacznie związana z różnicami w obrazie makroskopowym. Na nożach o numerach 752/05 i 528/06 ślady zgrzewania są bardzo dobrze widoczne, ale pomimo dużej zgodności w twardości obu noży (wyniki odpowiednio 542 i 595 HV) jeden z nich jest bardzo mocno skorodowany, co znaczy, że wkładka została wykonana z nie najlepszej gatunkowo stali. Drugi nóż jest natomiast świetnie zachowany (tabela 9). Największą różnicę w twardości tyłka i ostrza odnotowano dla zabytku o numerze 351/06. Nóż ten, w nadzwyczaj dobrym stanie zachowania, odznaczał

się wyjątkowo miękkim tyłcem o wartości 136 HV oraz bardzo twardym ostrzem, którego wyznaczona twardość wyniosła 1146 HV. Nóż ten był w bardzo niewielkim stopniu pokryty produktami korozji, co również jest zgodne z wynikami analiz przytaczanymi przez Tylecote'a.

W nożu tym odnaleziono i przebadano także ślady dziwerowania. Twardość tego elementu wyniosła 252 HV, co sytuuje ją pomiędzy twardością tyłka i ostrza. Przebadano także inny nóż, o numerze 81/05, noszący pozostałości dziwerowania. Tym

razem twardość wyznaczona wyniosła 219 HV i także ten wynik stanowił wartość pośrednią między wynikami tylca i ostrza. Niestety nie odnaleziono danych w literaturze na temat badań twardości noży dziwerowanych.

Przebadano także grupę noży bez widocznych wkładek czy dziwerowania (nr inw. 777/05, 147/05, 82/05, 349/06, 757/05). Noże te, pomimo różnego stanu zachowania, charakteryzowały się stosunkowo wysoką twardością, która wynosiła od 301 do 496 HV. Taka wartość twardości świadczy o obecności w nich struktur o większej twardości (martenzyt) i może być efektem zarówno wykuwania tych przedmiotów z homogenicznej stali (typ C według Tylecote'a), jak i użycia stalowego rdzenia lub powłoki. Dane literaturowe także potwierdzają otrzymane wyniki badań. Dla noży i innych przedmiotów o cienkiej i ostrej krawędzi Pense (2000) uzyskał wartości w zakresie 200–300 HV. Natomiast analiza tasaka w obrębie jego tylca dała średnią wartość 155 HV, a dla ostrza 213 HV. Jest to zgodne z przebadanymi wrocławskimi nożami, gdzie dla noża o numerze 586/05 twardość tylca wyniosła 99 HV, a ostrza 205 HV. Jednak bardziej zgodne z wrocławskimi próbkami okazały się badania nad nożami do cięcia skóry, gdzie wartość średniej twardości w obrębie ostrza wyniosła co najmniej 430 HV. Odpowiada to pięciu nożom z ul. Szewskiej z Wrocławia (nr inw. 578/05, 777/05, 752/05, 528/06, 349/06). Być może twardość ostrza powyżej 400 HV wskazuje, że noże o tych cechach służyły do cięcia skór?

Badania twardości innych narzędzi i przedmiotów codziennego użytku przyniosły wiele różnorodnych wyników, niekiedy bardzo zaskakujących. W przebadanej grupie znalezisk znalazły się: nożyce, piła, siekiera, krzesiwa, igły, szydła (tabela 11).

Spośród przebadanych ostrych narzędzi (tnących) na szczególną uwagę zasługują nożyce; przebadano fragmenty trzech przedmiotów (nr inw. 368/05, 522/05, 353/06). Pobrane próbki nożyc charakteryzowały się dość dużą homogenicznością w obrębie badanej struktury mikroskopowej, a uzyskane wyniki twardości prezentuje tabela 11. Zaskakujący jest fakt twardości dwóch próbek nożyc, równej twardości przebadanych wcześniej noży lub nawet większej od niej. Próbki nożyc o numerach 522/05 i 353/06 uzyskały średnią twardość odpowiednio 471 i 464 HV, co jest wartością niemałą, lokującą je w górnym zakresie twardości przebadanych zabytków. Trzecia próbka nożyc charakteryzowała się dwukrotnie mniejszą twardością; jej pomiary wykazały bardzo dużą zgodność wyników, a średnia wyniosła 210 HV, co szereguje ten zabytek wśród tzw. miękkich przedmiotów stalowych. Wy tłumaczenie tak dużej różnicy w uzyskanych wynikach dla nożyc nie jest łatwe z uwagi na niewielką liczbę znalezionych nożyc. Także literatura nie dostarcza danych porównawczych, jak miało to miejsce w wypadku noży. Jeśli chodzi o dwie pozostałe próbki narzędzi tnących, a mianowicie piłę i siekierę, to odnaleziono jedynie dane porównawcze dla siekier średniowiecznych. Przebadany fragment ostrza siekier (nr inw. 777/05) charakteryzował się raczej niską wartością

Tabela 11. Wyniki eksperymentalnych badań twardości przedmiotów codziennego użytku. Oprac. B. Miazga

| Zabytek          | Nr inw.    | HV <sub>min</sub> | HV <sub>max</sub> | HV <sub>0,5</sub> <sup>śr</sup> | S <sup>śr</sup> | Uwagi                                      |
|------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|
| piła (lub sierp) | 777/05     | 209               | 235               | 221                             | 6               | ostrze                                     |
| siekiera         | 777/05     | 199               | 273               | 257                             | 14              | ostrze                                     |
| nożyce           | 522/05     | 462               | 521               | 471                             | 16              | ostrze                                     |
|                  | 368/05     | 208               | 214               | 210                             | 1               | ostrze                                     |
|                  | 353/06     | 443               | 477               | 464                             | 8               | ostrze                                     |
| krzesiwa         | 3/06       | 762               | 786               | 776                             | 5               | wyniki pomiarów dla hartowanej powierzchni |
|                  | 588/05     | 218               | 231               | 224                             | 3               |                                            |
|                  | 582/05     | 309               | 332               | 317                             | 5               |                                            |
| igły             | 430/05     | 196               | 221               | 209                             | 5               | ostry koniec                               |
|                  | 721/06 I   | 132               | 157               | 145                             | 6               |                                            |
|                  | 721/06 II  | 78                | 84                | 81                              | 2               |                                            |
|                  | 721/06 III | 84                | 94                | 93                              | 3               |                                            |
|                  | 721/06 IV  | 142               | 167               | 154                             | 12              |                                            |
| szydła           | 85/05      | 174               | 187               | 178                             | 2               | ostry koniec                               |
|                  | 380/05     | 528               | 557               | 536                             | 4               |                                            |
|                  | 430/05 I   | 200               | 229               | 214                             | 5               |                                            |
|                  | II         | 441               | 581               | 490                             | 45              |                                            |

twierdoci, uzyskane wyniki dały średnią wartość 257 HV. Badany fragment ostrza piły także dał zgodne ze sobą wyniki eksperymentalne, ze średnią wartością 221 HV, obszar „ząbkowanego” ostrza tnącego zaś posiadał dużo wyższą wartość twierdoci, średnio 301 HV.

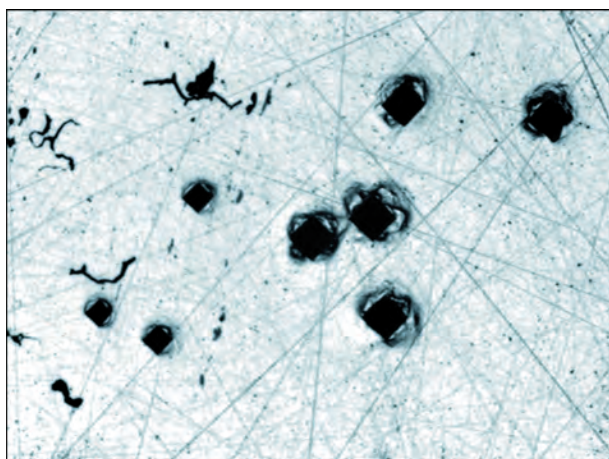
Analiza innych przedmiotów codziennego użytku z grupy przedmiotów z ostrym końcem (igły i szydła) wykazała, że przedmioty te wykonano z żelaza z niewielką domieszką węgla, czy też bez zabiegów wzmacniających (np. kucia, hartowania). Przebadano pięć igieł żelaznych, a zmierzona wartość twierdoci mieściła się w zakresie 81–209 HV. Są to najniższe z uzyskanych w trakcie badań wyników twierdoci. Może to wynikać z przeznaczenia tych przedmiotów, możliwości ich gubienia oraz niewielkiej ceny produktu. Natomiast przebadane cztery szydła okazały się dużo twardsze niż igły. Zakres wyznaczanej twierdoci wyniósł 178–536 HV, co umiejscawia szydła w szeregu średnio i bardzo twardych przedmiotów wykonanych ze średniowiecznej stali. Jest to zgodne także z funkcją szydeł, których głównym przeznaczeniem było wykonywanie otworów w skórze, niekiedy grubej i twardej, a więc sta-

wiającej znaczny opór materiałowy. Miękkie szydło nie spełniłoby swojego zadania i stąd wysoka twierdosc przebadanych szydeł, która jest konsekwencją np. hartowania. Jako przykład można tu przytoczyć próbkę o numerze 430/05, gdzie w trakcie badań twierdoci wychwycono linię odgradzającą obszar o niskiej twierdoci (ok. 200 HV) od obszaru o wysokiej twierdoci (powyżej 500 HV), co jest prezentowane na ryc. 244. Linia ta przebiega wzdłuż wtrąceń niemetalicznych, jakie zaobserwowano w analizowanym obszarze.

Natomiast bardzo interesująca okazała się analiza wyników pomiarów twierdoci krzesiw, których wartości, tylko dla zahartowanej powierzchni, podano w tabeli 11. Analiza rozkładu i zmian twierdoci krzesiw jest przedstawiona w tabeli 12. Analizując wyniki pomiarów twierdoci, można stwierdzić, że krzesiwa zostały poddane zabiegom kowalskim, a zwłaszcza hartowaniu, o czym świadczą bardzo wysokie wyniki twierdoci w zewnętrznych, przypowierzchniowych warstwach próbek i dużo niższe (nawet trzykrotnie, dla próbki krzesiwa o numerze 3/06) wyniki dla wnętrza badanych próbek.

Analiza metalograficzna, wykonana na Politechnice Wrocławskiej, potwierdziła powyżej omówione wyniki badań. Pomiary twierdoci dla próbki krzesiwa o numerze 3/06 dały rezultat 192 HV dla rdzenia oraz maksymalną wartość 841 HV w warstwie zahartowanej. Wykonano także rozkład twierdoci na przekroju poprzecznym próbki w funkcji odległości od powierzchni zewnętrznej, co obrazuje ryc. 245.

Badania mikroskopowe, wykonane w świetle widzialnym na próbkach wytrawionych nitałem, potwierdziły istnienie zahartowanej warstwy o nierównomiernej grubości (od 0,5 do 0,8 mm od powierzchni), składającej się z drobnoiglastego martenzytu z wydzieleniami trostytu. Obraz mikroskopowy wskazał jeszcze dwie inne warstwy: warstwę przejściową (struktura drobnoiglastego martenzytu z pasmami ferrytu) oraz najbardziej wewnętrzną warstwę o strukturze ferrytycznej (ryc. 246–247). Powiększenia obrazów mikroskopowych bardzo dobrze obrazują istniejące różnice w twierdoci dla wnętrza i zewnętrznej powierzchni próbki, co zostało ukazane na ryc. 248. Wykonane analizy jakościowe

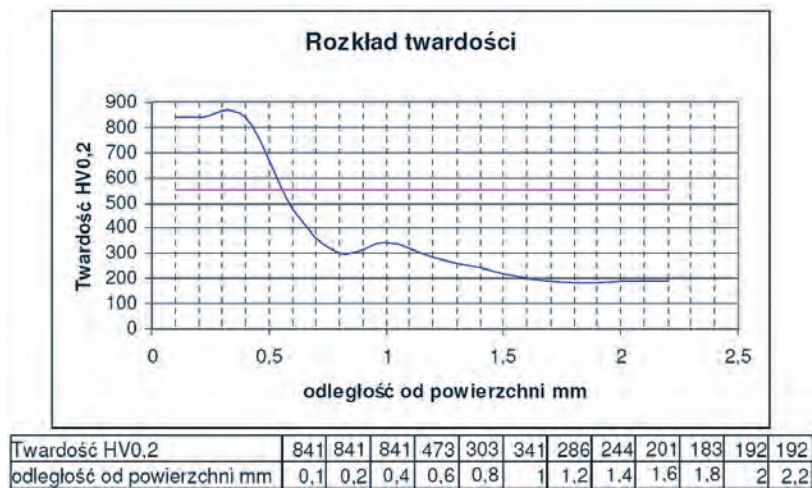


Ryc. 244. Obraz mikroskopowy próbki szydła o numerze 430/05 – wyróżnione obszary o różnej twierdoci. Mikroskopia świetlna, powiększenie 40-krotne. Fot. B. Miazga

Fig. 244. Microscopic image of awl sample no. 430/05 – highlighted areas of varying hardness. Light microscopy, magnified 40×. Photo. B. Miazga

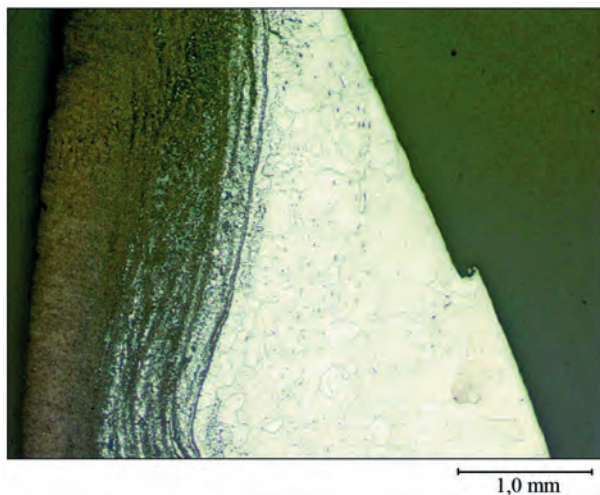
Tabela 12. Rozkład twierdoci krzesiw w funkcji odległości od powierzchni zewnętrznej przedmiotu. Oprac. B. Miazga

| Nr inw. | Rdzeń wewnętrzny → powierzchnia zewnętrzna |     |     |     |     |     |     |
|---------|--------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 3/06    | 180                                        | 192 | 222 | 365 | 508 | 762 | 786 |
| 588/05  | 141                                        | 160 | 163 | 172 | 192 | 218 | 231 |
| 582/05  | 230                                        | 235 | 255 | 309 | 312 | 313 | 332 |



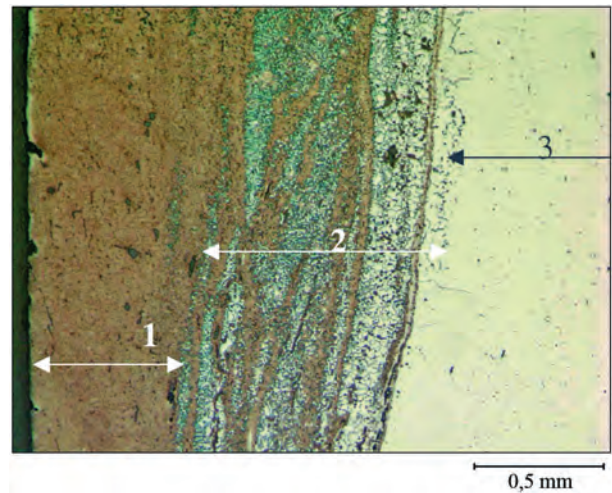
Ryc. 245. Przebieg zmian twardości na przekroju poprzecznym próbki i tabelaryczne zestawienie wyników pomiarów twardości (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 245. Changes in hardness seen in a cross-section of sample and table of hardness results (W. Dudziński)



Ryc. 246. Widok ogólny przekroju poprzecznego badanej próbki. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 246. General view of cross-section of investigated sample. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 247. Powiększony fragment obszaru pokazanego na ryc. 246. Przekrój poprzeczny badanej próbki z zaznaczonymi obszarami 1, 2 i 3 (wg W. Dudzińskiego): 1 – warstwa zahartowana składająca się z drobnoiglastego martenzytu z wydzieleniami trostytu; 2 – warstwa przejściowa składająca się z drobnoiglastego martenzytu z pasmami ferrytu; 3 – struktura ferrytyczna rdzenia. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna

Fig. 247. Magnified fragment of area shown in fig. 246. Cross-section through the investigated sample showing areas 1, 2 and 3 (W. Dudziński): 1 – quenched layer of finely acicular martensite with precipitates of trostite; 2 – transitional layer of finely acicular martensite with bands of ferrite; 3 – ferritic structure of the core.

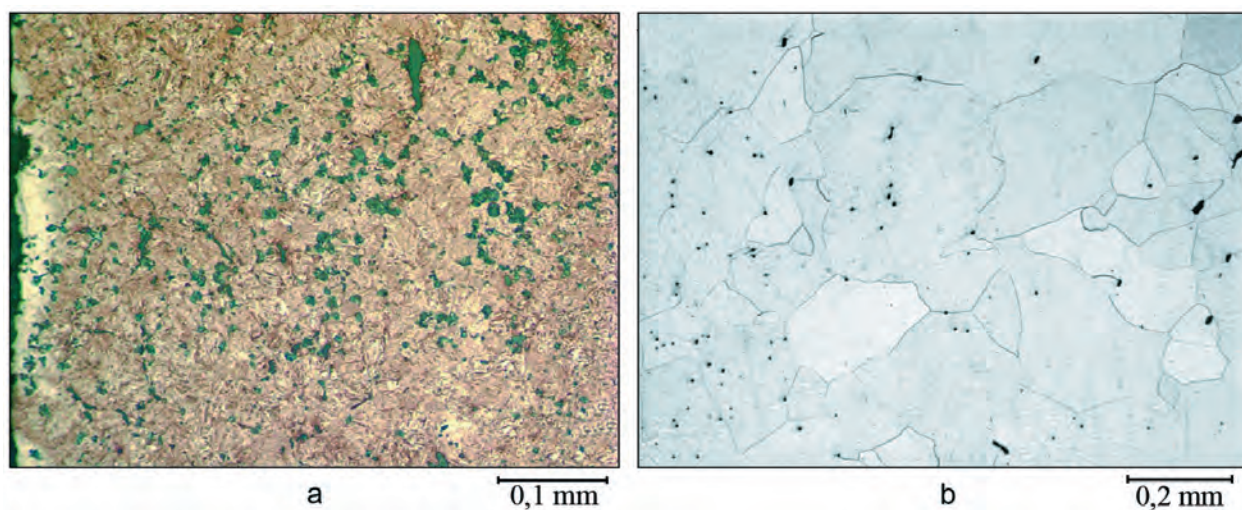
Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy

dla wtrąceń niemetalicznych potwierdziły obecność żużli i krzemianów (glin, krzem, fosfor, potas, wapń i żelazo – ryc. 249a). Natomiast faza metaliczna wykazała istnienie refleksów pochodzących od żelaza i krzemu (ryc. 249b).

#### Militaria

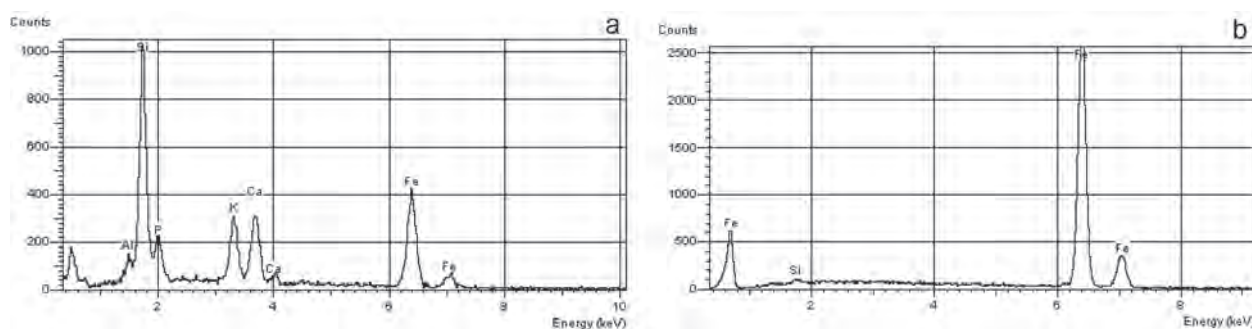
Następną grupę zabytków, które poddano badaniom twardości, stanowiły militaria. Przebadano 21 zabytków, a uzyskane wyniki przedstawiają tabele 13–14. Spośród przedmiotów stanowiących uzbro-

jenie wojownika analizie poddano fragment grotu, dwa kółka od kolczug, wycinek ostrza topora. Z akcesoriów jeźdźca i konia wybrano pięć ostróg, dwa wędzidła, strzemie oraz dziewięć podków.



Ryc. 248. Obraz mikroskopowy: a – struktura przy powierzchni próbki składająca się z drobnoiglastego martenzytu z wydzieleniami troostytu (warstwa 1); b – struktura ferrytu o zróżnicowanej wielkości ziarna z drobnymi wydzieleniami wtrąceń niemetalicznych (warstwa 3). Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 248. Microscopic image: a – structure next to the surface of the sample of finely acicular martensite with precipitates of troostite (layer 1); b – ferrite structure of diversified grain size with fine precipitates of non-metallic intrusions (layer 3). Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 249. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego otrzymane z wtrącenia niemetalicznego (a) i z osnowy metalicznej (b) (wg W. Dudzińskiego)

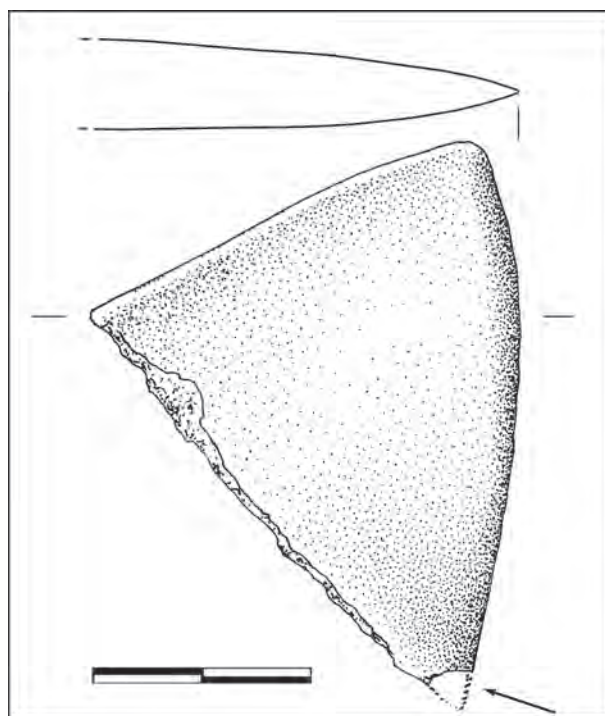
Fig. 249. Sample X-ray spectrum obtained from the non-metallic precipitate (a) and from the metallic matrix (b) (W. Dudziński)

Tabela 13. Wyniki badań twardości militariów. Oprac. B. Miazga

| Zabytek  | Nr inw. | HV <sub>min</sub> | HV <sub>max</sub> | HV <sub>0,5</sub> <sup>śr</sup> | S <sup>śr</sup> |
|----------|---------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|
| ostrog   | 326/05  | 154               | 175               | 163                             | 4               |
|          | 99/05   | 146               | 163               | 156                             | 3               |
|          | 772/05  | 170               | 186               | 180                             | 3               |
|          | 139/05  | 160               | 175               | 166                             | 3               |
|          | 782/05  | 165               | 179               | 171                             | 3               |
| wędzidła | 367/05  | 151               | 156               | 154                             | 1               |
|          | 448/05  | 166               | 183               | 174                             | 3               |
| grot     | 428/05  | 164               | 168               | 166                             | 1               |
| kolczugi | 89/05   | 192               | 206               | 202                             | 3               |
|          | 399/05  | 125               | 130               | 127                             | 1               |
| topór    | 491/06  | 336               | 373               | 355                             | 7               |
| strzemię | 795/05  | 186               | 209               | 193                             | 4               |

Przeanalizowane zabytki w przeważającej mierze charakteryzowały się stosunkowo niską twardością materiału użytego do ich produkcji, mieszczącą się w zakresie 100–200 HV. Zmierzona twardość ostróg wynosiła 160–180 HV, twardsze okazało się analizowane strzemię (193 HV). Badany grot, który podejrzewano o wyższą twardość, dał średni wynik pomiaru na poziomie 166 HV. Wynik ten jest jednak zgodny z przeznaczeniem grotu, który najczęściej był przedmiotem jednorazowego użytku, a zatem nie produkowano go z materiału wysokiej jakości. Właśnie stosowanie materiału taniego, o niskiej zawartości węgla, i bez drogich zabiegów produkcyjnych, daje odzwierciedlenie w twardości przedmiotów, które badał Pense (2000). Wyznaczony zakres dla grotów był następujący: 140–194 HV, ze średnią 164 HV dla późnorzymskiego grotu włóczni, 140 HV dla grotu strzały z ok. 500 r. oraz 153 HV dla grotu datowanego na wyprawy krzyżowe (ok. 1100 r.). Są to wartości zgodne z twardością wyznaczoną eksperymentalnie dla grotu o numerze 428/05 i sugerują, że w zabytku mamy do czynienia ze strukturą ferrytyczną i tzw. zimnym wykuwaniem. Natomiast przebadany fragment ostrza topora miał twardość dwukrotnie większą – średnia 355 HV (ryc. 250–251).

Wartość ta wykazuje podobieństwo do analizowanych noży oraz nożyc, a zwłaszcza próbek zabytków o numerach 82/05, 757/05, 147/05, 100/05, 370/05. Pozwala to na wysunięcie hipotezy o pewnych różnicach między surowcem wykorzystywanym do produkcji narzędzi użytku domowego (noże, nożyce) a surowcem do wyrobu broni. Można też

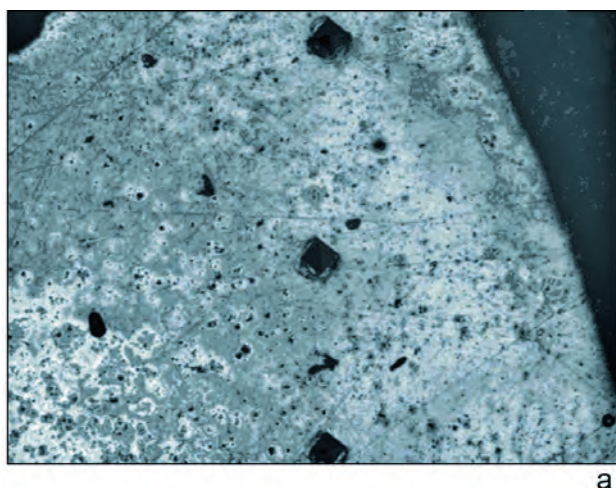


Ryc. 250. Obraz makroskopowy topora (nr inw. 491/06) z zaznaczonym miejscem pobrania próbki. Rys. N. Lenkow  
Fig. 250. Macroscopic image of battle axe (inv. no. 491/06) showing area from which the sample was taken.

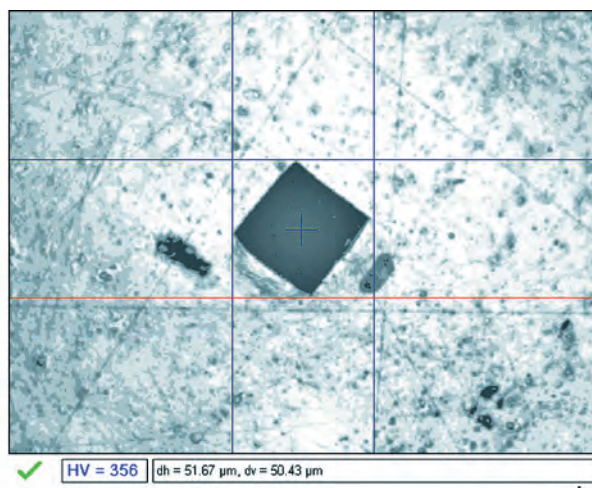
Drawing N. Lenkow

podjąć próbę odróżnienia topora bojowego od cieślińskiego (Ehrenreich i in. 2005).

Weryfikacja prawdziwości takiego poglądu byłaby możliwa dopiero po przebadaniu większej liczby próbek archeologicznych. Wyniki badań twardości dla badanego ostrza topora są zgodne z donie-



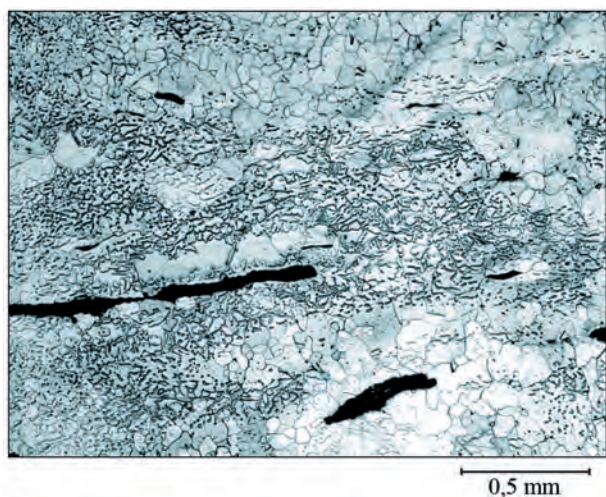
a



b

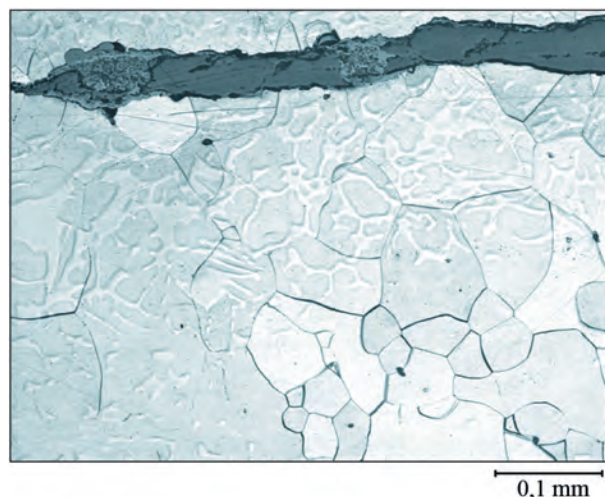
Ryc. 251. Obraz mikroskopowy próbki topora (nr inw. 491/06): a – w powiększeniu 10-krotnym; b – w powiększeniu 40-krotnym (pomiar twardości). Fot. B. Miazga

Fig. 251. Microscopic image of battle axe sample (inv. no. 491/06): a – magnified 10×; b – magnified 40× (measurement of hardness). Photo. B. Miazga



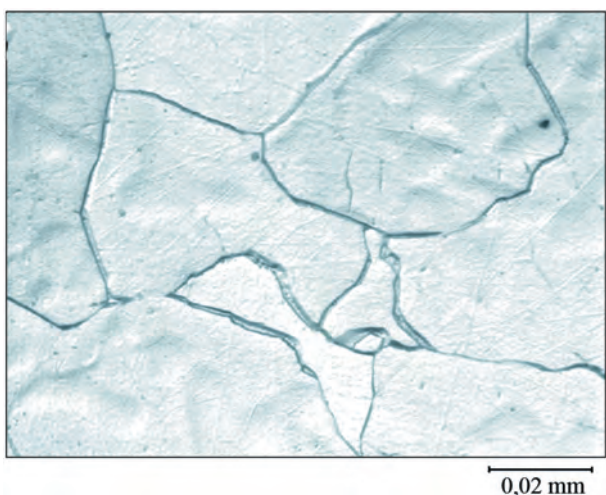
Ryc. 252. Struktura ferrytyczna o zróżnicowanej wielkości ziarna z podłużnymi wydzieleniami wtrąceń niemetalicznych. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 252. Ferritic structure with diversified grain size with oblong precipitates of non-metallic intrusions. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 253. Struktura ferrytu o zróżnicowanej wielkości ziarna z podłużnym wydzieleniem wtrącenia niemetalicznego. W ziarnach ferrytu widoczna segregacja. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 253. Structure of ferrite with diversified grain size with oblong precipitate of non-metallic intrusion. In ferrite grains segregation is visible. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)



Ryc. 254. Struktura ferrytu z wydzieleniami cementytu trzeciorzędowego na granicach ziaren. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

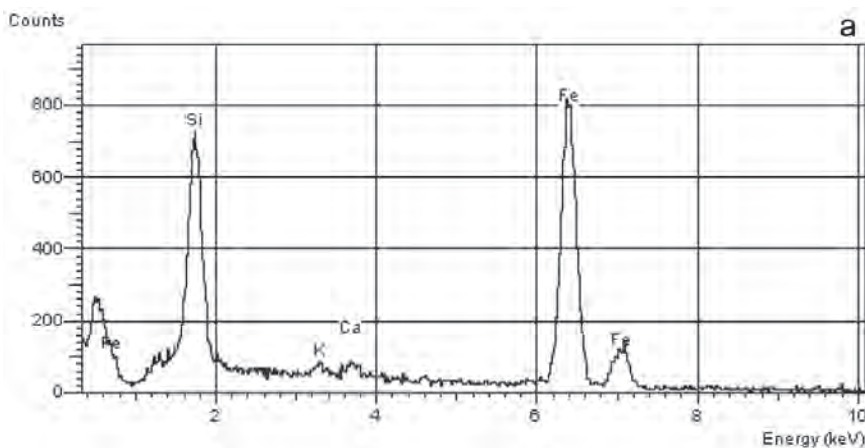
Fig. 254. Structure of ferrite with precipitates of tertiary cementite on the edge of the grains. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)

sieniem Tylecote'a (1981), który w paragrafie dotyczącym innych ostrych narzędzi opisuje wyniki analiz twardości dla okucia łopaty (210 HV), obu cha (430 HV) i wreszcie topora, wykonanego z kawałka stali o twardości 390 HV (podczas gdy twardość samego ostrza wynosiła 590 HV). Podobne doniesienia na temat twardości toporów o szerokim zastosowaniu zawarto w pracy Ehrenreicha i zespołu (Ehrenreich i in. 2005). Przebadane topory charak-

teryzują się twardością od 100 do 400 HV, przy czym twardość toporu uzależnia się od zawartości węgla i struktury krystalicznej. Jako przykład omawiany jest topór bojowy, wykonany ze stali węglowej o dużej zawartości węgla w strukturze bainitycznej oraz twardości 340,7 HV, co sugeruje, że przedmiot był strukturalnie wzmacniany podczas kucia.

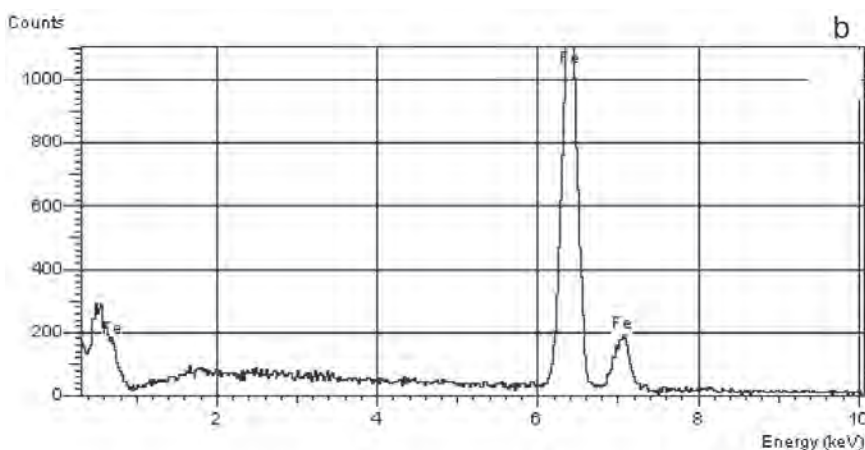
Badane podkowy, których liczną reprezentację odnaleziono na ul. Szewskiej, odznaczały się dość niską twardością materiału użytego do ich produkcji. Z przebadanych dziewięciu próbek podków uzyskano wyniki mieszczące się w zakresie 120–250 HV (tabela 14). Tak niskie wartości twardości są zgodne z danymi prezentowanymi przez Kaźmierczyka (1978) i świadczą o sporej zawartości struktur ferrytycznych, perlitycznych i czystego żelaza w badanym materiale archeologicznym. Wyniki badań mikroskopowych próbki podkowy o numerze 245/05 (ryc. 252), przeprowadzonych na mikroskopach świetlnym i elektronowym, potwierdzają, że dominującą strukturą krystaliczną jest ferryt (ryc. 253) z widocznym przy dużym powiększeniu cementytem, wydzielającym się na granicy ziarn ferrytu (ryc. 254).

Dodatkowo wykonano analizy składu chemicznego tak struktury metalicznej, jak i wtrąceń niemetalicznych jednej z podków. Wyniki tych analiz są prezentowane na ryc. 255–256. Interpretacja widm pozwala stwierdzić obecność żużli (wtrącenia nie-



Ryc. 255. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego otrzymane z wtrącenia niemetalicznego (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 255. Sample X-ray spectrum obtained from the non-metallic intrusion (W. Dudziński)



Ryc. 256. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego otrzymane z osnowy metalicznej (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 256. Sample X-ray spectrum obtained from the metallic matrix (W. Dudziński)

metaliczne) oraz silnego sygnału żelaza z osnowy metalicznej.

Wykonanie pomiarów twardości podkowy także potwierdza powyższe tezy, wyniki twardości uzyskane w PAiKZA dały wartość z zakresu 130–250 HV, natomiast średni wynik badań wykonanych w pracowni I-19 wyniósł  $138 \pm 18$  HV1.

Dalsza analiza wyników uzyskanych w obrębie jednej próbki analitycznej sugeruje, że twardość użytego materiału nieznacznie wzrasta w kierunku od środka podkowy do jej zewnętrznej powierzchni bocznej (ryc. 257, tabela 14). Dlatego obliczanie wartości średniej dla poszczególnych podków, uwzględniając rozrzut wyników eksperymentalnych, wynoszących nawet do 100 jednostek, nie wydaje się właściwe. Jest to zgodne z wiedzą o procesie produkcyjnym podków, które wymagały liczniejszych

zabiegów kowalskich przy zewnętrznej powierzchni, bardziej narażonej na zniszczenie czy zużycie.

#### *Okucia budowlane*

Przebadano grupę kilkunastu okuć budowlanych (okucie, obejmę, gwoździe, haki), a uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 15. Analiza uzyskanych wyników twardości pozwala uznać, że przedmioty te nie wykazywały się szczególnie dobrą gatunkowo stałą czy specjalnymi zabiegami technologicznymi.

Twardość mieszcząca się w zakresie 90–220 HV potwierdza niewielki udział węgla w stopie, strukturę ferrytyczną oraz brak zabiegów kowalskich podnoszących twardość materiału. Wśród przebadanych przedmiotów najmniejszą twardość uzyskano dla gwoździa o numerze 397/06, a największą dla haka

Tabela 14. Rozkład twardości podków w funkcji odległości od krawędzi zewnętrznej przedmiotu. Oprac. B. Miazga

| Nr inw. | Wnętrze podkowy → zewnętrzna krawędź |     |     |     |     |
|---------|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 245/05  | –                                    | 153 | 188 | 219 | 258 |
|         | 130                                  | 147 | 174 | 213 | 264 |
| 363/05  | 166                                  | 174 | 217 | 221 | 241 |
| 407/05  | 180                                  | 207 | 215 | 217 | 225 |
| 426/05  | 191                                  | 193 | 203 | 204 | 209 |
| 715/06  | 130                                  | 153 | 164 | 168 | 178 |
| 252/05  | 101                                  | 106 | 115 | 125 | 143 |
| 94/05   | 204                                  | 208 | 242 | 261 | 278 |
| 795/05  | 223                                  | 231 | 261 | 272 | 285 |
| 717/05  | 229                                  | 242 | 242 | 253 | 264 |

budowlanego o numerze 95/05. Niska twardość gwoździ jest podyktowana ich przeznaczeniem, przedmioty te były produkowane i wykorzystywane masowo, więc nie wymagały stali o specjalnych właściwościach, w przeciwieństwie do noży i innych narzędzi. Takie wnioski potwierdzają obserwacje mikroskopowe próbki gwoźdź o numerze 397/06. Z analizy zdjęć mikroskopowych wynika, że strukturą dominującą jest ferryt, w postaci ziarn o zróżnicowanej wielkości, z drobnymi wydzieleniami perlitu i cementytu na granicach ziaren. Drugim wariantem występującej struktury jest drobnoziarnista struktura ferrytyczno-perlityczna. Zarówno w stanie nietrawionym, jak i po wytrawieniu widoczne są liczne wtrącenia niemetaliczne w postaci żużli, których rozmieszczenie jest zgodne z kierunkiem przeróbki plastycznej, czyli kucia gwoździ. Przykładowe struktury krystaliczne dla analizowanych

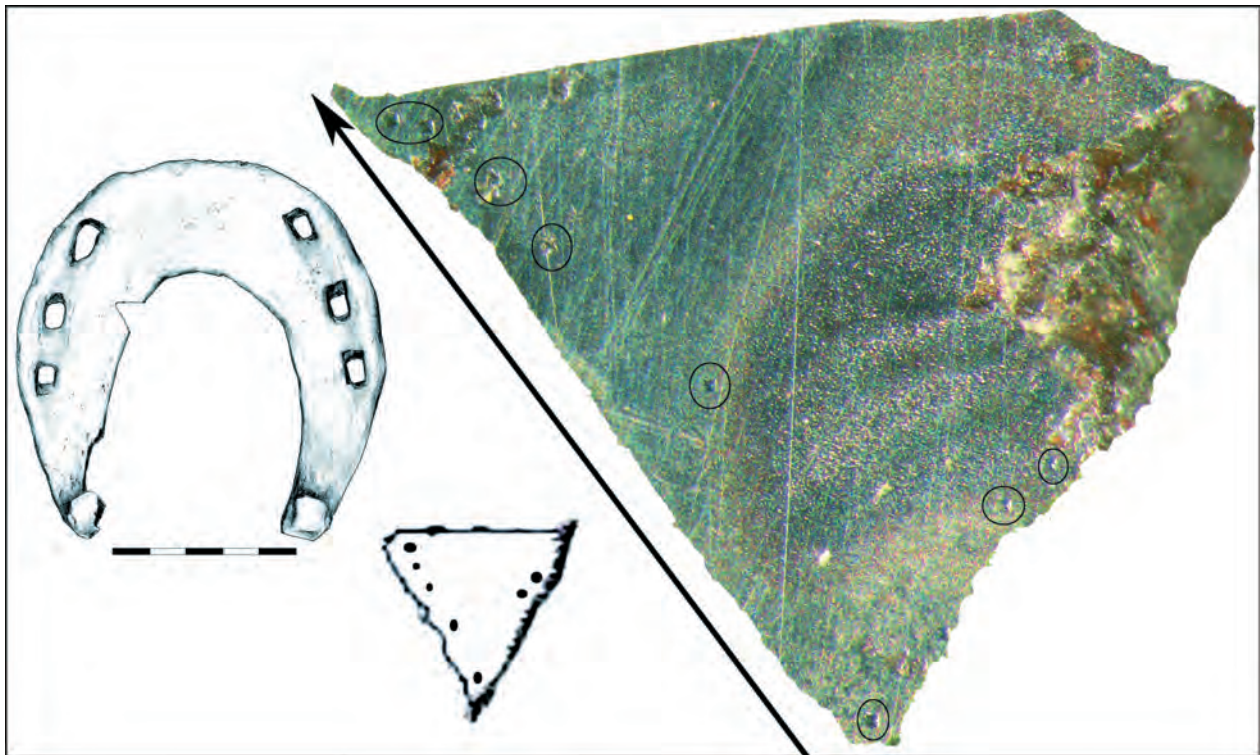
próbek gwoździ o numerze 397/06 prezentują ryc. 258–259.

#### Wnioski

Przebadana grupa zabytków metalowych wykonanych ze stopu żelaza charakteryzuje się różnorodną budową wewnętrzną. W konsekwencji badane zabytki mają bardzo szeroki zakres twardości, począwszy od miękkich gwoździ o twardości poniżej 100 HV, a skończywszy na krzesiwie i ostrzu noża, odpowiednio o twardości ponad 760 i 1100 HV. Do produkcji tych średniowiecznych przedmiotów użyte zostało nie czyste żelazo, ale jego stopy o różnej zawartości węgla; podczas produkcji zastosowano różne zabiegi technologiczne. Przedmioty o niewielkiej wartości, łatwo gubiące się czy o niewielkim zastosowaniu tnącym, jak gwoździe, podkowy, igły, groty strzał, wykonano ze stali miękkiej. Był

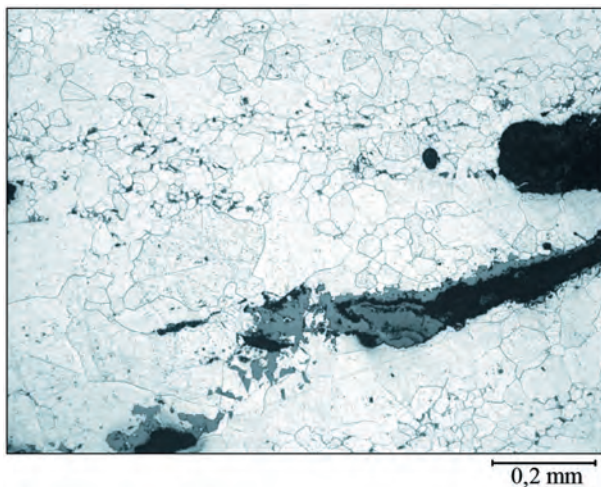
Tabela 15. Wyniki badań twardości metalowych okuć budowlanych. Oprac. B. Miazga

| Zabytek  | Nr inw. | HV <sub>min</sub> | HV <sub>max</sub> | HV <sub>0,5</sub> <sup>śr</sup> | S <sup>śr</sup> |
|----------|---------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|
| haki     | 60/05   | 116               | 120               | 118                             | 1               |
|          | 587/05  | 140               | 157               | 148                             | 3               |
|          | 718/06  | 127               | 195               | 159                             | 11              |
|          | 95/05   | 178               | 195               | 188                             | 3               |
|          | 204/05  | 129               | 144               | 135                             | 3               |
|          | 404/06  | 135               | 169               | 149                             | 6               |
| obejmy   | 454/06  | 135               | 181               | 160                             | 8               |
|          | 569/05  | 175               | 188               | 183                             | 2               |
|          | 277/05  | 119               | 184               | 164                             | 12              |
| okucie   | 451/06  | 159               | 173               | 165                             | 3               |
| gwoździe | 367/06  | 124               | 192               | 145                             | 12              |
|          |         | 290               | 344               | 308                             | 17              |
|          | 397/06  | 87                | 105               | 96                              | 4               |
|          | 409/06  | 204               | 233               | 216                             | 6               |



Ryc. 257. Obraz makroskopowy podkowy o numerze 407/05 z zaznaczonymi miejscami analizy.  
Fot. B. Miazga, rys. N. Lenkow

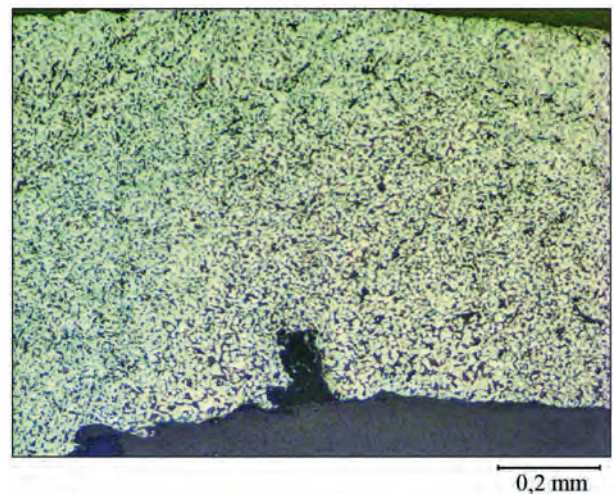
Fig. 257. Macroscopic image of a horseshoe recorded no. 407/05 showing places subjected to analysis.  
Photo. B. Miazga, drawing N. Lenkow



Ryc. 258. Struktura ferrytyczna o zróżnicowanym ziarnie z drobnymi wydzieleniami perlitu. Widoczne wydzielenia wtrąceń niemetalicznych w postaci żużli. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 258. Ferritic structure with diversified grain size with fine precipitates of pearlite. Precipitates of non-metallic intrusions are visible in the form of slag. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)

to materiał o strukturze ferrytycznej w stanie wyżarzonym. Charakteryzują go twardości 100–300 HV. Natomiast stal do produkcji przedmiotów „specjal-



Ryc. 259. Drobnoziarnista struktura ferrytyczno-perlityczna. Trawienie 5%  $\text{HNO}_3$ . Mikroskopia świetlna (wg W. Dudzińskiego)

Fig. 259. Fine-grained ferritic-pearlitic structure. Treated with 5%  $\text{HNO}_3$ . Light microscopy (W. Dudziński)

nych”, których funkcjonalność zależała od właściwości materiału, była dużo lepszej jakości. Surowiec użyty do jej wytworzenia był poddawany licznym zabiegom technologicznym; jednym z nich było hartowanie. Podczas takich przemian cieplnych zmie-

niała się struktura stali, z ferrytycznej na martenzytyczną, zwiększała się jej twardość i przedmioty takie jak noże, nożyce, topory, krzesiwa uzyskiwały cechy umożliwiające wypełnienie właściwej im funkcji. Dobrym potwierdzeniem tych wniosków byłoby przeprowadzenie badań metaloznawczych dla dużo większej grupy metalowych zabytków, i to nie tylko ze znalezisk ze Starego Miasta, ale z całego

Wrocławia czy też Dolnego Śląska. Ciekawego materiału do badań dostarczyłaby także analiza zabytków z epok wcześniejszych i późniejszych, pozwalająca prześledzić zmiany tak w surowcach, jak i w procesach technologicznych związanych z wytwarzaniem narzędzi czy przedmiotów codziennego użytku na obszarze Dolnego Śląska.

B.M.

## 19. IDENTYFIKACJA GATUNKOWA I OCENA MATERIAŁOZNAWCZA WYBRANYCH ZABYTEKÓW SKÓRZANYCH

Odkryte we Wrocławiu pod nawierzchnią ul. Szewskiej fragmenty przedmiotów skórzanych oraz odpady produkcyjne skór wyprawionych wzbogaciły liczny już zbiór tego typu zabytków pochodzących ze stanowisk wrocławskich datowanych na XIII–XIV w. W przeszłości przebadaliśmy materiał skórzany z podobnie datowanych warstw dwóch stanowisk w tym mieście. Były to: stanowisko przy ul. Więziennej 11 (Radek 1999) oraz stanowisko przy ul. Bernardyńskiej (Radek 1994). Przedstawione w tej pracy wyniki oceny zabytków skórzanych pozyskanych w trakcie badań archeologicznych na terenie ul. Szewskiej stanowią kolejny etap badań dążących do pogłębiania wiedzy o skórnictwie średniowiecznego Wrocławia, w XIII i XIV w.

### *Materiał i metody*

Otrzymane do oznaczenia i oceny jakościowej 288 fragmentów wyprawionych skór to część (0,96%) zbioru zabytków skórzanych odkrytych pod nawierzchnią ul. Szewskiej we Wrocławiu (ok. 30 tysięcy) w trakcie badań archeologicznych prowadzonych w latach 2005–2006 przez Instytut Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Gatunkowe pochodzenie surowca skózanego oznaczono przy użyciu mikroskopu stereoskopowego (powiększenie 16–20-krotne) na podstawie trzech cech taksonomicznych skór wyprawionych, którymi są: desień lica, sposób rozmieszczenia na licu otworów włosowych oraz grubość i struktura spłotów pęczków włókien kolagenowych mizdry na przekroju skóry i na wewnętrznej, odmizdrowej jej powierzchni (Radek 1980, s. 85–88; Persz 1992, s. 61; Goubitz i in. 2001, s. 29; Mould i in. 2003, s. 3265).

Stopień przegarbowania tkanki skór zabytków oraz asortyment skór badano na przekroju poprzecznym, oceniając zwartość tkanki skór i wyznaczając kąt przebiegu większości pęczków włókien kolagenowych w stosunku do powierzchni licowej skór.

Jakość wykończenia lica i mizdry oceniano, posługując się współcześnie obowiązującymi normami dla skór twardych i miękkich poszczególnych gatunków zwierząt (Lasek, Persz 1981, s. 192–211; Persz 1992, s. 93–114).

Korelację między parami podzbiorów zabytków obliczono za pomocą współczynnika korelacji rang ( $r_s$ ) Spearmana (Krysicki i in. 2000, s. 231) zgodnie z poniższym wzorem:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n(n^2 - 1)}$$

### *Wyniki i omówienie*

Z ogólnej liczby 288 skór oznaczono 206 (71,53%) eksponatów. Zidentyfikowane gatunkowo obiekty były fragmentami wyprawionych skór przede wszystkim zwierząt domowych. Były to głównie skóry małych przeżuwaczy – kozy, owcy – lub skóry zwierząt rozpoznanych jako koza lub owca (106 obiektów – 36,81%), a w następnej kolejności skóry bydła (71 obiektów – 24,65%). W materiale znalazły się także fragmenty skór zwierząt z rodziny jeleniowatych (28 obiektów – 9,72%) i jeden fragment (0,35%) skóry świni lub dzika (tabela 16).

Przedstawione wyniki oznaczenia różnią się od wyników analogicznych badań zabytków odkrytych we Wrocławiu w warstwach kulturowych datowanych na XIII/XIV w. przy ul. Bernardyńskiej (tabela 17) i na terenie działki przy ul. Więziennej 11 (Radek 1999, s. 96, tabela I, faza I–VII). Mimo to obliczone wartości współczynników korelacji ( $r_s$ ) dla podzbiorów zabytków z ul. Szewskiej i Bernardyńskiej oraz z ul. Szewskiej i Więziennej, dla zasadniczych gatunków zwierząt, bez uwzględnienia podziału na skóry zwierząt dorosłych i młodych, są wysokie i wynoszą odpowiednio  $r_s = 0,77$  i  $r_s = 0,8$ . Po uwzględnieniu podziału skór bydłęcych i małych