

Andrzej Dziedzic*, Katarzyna Trybała-Zawiślak**

Brązowa siekierka z Medyki w świetle wyników analizy składu chemicznego EDS

Bronze axe from Medyka in the light of EDS analysis of chemical composition

The article is devoted to the results of testing the chemical composition of the bronze axe. The analysis was carried out using the EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) method, and it was used to determine the content of particular elements in the alloy. The significant content of nickel in the studied raw material does not have true analogies among other bronze objects analysed for a metallurgical point of view and allows the researchers to determine the examined alloy as “tin-nickel” bronze.

KEY WORDS: bronze axe, analysis of chemical composition

Submission: 15.11.2018; acceptance: 14.12.2018

W dniu 16 czerwca 2016 roku na terenie miejscowości Medyka, pow. przemyski doszło do przypadkowego odkrycia brązowej siekierki. Zabytek został znaleziony na jednym z pól w pobliżu schronu bojowego (działka nr 1159) i przekazany do Wojewódzkiego Podkarpackiego Urzędu Ochrony Zabytków w Przemyślu¹. Miejsce odnalezienia siekierki (ryc. 1) zostało zewidencjonowane jako stanowisko archeologiczne Medyka 63 (AZP 108-85/76), które zostało włączone do katalogu stanowisk analizowanych w ramach szerszego projektu badawczego dotyczącego przemian kulturowo-osadniczych w dorzeczu rzeki Wiszni. Tym samym, określona została przynależność typologiczna i chronologiczna omawianego zabytku, który – na podstawie najbliższych analogii – z pewnością należy wiązać z młodszą epoką brązu (por. S. Czopek *et al.* 2018, s. 172, 439). Siekierka z Medyki stanowi typowy przykład okazów zaliczanych do tzw. typu „środkowodunajskich siekierek tulejkowatych” (J. Kuśnierz 1998, s. 10–13), zwanych również siekierkami „łużyckimi”, wśród których wydzielić można dwa warianty. Pierwszy z nich (wariant A) grupuje okazy o gładkich szerszych bokach lub z nieznacznie tylko zaznaczonymi żeberkami (W. Blajer 2013, s. 34–36). Wydaje się, że egzemplarz z Medyki należałoby zaliczyć właśnie do tego wariantu (ryc. 2–4), a dodać jeszcze można, że jest to okaz z symetrycznym wlotem tulejki, stosunkowo niewielki (długość zabytku: 7,8–8 cm, szerokość: 2,9–4,3 cm) i dość dobrze zachowany (nie zachowało się uszko przy wlocie tulei, która jest ponadto nieco skorodowana). Omawiana siekierka została już szczegółowo omówio-

na w literaturze (por. S. Czopek *et al.* 2018), dlatego zasadne będzie przytoczenie tylko najważniejszych ustaleń. Egzemplarze tego typu datowane są przede wszystkim na okres HaA1–HaA2 lub przełom HaA2/HaB1, mają swoje analogie również na Słowacji i dalej na południu – w Kotlinie Karpackiej. Warto jednocześnie zaznaczyć, że stanowisko 63 w Medyce nie stanowi odosobnionego punktu na mapie, bowiem wchodzi w skład większego skupiska osadniczego wyraźnie rysującego się na krawędzi doliny Sanu (S. Czopek *et al.* 2018, s. 172, ryc. 4.15).

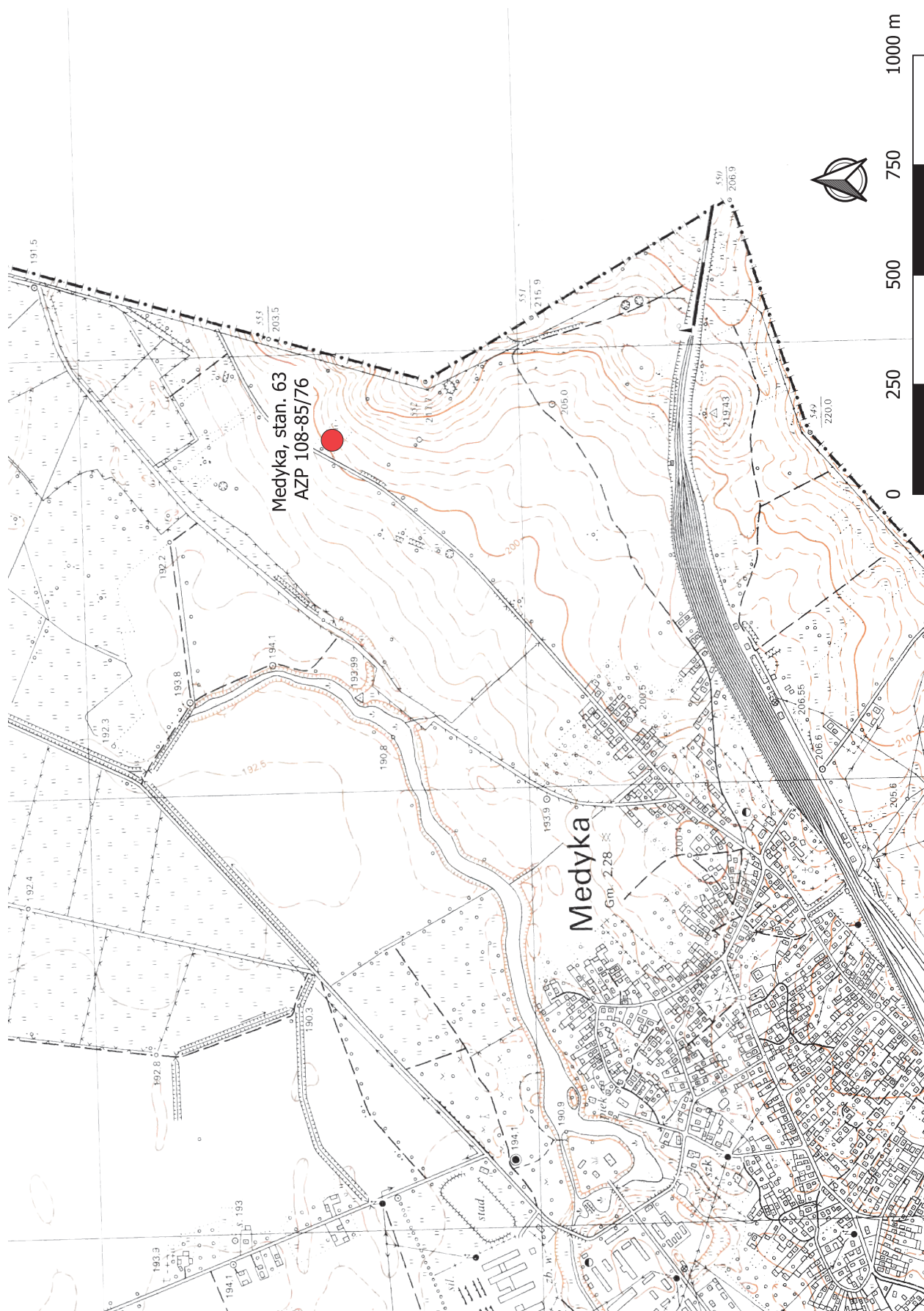
Omawiany zabytek postanowiono przeanalizować pod kątem składu chemicznego, wyznaczonego metodą EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Do badań pobrano materiał pochodzący z krawędzi obucha (ryc. 5), wcześniej usuwając nożykiem warstwę tlenków i wycinając mały fragment rdzenia siekierki (ryc. 6). Badania przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) FEI Quanta 3D 200i z mikroanalizatorem składu chemicznego Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) znajdującego się w Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Preparatyki I. Laboratorium Materiałów dla Przemysłu CiłTWT-P UR. Analizowano skład chemiczny jakościowy i ilościowy materiału rdzenia siekiery oraz warstwy wierzchniej. Materiał do badań, przed włożeniem do komory próżniowej, myto w alkoholu. Ze względu na identyfikowane pierwiastki w materiale rdzenia i warstwie wierzchniej, do analizy zastosowano napięcie przyspieszające 20 kV. Analizę składu chemicznego prowadzono w 3 różnych obszarach. Badania mikroskopowe warstwy wierzchniej siekierki za pomocą mikroskopu optycznego (LM) zostały przeprowadzone przy użyciu urządzenia Nikon MA 200.

Poniżej przedstawiono uzyskane wyniki badań: mikrostrukturę i spektrogram materiału rdzenia oraz warstwy wierzchniej (rys. 7–10) oraz stężenie wagowe i atomowe pierwiastków (tab. 1).

¹ Składamy serdeczne podziękowania p. mgr Małgorzacie Pałeczce z Podkarpackiego Wojewódzkiego Urzędu Ochrony Zabytków w Przemyślu za udzielenie wszelkich informacji dotyczących okoliczności odnalezienia zabytku oraz wyrażenie zgody na wykonanie analiz laboratoryjnych i publikację wyników badań.

* Katedra Fizyki Doświadczalnej UR, ul. Pigonía 1, 35–310 Rzeszów; e-mail: dziedzic@ur.edu.pl

** Instytut Archeologii UR, ul. Moniuszki 10, 35–509 Rzeszów; e-mail: katarzyna.trybala@archeologia.rzeszow.pl

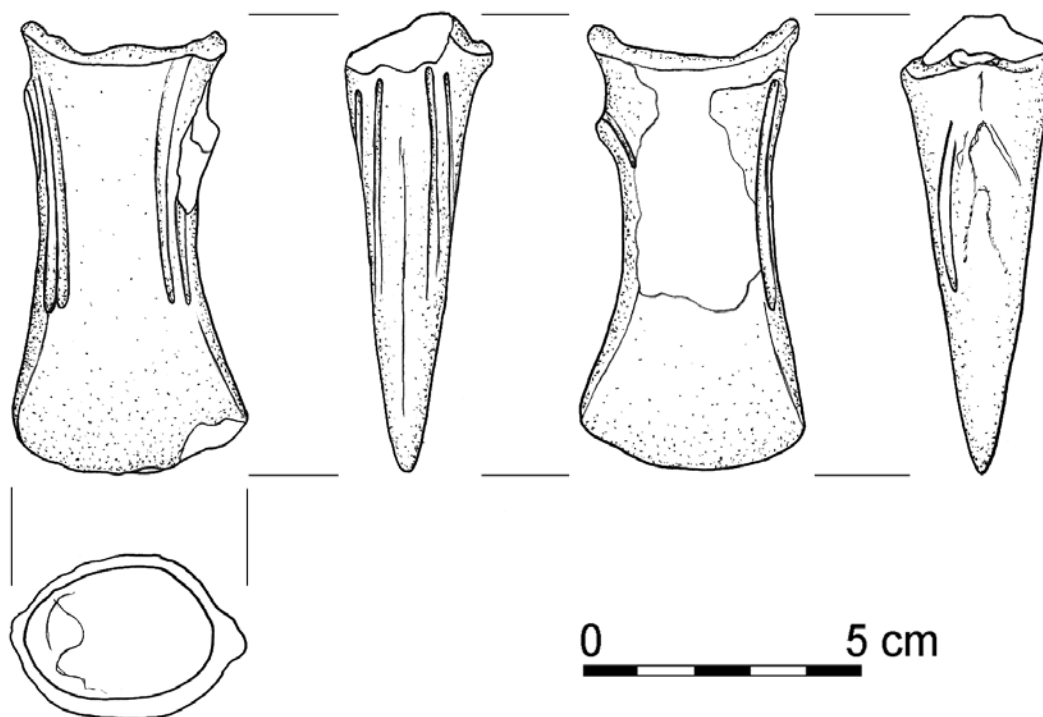


Ryc. 1. Lokalizacja stanowiska Medyka 63 (AZP 108-85/76), pow. przemyski
 Abb. 1. Lage der Fundstelle Medyka 63 (AZP 108-85/76), Kr. Przemysł

Tabela 1/Tabelle 1

Zestawienie wyników analizy składu chemicznego EDS materiału rdzenia siekiery tulejowej
Zusammenstellung der Ergebnisse einer quantitativen EDS-Analyse zur Bestimmung chemischer
Zusammensetzung des Materials aus dem Tüllenbeilkern

Pomiar	Stężenie pierwiastków, % wag.						Stężenie pierwiastków, % at.					
	O	S	Sn	Ni	Cu	Fe	O	S	Sn	Ni	Cu	Fe
Pomiar 1	0,6	0,3	3,4	3,1	92,6	0	2,2	0,5	1,8	3,3	92,2	0
Pomiar 2	0,3	0,5	4,8	3,6	90,8	0	1,3	1,1	2,6	3,9	91,1	0
Pomiar 3	0,6	1,5	3,4	2,8	90,8	0,9	2,4	2,9	1,8	3,0	88,9	1,0



Ryc. 2. Brązowa siekierka tulejkowata ze stanowiska Medyka 63, pow. przemyski (wg S. Czopek et al. 2018)
 Abb. 2. Bronzenes Tüllenbeil von der Fundstelle Medyka 63, Kr. Przemyśl (nach S. Czopek et al. 2018)

Przeprowadzona w pracy analiza składu chemicznego EDS materiału rdzenia obuucha siekiery tulejowej wykazała we wszystkich trzech pomiarach obecność takich pierwiastków jak: węgiel, miedź, cyna, nikiel, siarka, i tlen. W jednym z przypadków zidentyfikowano żelazo. Węgiel może pochodzić z rudy miedzi lub w niewielkiej ilości ze zjawiska kontaminacji (depozycji węglowodorów znajdujących się w komorze mikroskopu przez wiązkę pierwotną elektronów na analizowanej powierzchni), stąd też nie był brany do analizy ilościowej. Miedź może pochodzić z rudy siarczkowej lub rudy tlenkowej (Z. Górny 1992). W siarczkowych rudach miedzi znajduje się zazwyczaj piryt FeS_2 . Z wielometalicznych rud miedzi, tj. zawierających oprócz miedzi inne cenne metale w znacznych ilościach, spotyka się często rudy miedziowo-niklowe. Również siarczkowe rudy niklu zawierają prawie zawsze miedź w postaci chalkopiryty CuFeS_2 . Tlen może pochodzić z tlenkowej bądź węglanowej rudy miedzi lub tlenkowej rudy niklu. Siarka może pochodzić z siarczkowej rudy miedzi lub siarczkowej rudy niklu, natomiast żelazo może pochodzić z siarcz-

kowej rudy miedzi lub tlenkowej bądź siarczkowej rudy niklu. Rudy cyny również mogą zawierać tlen, miedź, żelazo, siarkę. Można zatem stwierdzić, że siekierka wykonana została z brązu cynowo-niklowego zanieczyszczonego węglem, tlenem i siarką. Warstwa wierzchnia obuucha siekiery składa się głównie z tlenu, węgla, miedzi, krzemu, cyny, aluminium, siarki, sodu, magnezu, fosforu, chloru, potasu, żelaza (ryc. 10). Prawdopodobnie są to tlenki i węglany. Na podstawie badań LM (Light Microscope) zidentyfikowano w warstwie wierzchniej węglan miedzi (ryc. 11).

Zastanawiający jest fakt stosunkowo wysokiej zawartości niklu w analizowanym brązie. Na podstawie dostępnych analiz metaloznawczych wykonanych dla różnych zabytków z epoki brązu, stwierdzić możemy, że nie jest to cecha często spotykana, zarówno w przypadku przedmiotów o zbliżonej chronologii (por. S. Czopek 1990; W. Blajer, A. Kowalska, W. Reczyński 1998), jak i starszych (J. Dąbrowski, W. Hensel 2005). Niekiedy w ogóle nie stwierdza się występowania niklu w badanych brązach (K. Trybała-Zawiślak 2015, tab. 1),



Ryc. 3. Brązowa siekierka tulejkowata ze stanowiska Medyka 63, pow. przemyski

Abb. 3. Bronzenes Tüllenbeil von der Fundstelle Medyka 63, Kr. Przemyśl

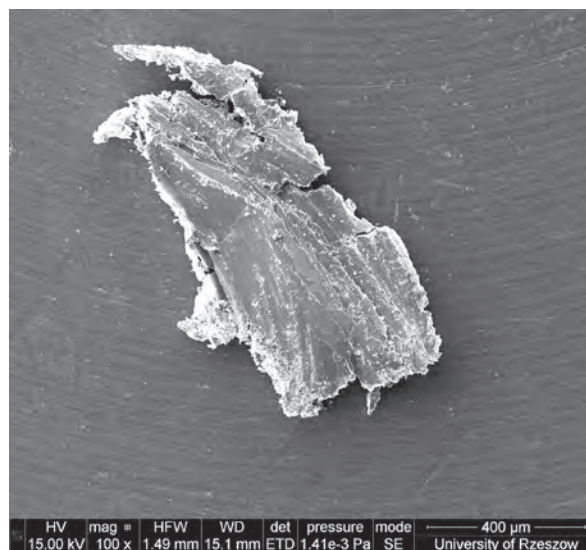


Ryc. 4. Brązowa siekierka tulejkowata ze stanowiska Medyka 63, pow. przemyski

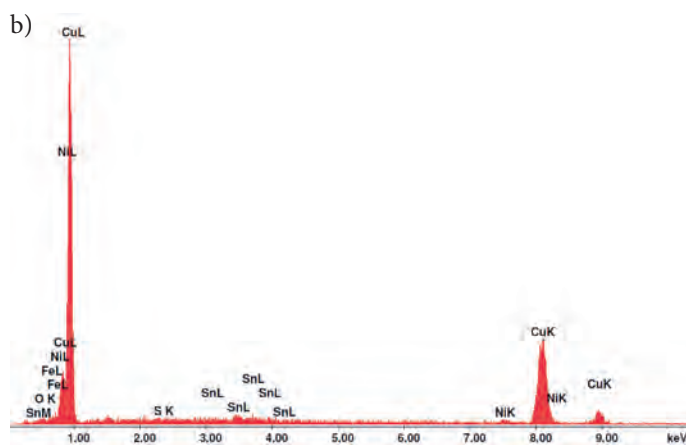
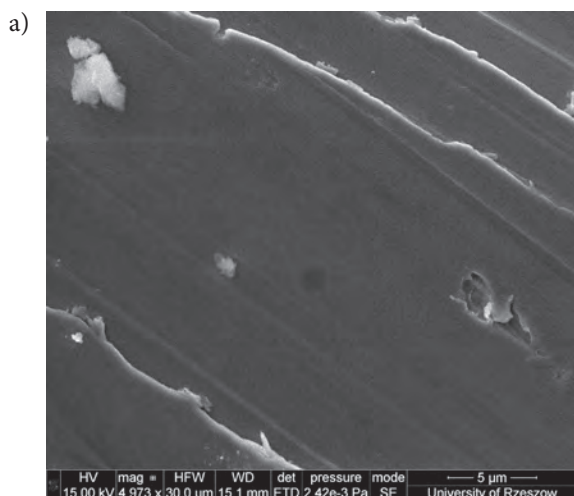
Abb. 4. Bronzenes Tüllenbeil von der Fundstelle Medyka 63, Kr. Przemyśl



Ryc. 5. Miejsce pobrania próbki do analizy składu chemicznego
Abb. 5. Stelle der Probenentnahme zur Analyse der chemischen Zusammensetzung

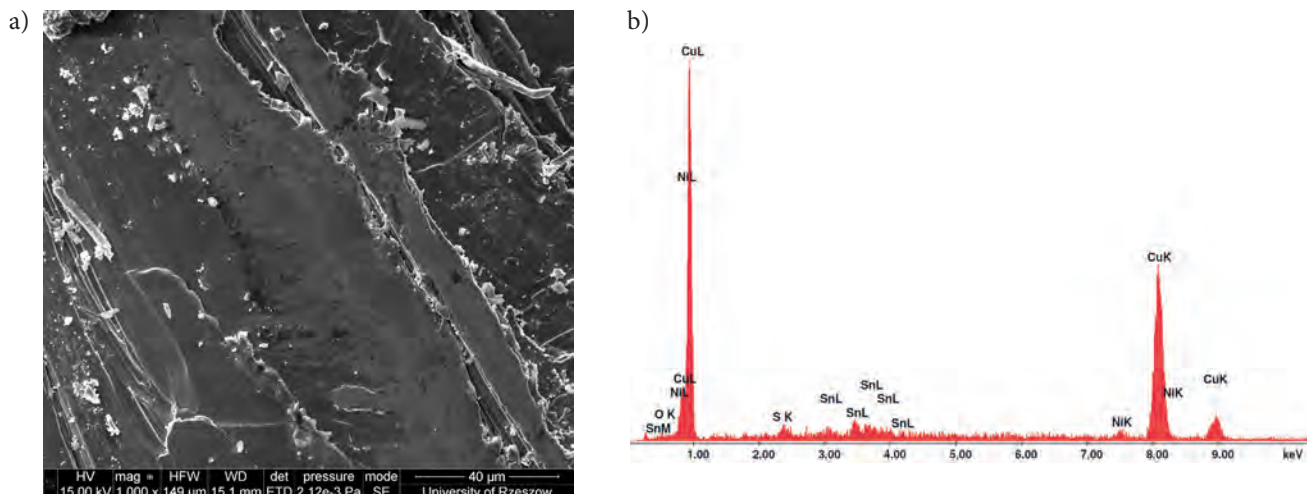


Ryc. 6. Wycinek pobranego materiału rdzenia siekiery
Abb. 6. Materialpartikel aus dem Kern des Beiles

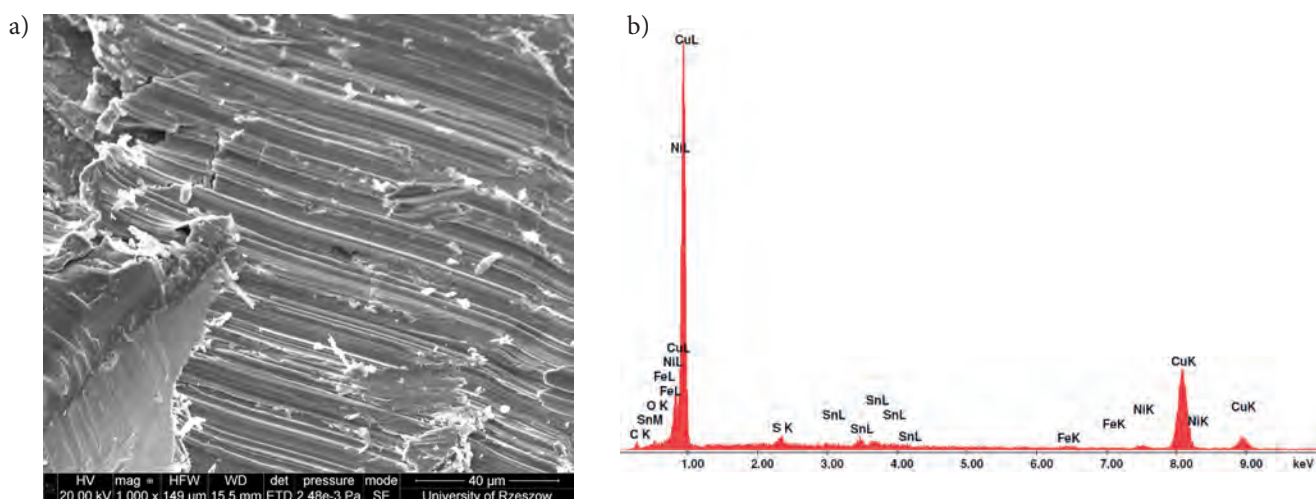


Ryc. 7. Wyniki analizy składu chemicznego (EDS) rdzenia siekiery w obszarze 1; a) mikrostruktura, b) spektrogram

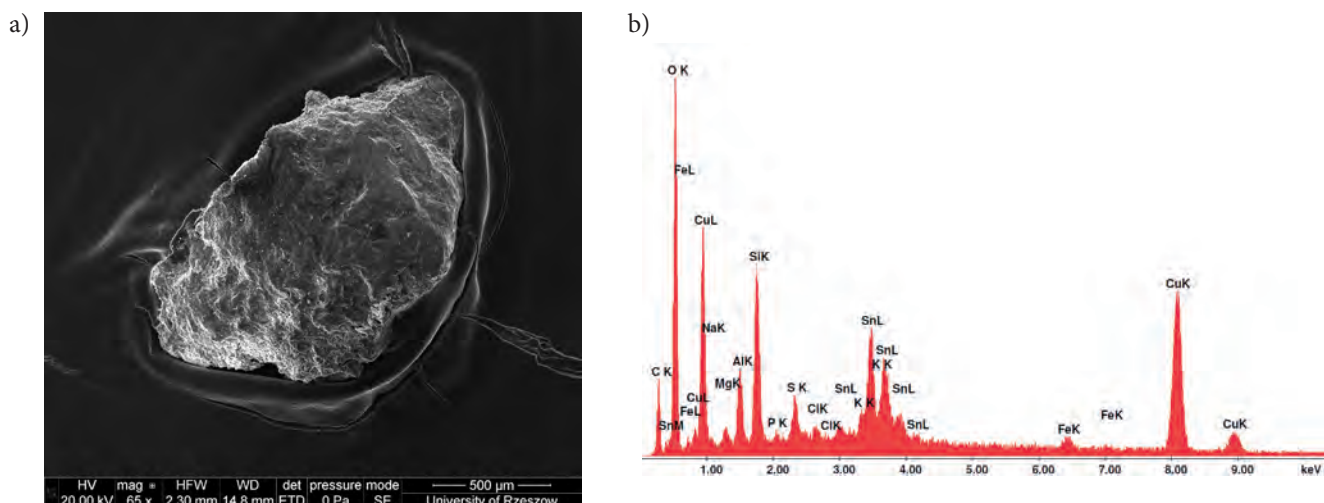
Abb. 7. Ergebnisse der EDS-Analyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Beilkerns im Bereich 1; a) Mikrostruktur, b) Spektrogramm



Ryc. 8. Wyniki analizy składu chemicznego (EDS) rdzenia siekierki w obszarze 2; a) mikrostruktura, b) spektrogram
 Abb. 8. Ergebnisse der EDS-Analyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Beilkerns im Bereich 2; a) Mikrostruktur, b) Spektrogramm



Ryc. 9. Wyniki analizy składu chemicznego (EDS) rdzenia siekierki w obszarze 3; a) mikrostruktura, b) spektrogram
 Abb. 9. Ergebnisse der EDS-Analyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Beilkerns im Bereich 1; a) Mikrostruktur, b) Spektrogramm



Ryc. 10. Wyniki analizy składu chemicznego (EDS) warstwy wierzchniej siekierki; a) mikrostruktura, b) spektrogram
 Abb. 10. Ergebnisse der EDS-Analyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht des Beils; a) Mikrostruktur, b) Spektrogramm



Ryc. 11. Węglan miedzi zidentyfikowany w warstwie wierzchniej siekierki

Abb. 11. In der Oberflächenschicht des Beiles identifiziertes Kupferkarbonat

a często jego obecność rejestrowana jest w znikomych ilościach, wraz z innymi domieszkami, jak np. chrom, mangan, żelazo (E. Nosek, J. Stępiński 2007, s. 392). Nikiel powoduje podwyższenie właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję brązu, jednak w przypadku stopów o bardzo małej zawartości tego pierwiastka, trudno mówić o istotnym wpływie (A. Cofta-Broniewska, Z. Hensel 1996, s. 151, Dobrzański Leszek A., 2002, s. 726). W przypadku siekierki z Medyki,

stężenie niklu jest dość znaczące (ok. 3% wag.) i może świadczyć o celowej poprawie jakości narzędzia. Nie bez znaczenia jest tu sama kategoria zabytku (siekierka), zatem jego walor użytkowy zapewne odgrywał rolę pierwszorzędą. Warto jednocześnie wspomnieć, że stosunkowo niewielka zawartość cyny – na poziomie niecałych 4% wag. – również może mieć znaczenie w kontekście analizy wpływu pierwiastków zawartych w stopie na jego właściwości. W świetle badań składu chemicznego siekierki z Medyki, w zasadzie nie możemy stwierdzić, że mamy do czynienia z brązem cynowym, ani tym bardziej – z tzw. brązem białym. Raczej nie jest to również brąz naturalny cechujący się niezwykle wysoką zawartością miedzi (S. Czopek 1990, s. 240), choć jej udział na poziomie ponad 90% wag. w badanej próbce należy uznać za niewątpliwie znaczący. Skoro więc zawartość cyny ma istotny wpływ na twardość stopu, która wzrasta przy jej udziale już na poziomie około 4% wag. (A. Cofta-Broniewska, Z. Hensel 1996, s. 150), to ostrożnie można stwierdzić, że parametry uzyskane dla analizowanej siekierki (stosunkowo niewielka ilość cyny przy znacząco podwyższonym udziale niklu), nie są bez znaczenia w kontekście jej właściwości użytkowych. Oczywiście rozważania te muszą pozostać na poziomie czysto hipotetycznym, bowiem brak jest bliższych odnośników i analogii, które można by zacytować w kontekście analiz metaloznawczych podobnych zabytków brązowych.

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

- Blajer W.
2013 *Młodsza epoka brązu na ziemiach polskich w świetle badań nad skarbniami*, Kraków.
- Blajer W., Kowalska A., Reczyński W.
1998 The Bronze Artefacts of the Upper Vistula River-Basin: an Archeometric Approach, MA, t. 31, s. 65–80.
- Cofta-Broniewska A., Hensel Z.
1996 *Metalurgia brązu pradziejowych społeczeństw Kujaw*, Poznań.
- Czopek S.
1990 Niepublikowane zabytki brązowe z zasięgu grupy tarnobrzeskiej ze zbiorów Muzeum Okręgowego w Rzeszowie, Spr. Arch., t. 42, s. 233–241.
- Czopek S., Trybała-Zawiślak K., Wojcieszczuk N., Osaulczuk O., Bobak D., Gębica P., Jacyszyn A., Pasterkiewicz W., Pawliw D., Petehyrycz W., Połtowicz-Bobak M., Wacnik A.
2018 *Przemiany kulturowo-osadnicze w dorzeczu rzeki Wiszni w epoce brązu i we wczesnej epoce żelaza w kontekście zmian prahistorycznej i wczesnohistorycznej ekumeny*, Rzeszów.
- Dąbrowski J., Hensel Z.
2005 *Metallgießerei in der älteren Bronzezeit in Polen* (= Praehistorische Zeitschrift, 80 Band, Heft 1).
- Dobrzański Leszek A.
2002 Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa.
- Górny Z.
1992 *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, WNT, Warszawa.
- Kuśnierz J.
1998 *Die Beile in Polen III* (= Prähistorische Bronze funde, Abt. IX, B. 21).
- Nosek E., Stępiński J.
2007 Badanie metaloznawcze wybranych zabytków brązowych ze Szczepieszyna. Aneks do artykułu: J. Kuśnierz, Skarb wyrobów brązowych ze Szczepieszyna w powiecie zamojskim, [w:] Chochorowski J. (red.), *Studia nad epoką brązu i wczesną epoką żelaza w Europie. Księga poświęcona Profesorowi Markowi Gedlowi na pięćdziesięciolecie pracy w Uniwersytecie Jagiellońskim*, Kraków, s. 391–402.

Bronzenes Tüllenbeil aus Medyka vor dem Hintergrund der Ergebnisse einer EDS-Analyse zur Bestimmung chemischer

Zusammenfassung

Im Jahre 2016 kam es in der Ortschaft Medyka, Kr. Przemyśl zu einer zufälligen Entdeckung eines Bronzebeils. Das besprochene Exemplar soll zu den sog. „Tüllenbeilen aus dem Mitteldonaauraum“ gezählt werden, die auch als „Lausitzer Beile“ bekannt sind. Ihre Datierung fällt auf die Zeitspanne HaA1-HaA2/HaB1 und parallele Funde kommen in der Slowakei, wie auch weiter südlich – im Bereich des Karpatenbeckens zum Vorschein. Das hier behandelte Exemplar besitzt eine asymmetrische Tülle und schwach gekennzeichnete Rippen entlang der Längskanten. Die Öse ist leider nicht erhalten geblieben und die Tüllenöffnung ist ein bisschen korrodiert. Von dieser Stelle wurde die Probe zur Analyse der chemischen Zusammensetzung entnommen. Die Analyse wurde mittels der EDS-Methode (Energy Dispersive Spectroscopy) durchgeführt. Im Falle aller drei Messungen wurde die Anwesen-

heit folgender chemischer Elemente festgestellt: Kohlenstoff, Kupfer, Zinn, Nickel, Schwefel und Ozon. Der Anteil der wichtigsten Elemente, d. h. Kupfer und Zinn betrug entsprechend 91,4% und 3,89%. Interessant sind die Analysenergebnisse bezüglich weiterer chemischer Elemente. In dem behandelten Beil wurde ein beträchtlicher Nickel – Anteil festgestellt, was in den bisher veröffentlichten metallkundlichen Analysen eine Seltenheit darstellt. Das betrifft sowohl die Funde aus der jüngeren, als auch der älteren Bronzezeit. Das Nickel begünstigt die Widerstandsfestigkeit der Bronze, deshalb kann man eine vorsichtige Vermutung wagen, dass eine bestimmte Zusammensetzung der Metalllegierung, die Nutzeigenschaften eines bestimmten Werkzeugs – in diesem Falle des Beiles – steigern konnte.