

Nieniszczące badania średniowiecznej buławy

M. Rudzińska^{a*}, A. Garbacz Klempka^{b*}, A. Dyga^c, R. Liwoch^c

^a Instytut Archeologii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gołębia 11, 31-007 Kraków, Polska

^b Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

^c Muzeum Archeologiczne, ul. Senacka 3, 31-002 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: ^a m.rudzinska@uj.edu.com, ^b agarbacz@agh.edu.pl

Otrzymano 22.10.2013, zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę składu i sposobu produkcji buławy średniowiecznej pochodzącej ze zbiorów Muzeum Archeologicznego w Krakowie. Buława jest bronią obuchową, a także atrybutem władzy. Badania te były ważną częścią prac konserwatorskich, wykonywanych dla tego zabytku. Warunkiem przeprowadzenia badań składu chemicznego na zabytku było zastosowanie metody nieinwazyjnej, w związku z tym wykorzystano spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii.

Badania składu przeprowadzono na kilku etapach prac konserwatorskich: przed podjęciem konserwacji (w celu dobrania odpowiedniego programu konserwatorskiego) oraz po oczyszczeniu powierzchni z nawarstwień korozyjnych (w celu określenia składu czystej powierzchni metalu). Wykazały one, że buława odlana została z brązu ołowiu. Pod warstwą korozji zachował się dość jednolity skład stopu, pomimo zalegania w niekorzystnym środowisku ziemnym. Wśród opublikowanych badań składu buław brązowych, nie natrafiono na analogiczny stop o podobnych proporcjach zawartości pierwiastków. Brązy te zawierały zazwyczaj dużą ilość cyny z domieszką ołowiu. Omawiany zabytek wyróżnia się więc składem chemicznym stopu. Analizę składu uzupełniono obserwacją makro- i mikroskopową powierzchni obiektu pod kątem stanu zachowania oraz techniki wykonania. Z obserwacji wynika, że zastosowano metodę wytapianych modeli. Na powierzchni zabytku zaobserwowano wady powierzchni surowej oraz uszkodzenia mechaniczne.

Prace konserwatorskie zabezpieczyły buławę oraz przygotowały do ewentualnej ekspozycji muzealnej. Dzięki badaniom zabytku, wiedza na temat buław odkrytych na ziemiach polskich została poszerzona o kolejny egzemplarz.

Słowa kluczowe: badania nieniszczące; spektrometria fluorescencji rentgenowskiej; konserwacja; stopy miedzi; buława.

1. Wprowadzenie

Coraz więcej znalezisk buław z terenów Polski na przestrzeni kilku ostatnich lat zmieniło pogląd badaczy na temat rozprzestrzenienia tej broni na ziemiach polskich. Świadczą one o tym, że forma tej broni potrzebuje dalszych badań, gdyż mogły odgrywać dużo istotniejszą rolę niż dotychczas uważano [1]. W artykule szczegółowej analizie poddano głowicę buławy datowaną na XIII w., pochodzącą ze zbiorów Muzeum Archeologicznego w Krakowie. Buława jest bronią obuchową, a także atrybutem

władzy, o wielopłaszczyznowej lub kulistej głowicy z centralnym otworem i trzonkiem w nim osadzonym [2]. Niestety, mimo możliwości wynikających z rozwoju nowych technologii badawczych, nieliczne badania szczegółowe zawartości procentowej pierwiastków głowic buław są opublikowane.

Specjalistyczne analizy dostarczają cennych informacji o składzie chemicznym, pochodzeniu surowców, technologii wykonania, stopniu dopracowania powierzchni czy o wadach zaistniałych w czasie produkcji przedmiotu. Ponadto pomagają one w określeniu stanu zachowania zabytku i przyczyn powstawania

zniszczeń. Są także ważnym elementem prac konserwatorskich, wykonywanych dla zabytków metalowych.

Artykuł został przygotowany w oparciu o pracę magisterską mgr inż. Magdaleny Rudzińskiej. Praca pt. *Odlewane buławy średniowieczne - problematyka technologiczna i konserwatorska* pod kierunkiem dr inż. Aldony Garbacz-Klempki, powstała w ramach współpracy Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej z Muzeum Archeologicznym w Krakowie [3].

2. Metodyka badań

W większości przypadków, warunkiem wykonania specjalistycznych badań zabytków, jest zastosowanie metod, które nie będą ingerowały w materię zabytku. Jedną z takich metod jest spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), pozwalająca rozpoznać skład chemiczny zabytków na podstawie badania ich rentgenowskich widm fluorescencyjnych. Omawiana buława została oddana również do konserwacji, więc badania te przeprowadzono kilkietapowo: przed podjęciem konserwacji w celu przygotowania odpowiedniego programu konserwatorskiego i identyfikacji stopu oraz po oczyszczeniu powierzchni z nawarstwień korozyjnych w celu określenia składu czystej powierzchni metalu. Obecność produktów korozji wpływa na zmianę składu chemicznego badanego obiektu, gdyż utleniane składniki wędrują na powierzchnię zabytku. Do badań wstępnych (jakościowych) wykorzystano kompaktowy spektrometr fluorescencji rentgenowskiej SPECTRO xSORT, do badań właściwych wykorzystany został spektrometr rentgenowski SPECTRO MIDEX. W trakcie badań jakościowych przebadano obszary: dwa na kolcach oraz na górnej krawędzi głowicy buławy, natomiast do badań ilościowych obszary: na dolnej i górnej krawędzi głowicy buławy, trzy na kolcach oraz jeden na tulei buławy.

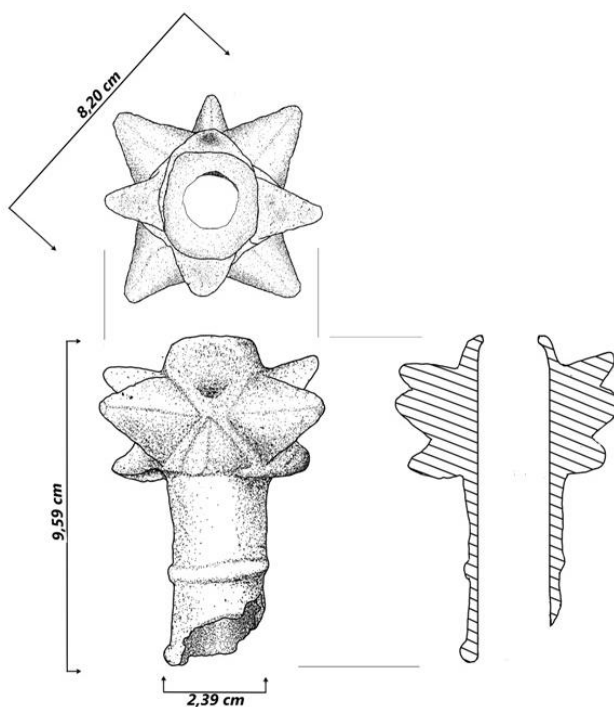
Analizę składu uzupełniono obserwacjami makro- i mikroskopowymi powierzchni obiektu pod kątem stanu zachowania oraz techniki wykonania. Badania takie są częścią prac konserwatorskich. Pomagają w doborze programu konserwatorskiego oraz oszacowaniu zniszczeń zabytku. Do badań mikroskopowych przygotowano buławę poprzez przeprowadzenie pierwszych zabiegów konserwatorskich. Dodatkowo miejsca przeznaczone do dalszych obserwacji doczyszczono za pomocą piórka z wkładem z włókien szklanych. Pod mikroskopem obserwowano uszkodzenia buławy oraz miejsca, które wybrano do badań składu (do badań wykorzystano mikroskop optyczny Nikon SMZ-745T).

Przed rozpoczęciem badań i konserwacji wykonano również pełny opis konserwatorski i zadokumentowano stan zachowania buławy (rys. 1).

3. Wyniki badań

3.1. Analizy makro- i mikroskopowe

Analizy makroskopowe i mikroskopowe powierzchni zabytku wykazały liczne ślady uszkodzeń mechanicznych i wady odlewnicze. Drewniany trzon broni nie zachował się, jednakże w osadzie buławy zachowała się substancja organiczna (np. dziegieć, smoła) prawdopodobnie służąca do lepszego osadzenia trzonu.



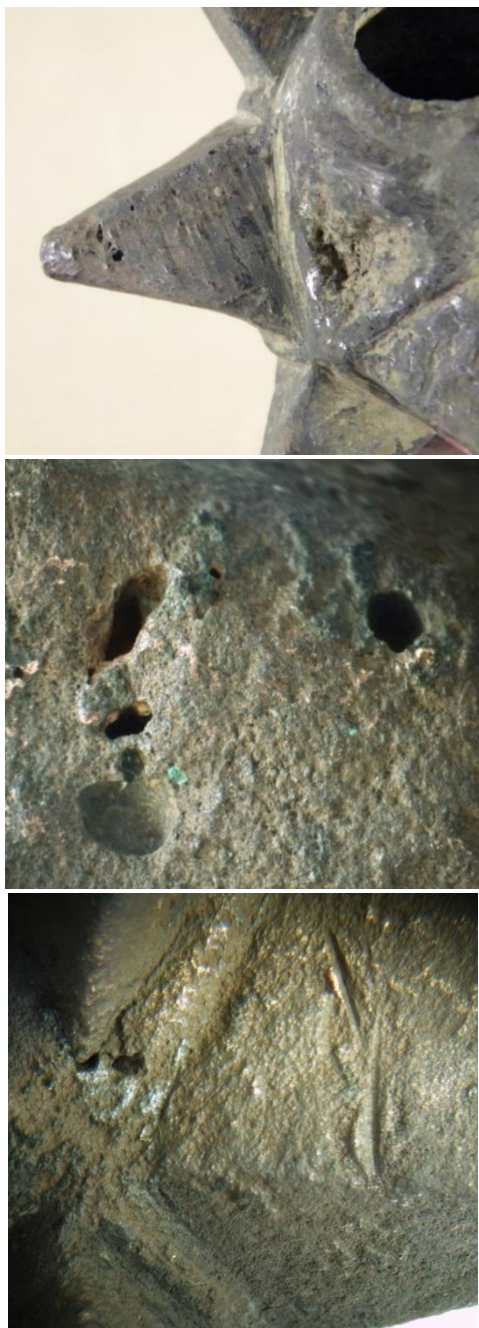
Rys. 1. Rysunek buławy z zaznaczonymi wybranymi pomiarami (rys. F. Marciniak) [3]

Buława nosiła ślady licznych uszkodzeń mechanicznych, m.in.: zbitcia krawędzi, wyszczerbienia, miała ułamany fragment tulei i brak dwóch kolców. W miejscu uszkodzeń spowodowanych użytkowaniem buławy powstały wżery. Powierzchnia zabytku jest chropowata. Widoczne są pęcherze gazowe na powierzchni metalu (rys. 2).

3.2. Analiza składu chemicznego

Wstępne badania składu chemicznego, wykonane przed konserwacją, wykazały, że zabytek wykonano ze stopu miedzi z ołowiem, tj. brązu ołowiowego o wysokiej zawartości ołowiu. Po oczyszczeniu powierzchni z nawarstwień korozyjnych otrzymano skład ilościowy pierwiastków w stopie. Okazało się, że buława wykonana została z dość czystego stopu dwuskładnikowego (do 91% Cu i do 7% Pb), w którym inne dodatki wystąpiły w niewielkich ilościach (tab. 1).

Brąz ołowiowy o wysokiej zawartości ołowiu charakteryzuje się niską twardością, co wynika z właściwości ołowiu. Układ miedź- ołów zalicza się do prostszych układów równowagi, jednakże w szerokim zakresie temperatur występują w nim dwie warstwy ciekłe, a w dużym zakresie składów chemicznych występuje monotektyka. Stopy miedzi z ołowiem mają skłonność do segregacji grawitacyjnej, lżejsze kryształy miedzi wypływają ku górze, podczas gdy kryształy ołowiu opadają na dno. Struktura stopu jest w dużym stopniu uzależniona od szybkości krzepnięcia i chłodzenia [4].



Rys. 2. Uszkodzenia mechaniczne i wady odlewnicze na powierzchni buławy (fot. M. Rudzińska) [3]

Po wykonaniu badań buławę zakonserwowano stosując kąpiele w myjce ultradźwiękowej, wsparte metodą chemiczną i uzupełnione mechanicznym usuwaniem produktów korozji.

Tabela 1.

Porównanie wyników badań składu chemicznego (wartości minimalne i maksymalne) buławy przed konserwacją i po oczyszczeniu powierzchni

Typ spektrometru	Spektrometr SPECTRO xSORT	Spektrometr SPECTRO MIDEX
Pierwiastek	Zawartość [%]	
Cu	60 -70	81 - 91
Pb	15 -20	3 - 7
As	5 - 11	0,8 - 1,5
Sb	1,9 - 3,2	1,5 - 1,9
Sn	0,5 - 1,5	0,3 - 0,5
Co	0,02 - 0,04	0,07 - 0,10
Ni	0,08 - 0,10	0,12 - 0,17
Fe	5 - 6	1,0 - 2,5

*Badania przed konserwacją w Muzeum Archeologicznym;

** Badania w trakcie konserwacji w Laboratorium badawczym metali i stopów, analiz odlewów i zabytków archeologicznych na Wydziale Odlewnictwa AGH

4. Wnioski

Nowoczesne techniki analityczne umożliwiają przeprowadzenie analiz bez ingerencji w substancję przedmiotu, które pozwalają rozwiązać wątpliwości dotyczące sposobu produkcji, pochodzenia, składu chemicznego czy przyczyn powstawania zniszczeń.

Badania składu chemicznego wykazały, że zabytek wykonano z brązu ołowiowego. Z wyników badań składu chemicznego spektrometrem stacjonarnym w różnych miejscach na główicy buławy wynika, że stop mimo zalegania w niekorzystnym środowisku ziemnym, pod warstwą korozji zachował dość jednolity skład.

Wśród buław brązowych, dla których opublikowane są badania składu, nie natrafiono na analogiczny stop. W brązach tych znajdowała się domieszka ołowiu z dużą ilością cyny [5, 6]. Omawiana buława wykonana jest natomiast z dość czystego stopu dwuskładnikowego, w którym inne dodatki (po oczyszczeniu zabytku) mają śladowe stężenia.

Buława nosiła ślady licznych uszkodzeń mechanicznych. Powstałe deformacje wiązać można z okresem użytkowania buławy. Cała powierzchnia pokryta była nawarstwieniami korozyjnymi, jednakże w miejscach uszkodzeń mechanicznych, zabytek był silniej zniszczony przez korozję. Na powierzchni występowały wady odlewnicze: chropowatość i pęcherze gazowe. Ich obecność wynikać może z różnych przyczyn: ze złej jakości masy, nieodpowiedniego odpowietrzenia lub za słabego odgazowania metalu w trakcie produkcji. Zniszczenia zabytku spowodowane były również procesem depozycyjnym i niestabilnymi warunkami postdepozycyjnymi, jak m.in. dostęp wilgoci w trakcie zalegania w ziemi.

Przedmiot o tak rozbudowanym kształcie łatwiej było odlać niż formować w inny sposób. Kolce zabytku są pełne w środku, a ścianki tulei są stosunkowo cienkie (0,4 cm). Buława wykonana

została niewątpliwie techniką odlewniczą, typową dla odlewów o bardzo złożonych kształtach, z zastosowaniem metody wytapianych modeli. Przemawia za tym m.in. brak szwów odlewniczych. Jej wykonanie wymagało wykonania rdzenia, który oddwarzał wnękę w formie.

Powstaniu mikrosegregacji w strukturze buławy sprzyja zastosowana technologia odlewu- metoda wytapianych modeli i materiał- brąz ołowiowy. W strukturze wystąpiła mikrosegregacja głównych składników stopu: miedzi i ołowiu, która w odlewie przejawia się w postaci makroniejednorodności chemicznej.

Specjalistyczne analizy zabytków są potrzebne i dają bardzo dobre wyniki. Makroskopowe badania zabytku pozwoliły na określenie stopnia zachowania zabytku, wybranie miejsc do dalszych badań. Badania mikroskopowe potwierdziły wstępne wnioski, dotyczące stanu zachowania powierzchni buławy, a także pozwoliły na dokładniejszą ocenę powierzchni, w tym wad odlewu. Badania składu na różnych etapach prac konserwatorskich pozwoliły zaobserwować, jak warstwy korozyjne zmieniają wyniki pomiarów, a przede wszystkim dobrać odpowiedni sposób konserwacji buławy. Konserwacja zabezpieczyła zabytek przed korozją oraz przygotowała do ewentualnej ekspozycji muzealnej.

Dzięki badaniom zabytku, wiedza na temat buław odkrytych na ziemiach polskich została poszerzona o kolejny egzemplarz.

Podziękowania

Autorzy dziękują Dyrekcji Muzeum Archeologicznego w Krakowie za udostępnienie do badań zabytku ze zbiorów Muzeum.

Literatura

- [1] Michalak, A. (2005). The mace head from Trzciel, Międzyrzec district. Remarks concerning maces from the territory of Poland in the Middle Ages on the background of findings in Europe. *Archeologia Środkowego Nadodrza*. T. 4, s. 183-220 (in Polish).
- [2] Nadolski, A. (1954). *Studies of the Polish weaponry in the X, XI and XII century*. Zakład im. Ossolińskich. Łódź (in Polish).
- [3] Rudzińska, M. (2013). *The cast medieval maces – technological and conservation issues*. Unpublished master dissertation under scientific supervision of dr inż. A. Garbacz-Klempka. AGH University of Science and Technology. Faculty of Foundry Engineering. Kraków (in Polish).
- [4] Liwoch, R., Rudzińska, M. Hungarian mace head from Librantowa. *Materiały Archeologiczne*. T. XL (in print, in Polish).
- [5] Adamski, C., Rządkosz, S. (1992). *Metallurgy and foundry of non-ferrous metals. Part II Zinc and copper alloys*. Wydawnictwa AGH. Kraków (in Polish).
- [6] Michalak, A. (2007). About two medieval maces from Western Pomerania. In *Wojskowość ludów Morza Bałtyckiego. Mare Integrans. Studia nad dziejami wybrzeży Morza Bałtyckiego*. Materiały z II Międzynarodowej Sesji Naukowej Dziejów Ludów Morza Bałtyckiego. Wolin 4-6 sierpnia 2006 r. Toruń, s. 128-149 (in Polish).
- [7] Marek, L., Miazga, B. (2012). Medieval mace head from the area of Wrocław. *Śląskie Sprawozdania Archeologiczne LIV*. Wrocław, s. 367-375 (in Polish).

Non-Destructive Research on the Medieval Mace

Summary

The article presents detailed scientific analysis of the chemical composition and way of production of the medieval mace from a collection of the Archaeological Museum in Cracow.

This research was an important part of conservation work on the mace head. The main condition for conducting a study of chemical composition of the artifact was to use a non-destructive method, and therefore the piece has been investigated using methods: macro and microscopic analysis and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). The study was carried out during several stages of conservation works: before conservation in order to select the appropriate conservation program and after cleaning the surface from corrosive layers to determine the composition of pure metal surface.

The alloy used for the mace head proved to be lead-copper alloy. Underneath the corrosion layer remained quite a homogeneous composition. Published studies on the composition of bronze maces presents bronzes with a different percentage composition of alloy elements. These bronzes typically contain a large amount of tin with added lead. This mace head is distinguished by the chemical composition of the alloy. Macro and microscopic studies of the surface show that in order to produce the mace head the method of lost wax was used. Macro and microscopic studies of the surface revealed some defects and mechanical damage. The conservation work secured the mace and prepared for a museum exposition.