

... One can only wish researchers of the Slavonic metallurgical centres that the results of their valuable work will be published in detail, permitting closer analysis of all aspects of settlement, not only those connected with metallurgical production.

Keywords: Poland, Le Tène and Roman periods, ancient metallurgical centres

Translated by Joanna Zych

Adres autora:

Mgr Eugeniusz Tomczak
 Śląskie Centrum Dosлідzeń Kulturalnych w Katowicach
 ul. Juliana Ligonia 7
 40-038 Katowice
 e-mail: tomczak@scdk.pl

MAGDALENA BIS

Z PROBLEMATYKI POLSKICH BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO CERAMIKI PÓŹNOŚREDNIOWIECZNEJ I NOWOŻYTNEJ METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

WSTĘP

Archeolodzy, podejmując studia nad dawną wytwórczością garncarską, wiele miejsca poświęcają rozważaniom na temat procesu produkcji wyrobów ceramicznych i możliwości jego rekonstrukcji. Badacze poszukują przede wszystkim rozmaitych metod, które pozwolą na odtworzenie nie tylko kolejnych etapów prac garncarza, ale także umożliwią ocenę opanowania przez niego umiejętności technicznych na podstawie jakości wytworów, a co za tym idzie — określenie poziomu ówczesnego rzemiosła garncarskiego. Prowadzone są także badania zmierzające do ustalenia ich pochodzenia, określenia regionów, ośrodków bądź warsztatów ich produkcji oraz sprecyzowania zespołu cech pomocnych przy datowaniu wyrobów glinianych. Masowość i różnorodność produkcji garncarskiej stwarza możliwości wielorakiej interpretacji omawianych źródeł i sposobów wykorzystania informacji uzyskanych tą drogą. Znajdują przy tym zastosowanie zarówno powszechne i najprostsze metody makroskopowe i statystyczne, jak też szczegółowe laboratoryjne analizy ilościowe i jakościowe, chemiczne i fizyczne, przy wykorzystaniu dostępnej w danym okresie aparatury, na określonym etapie rozwoju nauk technicznych.

Przedmiotem mojego zainteresowania jest jedna z metod analizy składu chemicznego, stosowana obecnie m.in. w badaniach ceramiki — metoda fluorescencji (spektrometrii) rentgenowskiej. Jest ona pomocna przy określaniu rodzaju oraz ilości składników chemicznych mas garncarskich oraz szkliv pokrywających powierzchnie wyrobów. Moim celem jest przedstawienie zagadnień z nią związanych, głównie w odniesieniu do analiz ceramiki późnośredniowiecznej i nowożytnej. Wskazanie kwestii podejmowanych dotychczas przez badaczy odnośnie do możliwości i zakresu użycia także innych metod analitycznych oraz problemów, które wiążą się z ich zastosowaniem, wydaje się znaczące dla oceny ich przydatności i możliwości porównywania wyników uzyskanych tymi metodami oraz formułowania własnego kwestionariusza badawczego.

Badania fizykochemiczne późnośredniowiecznych i nowożytnych wyrobów ceramicznych zainicjowano pod koniec lat pięćdziesiątych XX w.¹ Stosowano metody petrograficzne — obserwacje szlifów przezroczystych i analizę planimetryczną, termiczne — pomiary zmian dilatacyjnych, metodę termogravimetryczną i kolorymetryczną oraz metodę radiograficzną, w badaniach nie tylko fragmentów naczyń ceramicznych, ale także kafli, płytek podłogowych i ściennych, polepy, gliny oraz podstawek do wypalania fajek. Przedmiotem badań były masy garncarskie, z których wykonano poszczególne wyroby, jak i szkliwa na ich powierzchniach. Zakres zastosowania poszczególnych metod, sposób ich wykorzystania i interpretacji otrzymanych wyników zależały od pytań stawianych przez badaczy wobec analizowanych zabytków.

Liczba odrębnych publikacji poświęconych tym analizom w polskim piśmiennictwie archeologicznym nie jest imponująca; jest to kilkanaście artykułów zamieszczonych na łamach czasopism i w opracowaniach monograficznych oraz klasyczne już i wszechstronne studium Longina Kociszewskiego i Jerzego Kruppé z 1973 r. o badaniach nad ceramiką warszawską z XIV–XVII w. (L. Kociszewski, J. Kruppé 1973). Badacze omówili w niej wiele metod fizykochemicznych i uzyskane wyniki oraz zaprezentowali różne możliwości wnioskowania na ich podstawie. Praca zawiera rozszerzenie a zarazem podsumowanie rozmaitych analiz dawnych wyrobów ceramicznych wykonanych przez obu autorów już wcześniej (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962; ci sami 1964; ci sami 1965)².

Reształe publikacje w większości poświęcone zostały badaniom jednej kategorii wyrobów rzemieślniczo garncarskiego — kafli³: zespołu z terenu Wawelu (M. Piątkiewicz-Dereniowa, J. Dereń, J. Hauber, E. Polackzowa 1958; J. Dereń, M. Piątkiewicz-Dereniowa, L. Stoch 1966), z wybranych stanowisk archeologicznych w Polsce (A. Girdwoyń 1987) i z opactwa benedyktyńskiego w Lubiniu (M. Kara, A. Sikorski 1988) oraz naczyń: ze Starego Miasta w Płocku (M. Daszkiewicz 1994; M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989; M. Daszkiewicz, J. Raabe 1989a; ci sami 1989b), z miasta Solca nad Wisłą (M. Bis 2005) i z rejonu kościoła parafialnego we wsi Kleczanów (A. Buko 1997). Zastosowano w tym celu kilka różnych metod analiz fizycznych oraz chemicznych. W artykułach, oprócz charakterystyki wykorzystanych metod i ich rezultatów, zamieszczono także istotne wskazówki odnośnie do możliwości poznania niektórych zagadnień związanych z dawną techniką garncarską oraz identyfikacją wyrobów.

Ponadto w kilku opublikowanych opracowaniach zbiorów ceramiki późnośredniowiecznej i nowożytnej — z klasztoru norbertanek w Strzelnie (A. Girdwoyń 1997; M. Ziółkowska 1997), z opactwa benedyktynów w Mogilnie (K. Ryszewska 2001), z zamku w Korzkwi (R. Lelek 2004), z zamku i miasta w Lublinie (A. Hunicz 1984), z terenu miasta Krakowa (A. Wałowy 1979) i z osady w Komorowie (T. W. Morysiński 2000) — rezultaty analiz fizykochemicznych uzupełniają makroskopowe obserwacje naczyń ceramicznych i są pomocne przy określaniu niektórych cech związanych z ich procesem technologicznym, tzn. składem mineralogicznym glin, ilością i rodzajem domieszki schudzającej bądź składnikami chemicznymi szkliw.

Tylko w czterech z wyżej wymienionych artykułów przytoczono wyniki analiz wykonanych metodą spektrometrii rentgenowskiej (M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989; A. Buko 1997; T. W. Morysiński 2000; M. Bis 2005).

Z tego powodu w niniejszych rozważaniach uwzględniłam również artykuły dotyczące podobnych badań prowadzonych nad ceramiką wczesnośredniowieczną — przede wszystkim zabytków z Chełma (M. Auch 2004), a także znalezisk ze Wzgórza Zamkowego w Sandomierzu

¹ Najstarszą publikacją na ten temat jest praca M. Piątkiewicz-Dereniowej, J. Derenia, J. Haubera, E. Polackzowej z 1958 r.

² Poszczególne metody fizykochemiczne zostały wymienione i skrótowo przedstawione przez J. Kruppé (1967, s. 53–57).

³ Badaniom poddawano także inne gatunki wyrobów garncarskich, stanowiące dla analizowanych kafli materiał porównawczy, m.in. naczynia, dachówki, podstawki do wypalania fajek.

(A. Buko 1976; A. Buko, Z. Werfel 1977). Zawarte w nich informacje są znaczące dla właściwego zaprezentowania zasady i zakresu użycia metody, jej ograniczeń i przydatności oraz procesu uzyskiwania danych.

PROBLEMATYKA BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO MAS GARNCARSKICH I SZKLIW

Najważniejsze kwestie, które poruszano w publikacjach, to z jednej strony czynniki mające wpływ na prawidłowość i wiarygodność badań, z drugiej — sposoby interpretacji wyników i różnorodnego z nich wnioskowania. W pierwszym przypadku są to kwestie dotyczące sposobu przeprowadzenia analiz, poczynsz od przygotowania próbek, oraz zalety i niedoskonałości zastosowanych metod. W drugim zaś — określenie związków chemicznych, które należy oznaczyć, aby uzyskać informacje na temat charakterystyki glin bądź szkliv, liczby próbek niezbędnych do przeanalizowania, aby uzyskać te dane, możliwości ustalenia podobieństwa lub rozbieżności w składzie chemicznym wyrobów z tych samych ośrodków bądź regionów produkcji.

Analiza składu chemicznego to metoda analityczna — jakościowa, dzięki której ustala się, jakie pierwiastki wchodzą w skład badanych próbek, i ilościowa, umożliwiająca określenie udziału procentowego tych pierwiastków w analizowanych próbkach. W dotychczasowej archeologicznej praktyce badawczej nad późnośredniowiecznymi i nowożytnymi wytworami rzemiosła garncarskiego analizy takie najczęściej wykonywano metodą spektralną i fotometrii płomieniowej. Pierwsza z nich, przy użyciu spektrografu, polega na oznaczeniu składu chemicznego badanej substancji drogą analizy jej widma, tzn. na podstawie zarejestrowanych linii widmowych wnioskuje się o obecności i ilości danego pierwiastka (por. H. Chmielewski, I. Baran, S. Skupiński 1968, s. 918). Fotometria polega zaś na mierzeniu wielkości promieniowania oznaczanych według wrażenia świetlnego wywoływanego przez to promieniowanie w określonych warunkach (S. Czerni red. 1967, s. 135). Metoda ta miała znaczenie uzupełniające dla metody spektralnej. Metodami tymi badano najczęściej próbki sproszkowane, a następnie sprasowane mechanicznie⁴.

Z kolei analizy metodą fluorescencji rentgenowskiej (X-ray fluorescence analysis, w skrócie XRF)⁵, zwaną też spektrometrią rentgenowską, polegają na pomiarze energii promieniowa-

⁴ Takiego sposobu przygotowania próbek wymagały zastosowane metody. W większości publikacji brak informacji na temat przygotowania próbek do analiz. Zamieszczono je częściowo w artykule M. Piątkiewicz-Dereniowej, J. Derenia, J. Haubera i E. Polaczek (1958, s. 75) oraz w opracowaniu autorstwa A. Girdwoyń (1987, s. 233–234). Do analiz opisanych przez tych autorów pobierano próbki roztarte w młynku agalitowym; w przypadku szkliva — zeskrobane ręcznie przy użyciu narzędzia diamentowego z powierzchni wyrobu. Tak przygotowane próbki poddawano wzbudzeniu w kraterkach elektrod grafitowych spektralnie czystych w łuku elektrycznym prądu zmiennego, wykonywano zdjęcia na spektrografie kwarcowym średniej dyspersji i rejestrowano na płytkach spektrograficznych. Do analiz dilatacyjnych (topliwości) szkliv — ze szkliva sproszkowanego i rozdrobionego formowano próbki o szerokości i wysokości około 4×4 mm, w prasce o stałym nacisku. Ich badania przeprowadzano w mikroskopie wysokotemperaturowym.

⁵ Badania tą metodą średniowiecznych i nowożytnych naczyń ceramicznych rozpoczęto w Polsce prawdopodobnie już w latach sześćdziesiątych XX w. W ostatnim dziesięcioleciu nastąpiło ich zintensyfikowanie. Na przykład w Centralnym Laboratorium Zakładu Nauk Stosowanych Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Warszawie (dalej: Centralne Laboratorium ZNS IAE) analizy metodą spektrometrii rentgenowskiej wykonywane są od roku 1992. Przy jej zastosowaniu, oprócz badań składu chemicznego mas garncarskich i szkliv z naczyń glinianych, analizowano także inne, rozmaite wyroby: wykonane ze szkła (naczynia, paciorki, mozaiki), z metali — brązu (m.in. naczynia, ozdoby, noże, groty, odważniki, grzechotki), z żelaza (noże, gwoździe, żuźle), ze złota (figurka) oraz srebra (np. brakteaty). Zabytki te pochodzą z różnych epok — od pradziejów, przez średniowiecze aż po czasy nowożytne. Są to zarówno znaleziska z terenu obecnych ziem polskich, jak i z zagranicy. Informacje na temat metod i interpretacji wyników analiz składu chemicznego wyrobów szklanych m.in. metodą spektrograficzną zamieszczono także w pracy L. Kociszewskiego (1966).

nia rentgenowskiego charakterystycznej dla pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki (A. Barbacki red. 2003, s. 15). Wiązka elektronów otrzymana z rozżarzonego włókna katody przyspieszana jest w polu wysokiego napięcia i ogniskowana na próbce o średnicy około 1 μm , co wywołuje powstanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków wchodzących w skład bombardowanego mikroobszaru próbki. Następnie promieniowanie rentgenowskie podlega detekcji i po wzmocnieniu zostaje zapisane w formie cyfrowej w odpowiednich układach elektronicznych. Zapis ten jest podstawą do określenia zawartości poszczególnych pierwiastków w bombardowanym mikroobszarze próbki⁶. Technika zapisu widma promieniowania zależy od rodzaju spektrometru (B. Dziunikowski 1991, s. 101). W zależności od rodzaju analizowanego materiału stosowane są różne sposoby przygotowania próbek do analizy metodą XRF⁷. Aby przeprowadzić analizę naczyń ceramicznych, próbki sporządzano dotychczas w formie tzw. perełki lub pastylki (np. w przypadku badań ceramiki ze Wzgórza Zamkowego w Sandomierzu i z miasta Płocka)⁸ bądź wycinano je mechanicznie na grubość ścianki wyrobu (tak postępowano ze znaleziskami z Chełma i Solca nad Wisłą, analizowanymi w ostatnich latach)⁹.

Kwestie przygotowania próbek, przebiegu procesu analizy i wpływu wstępnych etapów prac na ostateczny rezultat analiz ograniczały się w opublikowanych w ubiegłym stuleciu wynikach badań jedynie do wzmianek; podjęto je tylko dwukrotnie przy omawianiu analiz szkliv (A. Girdwoyń 1987, s. 233–234; L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 179). Dopiero w pracy M. Aucha (2004) poruszono te zagadnienia nie tylko w odniesieniu do szkliv, ale również mas garncarskich. Badacz zwrócił uwagę na wybór odpowiedniego miejsca do wykonania analiz — w obrębie wyrobu i samej próbki. Podkreślił także konieczność zminimalizowania uszkodzenia zabytku; w związku z tym postulował przeznaczenie do badań fragmentu z wystającej lub narożnej części naczynia. W przypadku analizowania szkliv zdaniem tego autora ważne jest, by były to wyroby obustronnie szkliwione (M. Auch 2004, s. 69). Według M. Auchy oraz L. Kociszewskiego i J. Kruppé (1962, s. 179, przyp. 17), analizując szklivo (polewę), istotne jest także, aby wybierać miejsce jej największego zgrubienia (w postaci sopli, nacieków), bez śladów korozji lub zniszczeń mechanicznych. M. Auch wskazywał ponadto, że pod względem wiarygodności lepsze rezultaty dają analizy świeżych przełamów przygotowanych już próbek niż powierzchni wyrobów ceramicznych, zarówno przy badaniu mas jak i szkliv (M. Auch 2004, s. 73–76, 84).

⁶ Informacja ustna Pani Elżbiety Pawlickiej z Centralnego Laboratorium ZNS IAE.

⁷ Odmienne przygotowuje się próbki metali, materiałów sypkich i roztworów (por. B. Dziunikowski 1991, s. 97, rys. 6.4).

⁸ Przygotowanie próbek do postaci tzw. perełki polega na stopieniu sproszkowanej masy próbki z topnikiem. W tym celu próbkę — fragment ceramiki (w ilości około 50 g), mielono (do granulacji 0,06 mm), następnie sproszkowaną próbkę mieszano w odpowiednich proporcjach z masą topników (2 g próbki i topniki — 4 g czteroboranu litu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, oraz 1 g fluorku litu LiF). Uzyskaną mieszaninę stapiano potem w temperaturze około 1050°C, wreszcie wykonywano perełkę w postaci krążka o średnicy 3,5 cm i grubości 0,2 cm (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 307). Próbki w formie pastylek sporządza się zaś przez prasowanie pod ciśnieniem sproszkowanej masy próbki ze spoiwem. W tym przypadku czerepy naczyń wytypowanych do badań ucierano w moździerzu agatowym, następnie zwilżano 5% polialkoholem winylowym i poddawano prasowaniu w prasie hydraulicznej przy nacisku 20 MPa. Otrzymywano w ten sposób krążki o średnicy 2 cm (M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 254).

⁹ Próbki wycinane są z wybranej części przeznaczonego do analiz naczynia (uprzednio umytego i wysuszonego), na grubość jego ścianki. Używa się w tym celu tarcz diamentowych obracających się z dużą prędkością. Najczęściej wykonuje się dwa prostopadłe do siebie cięcia. Wycięte próbki są przeważnie czworoboczne, o wielkości około 5 × 5 mm (por. M. Auch 2004, s. 69; M. Bis 2005, s. 164). Nie stosuje się żadnych innych zabiegów, np. w celu wygładzenia ich powierzchni. Tak sporządzone próbki umieszczane są na tzw. stolikach i poddawane analizie.

Problem sposobu pobierania próbek poruszony został tylko w odniesieniu do wyrobów pokrytych polewą. Badacze zauważyli, że w każdym przypadku, zarówno przy zeszkrobywaniu ręcznie (przy użyciu narzędzia diamentowego) warstwy szkliva z powierzchni wyrobu (A. Girdwoyń 1987, s. 233), zebraniu jej z namoczonego naczynia (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 179, przyp. 17)¹⁰, jak i wycinaniu próbek przy użyciu tarcz diamentowych, może nastąpić zanieczyszczenie próbek polewy składnikami masy garncarskiej, bądź odwrotnie — masy ceramicznej drobinami szkliva z powierzchni (M. Auch 2004, s. 69–72). A. Girdwoyń (1987, s. 233) sugerowała, że zanieczyszczenia te mogą mieć wpływ na uzyskane wyniki analiz, zaś M. Auch na konkretnych przykładach wskazywał, że rezultaty te są obarczone znacznym błędem, przejawiającym się zawyżeniem zawartości określonych związków i naruszeniem proporcji pozostałych¹¹. W celu uzyskania odpowiednio czystej próbki niektórzy badacze stosowali specjalne zabiegi — przez dodatkowe zanurzenie zdjętej do analizy warstwy szkliva w cieczach ciężkich (por. L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 179, przyp. 17)¹² lub cięcie próbek w odpowiedni sposób (w przypadku naczyń szkliwionych jednostronnie), tzn. w kierunku od masy ceramicznej, i następnie odłamywanie ich, po dojściu tarczą maksymalnie blisko do warstwy szkliva (M. Auch 2004, s. 69)¹³.

W trakcie przygotowania próbek do analiz metodą fluorescencji rentgenowskiej niebagatelne znaczenie ma uzyskanie powierzchni o odpowiedniej gładkości. Autorzy zaobserwowali bowiem, że ma to wpływ na dokładność, a w efekcie na wyniki wykonywanych badań. Ze względu na nierówności powierzchni wiązka elektronów może objąć badaniem inną część próbki niż wskazana, np. przy analizie szkliv również masę ceramiczną (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 308; M. Auch 2004, s. 79).

Jeśli chodzi o właściwości metody spektrometrii rentgenowskiej, jako jej zalety wymieniano nieniszczący charakter, jej powtarzalność, krótki czas trwania analizy i precyzję, jako trudności zaś — tzw. efekty matrycy i granulacji¹⁴ oraz problemy w oznaczaniu pierwiastków lekkich (por. M. Auch 2004, s. 67–69; M. Bis 2005, s. 169; M. Buko, Z. Werfel 1977, s. 306–307; M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 253–254). Ponadto A. Buko i Z. Werfel (1977, s. 308) zwrócili uwagę, iż metoda ta jest wiarygodna dla badania średniego składu chemicznego próbki¹⁵.

Odrębne zagadnienia dotyczą oznaczanych związków chemicznych. Chodzi tu z jednej strony o aspekt techniczny — możliwości w tym zakresie i narzucane ograniczenia, z drugiej — o stwierdzenie, które związki należy oznaczyć i uznać za istotne dla interpretacji analiz.

¹⁰ Wykonywano to w dwojaki sposób, a mianowicie: fragment naczynia rozgrzewano do odpowiednio wysokiej temperatury, a następnie zanurzano w zimnej wodzie. Polewa ulegała wtedy popękaniu i dawała się dość łatwo wykruszyć. Drugi sposób polegał na kilkudniowym moczeniu ułamka naczynia w gorącej wodzie. Czerep wchłaniał wówczas wodę, dzięki czemu zdjęcie warstwy polewy było ułatwione.

¹¹ Na podstawie analiz szkliwionych wyrobów ceramicznych z Chełma z XIII w.: wyniki analiz mas ceramicznych zanieczyszczone drobinami szkliv mają podwyższoną zawartość tlenku ołowiu (PbO) i naruszone proporcje tlenków: krzemu (SiO₂), glinu (Al₂O₃), miedzi (CuO), żelaza (Fe₂O₃) i magnezu (MgO), zaś wskutek zanieczyszczenia szkliva masą garncarską — zawyżoną zawartość tlenku glinu (Al₂O₃) i zmienione proporcje pozostałych składników o podstawowym znaczeniu dla określenia receptury (M. Auch 2004, s. 69, 72).

¹² Wykonywano to w celu oddzielenia przyczepionych do polewy drobin masy ceramicznej. „Czysty materiał polewowy” wydzielano w cieczach ciężkich, ponieważ jego gęstość zazwyczaj jest większa od materiału ceramicznego (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 179, przyp. 17).

¹³ Niestety, autor nie informuje, czy istnieje inny sposób wycinania próbek z naczyń szkliwionych obustronnie: zarówno od wewnątrz, jak i na zewnątrz.

¹⁴ Tzn. wpływ składu chemicznego i granulometrycznego analizowanej próbki na natężenie promieniowania fluorescencyjnego oznaczanego pierwiastka.

¹⁵ W odniesieniu do analiz próbek sproszkowanych, przygotowanych w formie perełki, wykonanych przez cytowanych badaczy.

Ostatnie kwestie wiążą się z dalszymi rozważaniami podejmowanymi w omawianych publikacjach na temat możliwości identyfikacji miejsc produkcji wyrobów ceramicznych.

We wszystkich uwzględnionych metodach ilościowych, które wykorzystano do ustalenia składu chemicznego badanych próbek — spektralnej, fotometrii płomieniowej i fluorescencji rentgenowskiej wszystkie pierwiastki oznaczano w postaci tlenków, a ich zawartość podawano w procentach wagowych.

Tylko trzykrotnie zamieszczono informacje o liczbie pierwiastków, które można oznaczyć dzięki zastosowanej metodzie, i sprzęcie o określonych parametrach — chodzi tu o wykonane w ostatnim czasie badania fluorescencji rentgenowskiej (A. Buko 1997, s. 173; M. Auch 2004, s. 67–68; M. Bis 2005, s. 164)¹⁶. W metodzie tej można określić zawartość niemal wszystkich pierwiastków oprócz tych z pierwszych dwóch okresów układu okresowego pierwiastków. Jednorazowo, badając zarówno skład mas garncarskich, jak i polew, oznaczano 12 (por. M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 255, tabela 2), 13 (A. Buko 1997, s. 173)¹⁷ lub 14 z nich (M. Daszkiewicz 1994, s. 246; M. Auch 2004, s. 68; M. Bis 2005, s. 164), w formie tlenków, w tym: glinu (Al_2O_3), krzemu (SiO_2), potasu (K_2O), wapnia (CaO), magnezu (MgO), tytanu (TiO_2), manganu (MnO), żelaza (Fe), miedzi (CuO), niklu (NiO), cynku (ZnO), cyny (SnO_2), fosforu (P_2O_5), siarki (SO_3), arsenu (As_2O_3), chromu (Cr_2O_3), cyrkonu (ZrO_2), oraz baru (BaO), galu (Ga_2O_3), rubidu (Rb_2O), strontu (SrO), itru (Y_2O_3)¹⁸. W przypadku, gdy spektrometr równocześnie mógł oznaczyć tylko 14 pierwiastków, a wskazywał podwyższoną zawartość pierwiastka nie zaprogramowanego, zmieniano go na inny spośród czternastu, wcześniej wytypowanych, którego w próbce nie stwierdzono. Przy zastosowaniu określonego sprzętu, łącznie można oznaczyć także dowolną liczbę pierwiastków (por. M. Auch 2004, s. 67–68; M. Bis 2005, s. 164).

Z zamieszczonych w publikacjach danych¹⁹ wynika, że badając skład chemiczny szklivi metodą spektralną, obliczano z kolei zawartość 16 (M. Piątkiewicz-Dereniowa, J. Dereń, J. Hauber, E. Polaczkowa 1958, tabela I), 19 (R. Lelek 2004, s. 41, tabela 5), 25 (A. Girdwoyń 1987, s. 248–255, tabela I i II) lub 22 pierwiastków w postaci tlenków (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 180, tabl. 6), tzn.: krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3), tytanu (TiO_2), żelaza (Fe_2O_3), wapnia (CaO), magnezu (MgO), potasu (K_2O), sodu (Na_2O) i siarki (SO_3), a także manganu (MnO), antymonu (Sb_2O_3), ołowiu (PbO), kobaltu (CoO), miedzi (CuO), baru (BaO), cyny (SnO_2), boru (B_2O_3), strontu (SrO), wanadu (V_2O_5), chromu (Cr_2O_3), niklu (NiO), cynku (ZnO), cyrkonu (ZrO_2), srebra (Ag_2O) i arsenu (As_2O_3). Przy użyciu fotometru płomieniowego oznaczano w polewach ilość tylko dwóch tlenków — potasu i sodu (A. Girdwoyń 1987, s. 233; L. Kociszewski, J. Kruppé 1965, s. 136).

Z zastosowaniem kwantometru wyliczono w składzie mas garncarskich zawartość siedmiu pierwiastków (w postaci tlenków): krzemu (SiO_2), potasu (K_2O), glinu (Al_2O_3), wapnia (CaO), magnezu (MgO), żelaza (Fe_2O_3) i sodu (Na_2O) (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 318–319, tabela 4).

Jako główny cel większości podejmowanych badań składu chemicznego ceramiki badacze wskazywali określenie, czy na podstawie wyników omówionych analiz istnieje możliwość rozróżnienia centrów produkcji wyrobów. Rozwiązania tego zagadnienia upatrywali w wyty-

¹⁶ W wymienionych pracach podano także parametry użytego spektrometru, a także mikroskopu skaningowego.

¹⁷ W tych obu wymienionych publikacjach są to badania składu chemicznego masy ceramicznej naczyń.

¹⁸ Pięć ostatnich tlenków, tj.: baru (BaO), galu (Ga_2O_3), rubidu (Rb_2O), strontu (SrO), itru (Y_2O_3), oznaczono tylko podczas analiz wykonanych przez M. Daszkiewicz (1994, s. 246) oraz — z wyjątkiem itru — w czasie analiz przeprowadzonych przez M. Daszkiewicz i H. Wyciślika (1989, s. 255, tabela 2).

¹⁹ Uwzględniłam tylko dane z tych publikacji, w których określono, jaką metodą oznaczono skład chemiczny badanych próbek.

powaniu najbardziej charakterystycznych składników. Jak dotąd jednak ostatecznie nie zdefiniowano, które związki chemiczne są najbardziej charakterystyczne dla poszczególnych złóż glin garncarskich i dla wyrobów wykonanych z pochodzących zeń surowców. Zdaniem A. Buko chodzi przede wszystkim o określenie związków nie ulegających istotnym przemianom w procesach przygotowania masy ceramicznej oraz wypalania naczyń (A. Buko 1976, s. 612)²⁰.

W odniesieniu do substancji ilastej za specyficzne uznano będące podstawowymi składnikami glin — tlenki sodu (Na_2O), potasu (K_2O) i wapnia (CaO) (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 181), wyłącznie tlenek wapnia (L. Kociszewski, J. Kruppé 1973, s. 32) bądź (także w odniesieniu do analogicznych badań prowadzonych za granicą) tlenki żelaza (Fe_2O_3), magnezu (MgO) i potasu (K_2O) (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 323) oraz tlenek glinu (Al_2O_3) (M. Auch 2004, s. 81–88; M. Buko 1976, s. 616). Wskazywano, że znaczące mogą być również proporcje cynku (Zn) do miedzi (Cu) (M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 257). Zauważono przy tym także, że niektóre inne związki chemiczne mogą być specyficzne dla lokalnych złóż (A. Buko 1976, s. 615–616; A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 323). W związku z tym niektórzy badacze jako identyfikujące typowali pierwiastki śladowe²¹ lub ciężkie (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 181). Przedmiotem analiz stały się korelacje między uwzględnionymi tlenkami albo różnice w ich zawartości, także w zależności od rodzaju glin użytych do produkcji wyrobów — żelazistych lub kaolinitowych (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 317–323; A. Buko 1997, s. 192–216; M. Auch 2004, s. 85; M. Bis 2005, s. 165–167).

Badania ceramiki warszawskiej doprowadziły do wniosku, że surowiec stosowany przez miejscowych garncarzy w ciągu XIV–XVII w. cechował się niską zawartością tlenku wapnia (CaO), w granicach 0,9–1,2%, i że był lokalnego pochodzenia (ił poznański). Wyniki analiz ilościowych tego składnika w próbkach wyrobów były zbliżone, nie miały związku ani z datowaniem, ani z rodzajem naczyń (L. Kociszewski, J. Kruppé 1973, s. 32–35).

Na podstawie rezultatów analiz wczesnośredniowiecznej ceramiki z Sandomierza (pochodzącej z okresu od X do połowy XIII w.) zaobserwowano natomiast, że dla badanego zbioru znaczenie tlenku wapnia jako identyfikatora „okazało się bardzo niskie”, nie mając wpływu na zawartości tlenków potasu i sodu. Jednocześnie odnotowano zależność między zawartością tlenków żelaza (Fe_2O_3), magnezu (MgO) i potasu (K_2O) a jakością wykonania wyrobów — niskie zawartości tych tlenków stwierdzono w masie garncarskiej naczyń bardziej zaawansowanych pod względem technologicznym, zaś wyższe ich wartości — w masie ceramicznej wyrobów gorszej jakości (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 322–323). Za składnik charakteryzujący masę garncarską wszystkich analizowanych naczyń uznano natomiast tlenek glinu (Al_2O_3) w granicach 11–14%; najczęściej jednak od 17 do 19% (A. Buko 1976, s. 616).

Podobnie, wysokie zawartości tlenku glinowego (między 16,15 a 23,21%) były specyficzne także dla mas garncarskich naczyń późnośredniowiecznych i nowożytnych znalezionych w Kleczanowie (A. Buko 1997, s. 192–217)²². Inną znamiennej cechą składu chemicznego tych wyrobów (z wyjątkiem kamionkowych i półmajolikowych) był też brak bądź mała zawartość (0,04–0,14%) tlenku sodu (Na_2O). Z kolei tlenki magnezu, wapnia, potasu i tytanu na ogół nie były składnikami różnicującymi masy ceramiczne tych znalezisk. Takie znaczenie miał zaś

²⁰ Uwagi te zamieszczone zostały w publikacji sprzed 30 laty, lecz nadal są aktualne.

²¹ Określenie pierwiastki śladowe bądź występujące w ilościach śladowych jest względne, może oznaczać różną ich ilość (zawartość w procentach wagowych w składzie chemicznym badanej próbki) dla każdej metody, w zależności od granicy jej wykrywalności (według opinii dr Jerzego Kunickiego-Goldfingera z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie). Według badań L. Kociszewskiego i J. Kruppé (1962, s. 180, tabl. 6) pierwiastki odnotowane w ilościach śladowych to: chrom (Cr), kadm (Cd), cynk (Zn), cyna (Sn), nikiel (Ni), kobalt (Co), potas (K), sód (Na) i cyrkon (Zr).

²² Wyższą zawartość tlenku glinu, wynoszącą 34,07%, stwierdzono jedynie w próbce z nowożytnego naczynia kamionkowego (A. Buko 1997, s. 212, tabela 9.XXII).

tlenek żelaza (Fe_2O_3); zależnie od czytelnego makroskopowo podziału na wyroby „białe” i „ceglaste” (A. Buko 1997, s. 195–196, 208–209). I tak: najniższe stężenie tlenku żelaza (około 2%) stwierdzono w składzie próbek „białej” ceramiki, ponad dwukrotnie większą zawartość (około 5–6%) — w analizach siwaków, zaś najwyższy odsetek (nawet 7,41%) — w masie garncarskiej naczyń z glin żelazistych.

W wyniku badań, którym poddano próbki naczyń z Płocka datowanych wstępnie od połowy XIV do końca XVI w., stwierdzono zgodność jakości składu chemicznego surowca użytego do produkcji tej ceramiki i gliny z lokalnego złoża (z Jaru Brzeźnicy); w przypadku wszystkich próbek oznaczono niemal identyczną wartość stosunku cynku do miedzi — Zn/Cu równe 3 (M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 254–257).

Skład chemiczny mas ceramicznych nowożytnych „naczyni białych” znalezionych w Solcu nad Wisłą (z początku XVI–2 poł. XVII w.) charakteryzował się zawartością podstawowych składników, tj. krzemionki i tlenku glinu, wynoszącą odpowiednio około 61–73% SiO_2 i 19–32% Al_2O_3 , proporcjami tych składników kształtującymi się w przybliżeniu od 2:1 do 3:1, małą ilością tlenków żelaza (średnio 1,5–2%), tytanu (średnio 1–1,6%) oraz tlenków wapnia i magnezu (po około 1%). W mniejszych ilościach (tj. mniej niż 1%) i w zróżnicowanej zawartości odnotowano także tlenki: siarki, arsenu, chromu, manganu i miedzi. Do badań tych brak jednakże analiz porównawczych składu chemicznego surowców — glin kaolinitowych użytych do produkcji omawianych wyrobów (M. Bis 2005, s. 165–167).

Z kolei w celu uzyskania charakterystyki składu chemicznego szkliv podkreślano konieczność oznaczenia zawartości ilościowej następujących tlenków: krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3), ołowiu (PbO), wapnia (CaO), potasu (K_2O), sodu (Na_2O), żelaza (Fe_2O_3) i miedzi (CuO). Zdaniem badaczy ustalenie ilości tych pierwiastków umożliwia określenie używanego w szklivach topnika, ponieważ może nim być zarówno tlenek ołowiu, potasu, sodu, jak i wapnia (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 179). W innych przypadkach obserwowano zawartość tlenków odnotowanych w składzie badanych szkliv zarówno w znaczących (tj. powyżej 1%), jak i w niewielkich ilościach (poniżej 1%). W tym zakresie zauważalne są pewne różnice choćby między zbiorami znalezisk z Chełma i z Solca nad Wisłą — w składzie chemicznym szkliv z naczyń wczesnośredniowiecznych (badanych na powierzchni) jednym z podstawowych tlenków był tlenek fosforu (P_2O_5), natomiast we wszystkich polewach z nowożytnych wyrobów z glin kaolinitowych (analizy z przełomów) odnotowano tlenek tytanu (TiO_2). Ponadto tylko w próbkach polew z naczyń z Solca nad Wisłą oznaczono, występujące w małych ilościach, następujące tlenki: cynku (ZnO), chromu (Cr_2O_3), siarki (SO_3) i arsenu (As_2O_3) (por. M. Auch 2004, s. 76–81; M. Bis 2005, s. 167–169).

W przypadku analizowania szkliv postulowano również, jako istotne, określanie pierwiastków śladowych (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 180, także przyp. 51). Zdaniem M. Piątkiewicz-Dereniowej, J. Derenia, J. Haubera, E. Polackzkowej (1958, s. 76–79) niektóre pierwiastki śladowe zawsze występują w określonych surowcach; ich obecność lub brak w analizowanych próbkach szkliv może świadczyć o pochodzeniu zastosowanych do ich produkcji surowców z tego samego lub innego źródła, jak np. niewielkie ilości srebra (stwierdzone w formie tlenku — Ag_2O , w ilości 0,001% wagowego) w metalicznym ołowiu (składniku podstawowym do sporządzenia szkliv — PbO). Pewne zaś pierwiastki śladowe, takie jak antymon, kobalt, nikiel, nie są związane z metalami głównymi, lecz były dodawane intencjonalnie, ze względu na ich właściwości barwiące.

Na przykład w polewach z naczyń nowożytnych (szesnastowiecznych) znalezionych na zamku w Korzkwi, których skład chemiczny oznaczono metodą spektralną, pierwiastkami występującymi w małych ilościach (linie słabe i bardzo słabe) i nie w każdej z próbek były tlenki boru, cyny, strontu i kobaltu. W składzie wszystkich szkliv odnotowano zaś srebro (w formie tlenku, jako linię bardzo silną), a funkcję barwników spełniały miedź, żelazo, antymon i chrom, występujące w większych ilościach (por. R. Lelek 2004, s. 39–41). Z kolei

w składzie chemicznym polew, pobranych z kaffi z 2 poł. XV–XVIII w. z różnych stanowisk w Polsce oraz z różnych gatunków wyrobów z garniarni warszawskiej z końca XVII w., w ilościach od dziesiątych do tysięcznych procenta wystąpiły tlenki srebra, manganu, tytanu, niklu i bromu, a także baru. Ten ostatni tlenek charakteryzował szkliwo z kaffi, naczyń i podstawek do wypalania fajek z wytwórni w Warszawie z końca XVII stulecia, rzadko zaś oznaczany był w składzie próbek szklivi z pozostałych kaffi. We wszystkich analizowanych próbkach sporadycznie notowano tlenki antymonu i kobaltu, a w śladowych ilościach tlenki wanadu i cyrkonu (A. Girdwoń 1987, s. 248–255, tabele I i II).

W omawianych publikacjach badacze podejmowali się także wyjaśnienia zaobserwowanego zróżnicowania składu chemicznego wyrobów. Odnośnie do mas garniarskich L. Kociszewski i J. Kruppé (1973, s. 34–35) wskazywali, że powodów ich niejednorodności należy upatrywać w odmienności charakterystyki chemicznej zarówno glin, jak i domieszek schudzających, a co za tym idzie — mas ceramicznych. Podkreślali, że skład chemiczny gliny zwykle odbiega od składu chemicznego masy garniarskiej, ponieważ zmieniają go dodane surowce plastyczne (piasek bądź tuczeń) o innej charakterystyce chemicznej, proporcjonalnie do ich udziału ilościowego w masie ceramicznej. Autorzy zwracali też uwagę, że wskutek połączenia różnych glin i różnych ilości sztucznej domieszki schudzającej, analiza chemiczna dwóch próbek pobranych z tego samego wyrobu może być identyczna, mimo iż mogą to być „gliny pobrane z odmiennych miejsc i nie mające ze sobą nic wspólnego” (L. Kociszewski, J. Kruppé 1973, s. 35). Proponowali przy tym zastosowanie odrębnej metody umożliwiającej uwiarygodnienie interpretacji takich wyników, polegającej na obliczeniu zawartości składu chemicznego wyrobu przy uwzględnieniu zawartości domieszek dodawanych przy sporządzaniu masy garniarskiej.

A. Buko (1976, s. 614–615) zauważył natomiast, że różnice między wynikami badań złożeń i próbek ceramiki niekoniecznie muszą świadczyć o odmiennym pochodzeniu tych ostatnich, ale choćby o zanieczyszczeniu eksploatowanego złoża innymi minerałami w procesie denudacji. Za złożony problem uznał również identyfikację surowców (na podstawie składu chemicznego), w przypadku wyrobów glinianych wykonanych z mas ceramicznych sporządzonych przez zmieszanie ze sobą kilku różnych gatunków glin. Poza tym, zdaniem tego badacza, wyroby, które w efekcie obserwacji makroskopowej określa się jako odmienne „grupy ceramiki” (pod względem użytego do ich produkcji surowca, czyli „białe” lub ceglaste), nie zawsze mają odmienny skład chemiczny (A. Buko 1997, s. 197)²³.

Natomiast rozmaita zawartość pierwiastków odnotowanych w małych ilościach, tzn. poniżej 1% wagowego, w składzie chemicznym mas garniarskich nowożytnych naczyń z glin kaolinitowych może być spowodowana użyciem do ich wyrobu różnych odmian tych samych glin albo niejednorodnością surowców, w tym pochodzących z jednego złoża (M. Bis 2005, s. 167).

Wysoką zawartość różnych pierwiastków w składzie chemicznym szklivi uzasadniano wprowadzaniem ich intencjonalnie do receptury tych ostatnich bądź działaniem czynników wtórnych. Według M. Aucha (2004, s. 76–81) stężenie tlenku glinowego (Al_2O_3) powyżej 3% mogło być spowodowane kilkoma przyczynami: dodaniem do receptury szklivi określonych składników — piasku zawierającego większą ilość tlenku glinu, popiołu roślinnego (potażu) lub wyszlamowanej glinki, albo nieprzewidzianymi okolicznościami zachodzącymi podczas wykonywania analizy, tj. objęciem badaniem prócz szklivi również masy ceramicznej. Zdaniem tego badacza część tlenku glinu mogła również przejść z tygli, w których szklivo było topione. Z kolei duży odsetek tlenków wapnia (CaO , prawie 22%) i żelaza (Fe_2O_3 , ponad 10%) w składzie chemicznym próbek szklivi pobranych z powierzchni naczyń autor tłumaczy procesem osadzania się tych tlenków na wyrobach podczas ich zalegania w ziemi.

²³ Wnioski sformułowane na podstawie analizy wyników składu chemicznego próbek naczyń późnośredniowiecznych pozyskanych w Kleczanowie.

Wnioski, jakie badacze formułowali w odniesieniu do podjętej kwestii, nie były jednoznaczne i rozstrzygające. W świetle przeprowadzonych analiz składu chemicznego różnych wyrobów garncarskich autorzy stwierdzali, iż zastosowana metoda stwarza możliwości dokonania obserwacji dotyczących swoistych cech każdej z badanych próbek, przesłedzenia podobieństw bądź odmienności między nimi, a w efekcie — wyróżnienia cech szczególnych substancji ilastej lub składu polew (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 181). Anomalie widoczne w składzie chemicznym pewnych próbek, nie spotykane w innych, mogą stanowić podstawę do uznania wyrobu za import na danym terenie. W celu potwierdzenia jego ewentualnego rodzimego pochodzenia wskazano na konieczność zestawienia wyników próbek z rezultatami badań złóż surowca. Podkreślano także, że należy zachować dużą ostrożność w formułowaniu wniosków wyłącznie na podstawie wyników omawianych badań. Stanowią one bowiem jedynie uzupełnienie innych, nie mniej użytecznych, technik badawczych (A. Buko 1976, s. 614–618; A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 325–326; L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 182).

Za nieodzowne działanie, w celu wyjaśnienia problemów i uwiarygodnienia wielu kwestii związanych z pochodzeniem wyrobów ceramicznych, wskazano także prowadzenie badań nie tylko nad glinami występującymi na określonym stanowisku lub w jego okolicy, ale także nad próbkami piasku i przepalonych kamieni, a ponadto zebranie innych dostępnych archeologowi informacji, m. in. ze źródeł pisanych (L. Kociszewski, J. Kruppé 1962, s. 182 i przyp. 18).

OCENA PRZYDATNOŚCI DOTYCHCZASOWYCH ANALIZ SKŁADU CHEMICZNEGO CERAMIKI

W świetle zaprezentowanych powyżej metod badań i dotychczasowych ustaleń można stwierdzić, że analizy chemiczne naczyń ceramicznych stwarzają znaczne możliwości w zakresie charakterystyki składu mas garncarskich i szkliv. Wydaje się, że przede wszystkim są to metody przydatne do określenia specyfiki badanych próbek, wyrobów i ich zbiorów pod względem jakościowym i ilościowym, wskazania analogii bądź wykluczenia podobieństw na podstawie oznaczonych składników chemicznych, w efekcie zaś — do odtworzenia przypuszczalnej receptury stosowanej przez garncarzy przy wykonywaniu badanych wyrobów. Na tej podstawie, w dalszym postępowaniu badawczym, wydaje się prawdopodobna identyfikacja ośrodków produkcji znalezisk naczyń glinianych.

Możliwości wykorzystania dotychczas opublikowanych wyników analiz składu chemicznego mas garncarskich i szkliv dla prowadzonych obecnie badań metodą fluorescencji rentgenowskiej są jednak kwestią dyskusyjną. Większość analiz może bowiem być obarczonych znacznym błędem. Wynika to ze sposobu przygotowania próbek, zwłaszcza do badań składu chemicznego szkliv. Duże różnice między wynikami badań wykonanych metodami wcześniej stosowanymi a omawianą tkwią także w ich precyzji. Niedgdy uzyskiwano wyniki będące wartościami średnimi dla całej próbki (danego fragmentu wyrobu), teraz są one punktowe — pomiar może być wykonany zarówno ze stosunkowo dużej powierzchni (np. przy powiększeniu 50-, 200- lub 600-krotnym), jak i niewielkiej (jak choćby w punkcie przy powiększeniu 3000 i więcej razy).

Rezultaty uzyskane wcześniej metodą spektralną i fotometrii płomieniowej mogą jednak być przydatne dla badań podejmowanych przez innych badaczy. Wyników otrzymanych różnymi metodami nie można jednak — jak sądzę — bezkrytycznie zestawiać i porównywać. Odnosi się to zwłaszcza do pierwiastków występujących w małych ilościach, czyli około i poniżej 1% wagowego. Zawartość pierwiastków w małym punkcie analizowanym metodą XRF może bowiem być inna niż ich ilość obliczona dla całej, sproszkowanej próbki. A w tym przypadku — tlenków, których stężenia są niewielkie, dokładność analiz jest szczególnie istotna, wyniki sięgają bowiem 0,01%, zaś różnice w ich wartościach mogą być decydujące dla okre-

ślenia specyfiki składu chemicznego badanej próbki, poszczególnych wyrobów, ich zbiorów lub surowców użytych do produkcji.

Propozycje dotyczące składników wyróżniających w badaniach nad proveniencją zabytków ceramicznych mogą stanowić punkt wyjścia dla dalszych studiów, choć prawdopodobnie będą wymagały uzupełnienia lub weryfikacji. Z czasem być może — w toku kolejnych, licznych badań prowadzonych metodą spektrometrii rentgenowskiej — możliwe będzie ustalenie pierwiastków i związków chemicznych charakteryzujących wyroby ceramiczne pochodzące z poszczególnych okresów (wczesnego i późnego średniowiecza, czasów nowożytnych), zróżnicowane pod względem sposobu i jakości wykonania, zrobione przy użyciu odmiennych surowców, o różnym pochodzeniu (np. glin żelazistych bądź kaolinitowych, z dodatkiem różnych domieszek schudzających).

Cenne są natomiast spostrzeżenia odnośnie do sposobu przeprowadzenia analiz, poznania warunków, które należy spełnić, by uzyskać najbardziej wiarygodne rezultaty — od wyboru miejsca przeprowadzenia analizy po interpretację wyników. Ustalenia badaczy w tym zakresie z pewnością warto zastosować przy wykonywaniu kolejnych analiz metodą fluorescencji rentgenowskiej. Obserwacje przez nich poczynione ułatwiają zrozumienie przyczyn i wyjaśnienie odmiennych zawartości określonych tlenków w składzie chemicznym próbek.

PODSUMOWANIE

W porównaniu ze stosowanymi wcześniej metodami analizy chemicznej — spektralną i fotometrią płomieniową, badania metodą fluorescencji rentgenowskiej cechuje przede wszystkim możliwość wykonania analiz niewielkich fragmentów wyrobów (wielkości nie przekraczającej 25 mm²), dzięki czemu ulegają one tylko nieznacznemu zniszczeniu, i nawet na bardzo małym, wybranym obszarze próbki (rzędu nawet 0,001 μm), zarówno na jej powierzchni, jak i w przełamie. Przygotowanie próbki jest stosunkowo proste, nie wymaga zastosowania specjalnych technik. Czas trwania oznaczeń jest krótki, rzędu kilku minut. Jeśli chodzi o osiąganą wykrywalność pierwiastków i dokładność, zdaniem technologów analizy opisywaną metodą w pewnych przypadkach są zbliżone lub dokładniejsze w porównaniu z klasycznymi metodami analizy chemicznej mokrej lub z innymi metodami instrumentalnymi (A. Manecki, J. Niewodniczański 1988, s. 632). Potwierdzają to podobne wyniki analiz uzyskane metodami klasyczną i fluorescencji rentgenowskiej próbek mas garncarskich naczyń ceramicznych ze Wzgórza Zamkowego w Sandomierzu (A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 313–317) i miasta Płocka (M. Daszkiewicz, H. Wyciślik 1989, s. 254–257). W przypadku badań znalezisk sandomierskich różnice wartości poszczególnych oznaczonych tlenków wynosiły od kilku setnych do maksymalnie 0,4% (por. A. Buko, Z. Werfel 1977, s. 315, tabela 2). Poza tym możliwość badania pierwiastków od boru (Br) aż do uranu (U) czyni tę metodę uniwersalną (E. Barszcz, A. Manecki 1988, s. 683).

Należy jednak zdawać sobie także sprawę z niedoskonałości tej metody. Wynikają one głównie ze sposobu, w jaki próbki są przygotowywane. Metoda fluorescencji rentgenowskiej jest analizą powierzchniową, tzn. zasięg promieniowania fluorescencyjnego w materii (tj. głębokość przenikania wiązki elektronów) wynosi do kilku mikronów (mikrometrów), i z takiej warstwy przypowierzchniowej jest zbierana informacja o zawartości oznaczanych pierwiastków. W związku z tym na jej prawidłowość duży wpływ ma jakość badanej powierzchni (B. Dziunikowski 1991, s. 96; Z. Werfel 1974, s. 38). Próbka powinna być odpowiednio przygotowana celem uniknięcia dodatkowych efektów, zmieniających natężenie emitowanego promieniowania (E. Barszcz, A. Manecki 1988, s. 683). Wszelkie zanieczyszczenia lub chropowatości mogą bowiem powodować błąd analizy (B. Dziunikowski 1991, s. 96). Powierzchnia próbki powinna być możliwie jak najbardziej gładka. Wskutek czułości użytego sprzętu w przypadku nierównej lub zbyt cienkiej powierzchni wiązka elektronów może objąć bada-

niem inną powierzchnię niż zaprogramowana, np. podczas badania składu szklivi także masę ceramiczną. W tych przypadkach uzyskane wyniki mogą być w różnym stopniu zniekształcone, gdyż zawartość niektórych składników ulega podwyższeniu, a proporcje pozostałych — zmianie. Dodatkowe zabiegi niwelujące nierówności próbek, prowadzone w celu nadania im gładkiej powierzchni — przez szlifowanie i polerowanie oraz zatapianie w żywicy epoksydowej²⁴, w tym przypadku nie mogą być zastosowane. Nie są one właściwe dla badania mas ceramicznych i szklivi omawianą metodą²⁵.

Zastosowane mechaniczne wycinanie próbek z wyrobów ceramicznych powoduje także, szczególnie w odniesieniu do naczyń obustronnie szklivionych, niemożliwość całkowitego wyeliminowania zanieczyszczenia masy garncarskiej drobinami szklivi oraz szklivi — składnikami masy ceramicznej.

W metodzie spektrometrii rentgenowskiej istnieją także pewne zakłócenia, mogące mieć wpływ na rezultaty analiz, związane z pracą aparatury pomiarowej lub dodatkowymi zjawiskami zachodzącymi podczas wykonywania analiz. Jako główne wady przedstawianej metody, ograniczające dokładność oznaczeń, technolodzy wymieniają efekty matrycy i granulacji²⁶. Jednakże stosowane obecnie skomputeryzowane systemy pomiarowe umożliwiają automatyczną korektę efektów matrycy dzięki wykorzystaniu odpowiednich modeli matematycznych (B. Dziunikowski 1991, s. 94, 126; por. także A. Manecki, J. Niewodniczański 1988, s. 635–637).

Ograniczeniem metody są także trudności w oznaczaniu pierwiastków lekkich (o liczbie atomowej mniejszej niż 16). Wynika to z ich małej wydajności fluorescencji oraz niskiej energii promieniowania charakterystycznego absorbowanego silnie w powietrzu i okienku licznika (B. Dziunikowski 1991, s. 94). Ze względu na zakres wykrywalności pierwiastków nie jest to także metoda odpowiednia do oznaczenia w badanej próbce pierwiastków o zawartości poniżej 0,01% wagowego. Normalizowanie wyników do 100% stwarza z kolei wrażenie bezbłędności analizy (A. Barbacki red. 2003, s. 27).

W przypadku badań omawianą metodą istotne znaczenie ma wielokrotność obserwacji poczynionych nie tylko w odniesieniu do pojedynczej próbki, ale i całej ich serii. Ważne jest, przede wszystkim na wstępnym etapie badań, zaobserwowanie zbieżności bądź zróżnicowania wyników w zależności od wielkości badanej powierzchni i miejsca przeprowadzenia analiz (na powierzchni, czy w przełamie, jego środkowej czy przypowierzchniowej części), aby w efekcie ustalić optymalne, ogólne i obowiązujące przy wykonywaniu pozostałych analiz, warunki badań.

Uzyskane wyniki należy krytycznie interpretować, zwłaszcza rezultaty wyraźnie różniące się od pozostałych. Należy rozważyć rozmaite przyczyny uzyskania odmiennych zawartości określonych pierwiastków, np. czy badaną próbkę można uznać za reprezentatywną dla danego zbioru znalezisk, z określonego stanowiska lub rejonu badań, czy badany wyrób pod względem techniki i technologii wykonania odpowiada innym znaleziskom lub czy objęty badaniem punkt nie zawierał zanieczyszczeń (np. wskutek mechanicznego wycinania próbki podczas przygotowania do analizy).

²⁴ Są to metody mające obecnie zastosowanie przy przygotowaniu próbek do analiz wyrobów szklivnych (por. J.J. Kunicki-Goldfinger 2005, s. 271).

²⁵ Mogą być stosowane do badania szkła, zwłaszcza cienkiego i przezroczystego, oraz metali, natomiast nie nadają się do badania wyrobów garncarskich. Przygotowanie próbek ceramiki w ten sam sposób powodowałoby zmniejszenie przewodzenia wiązki elektronów, a zatem uniemożliwiałoby przeprowadzenie analizy oraz uzyskanie prawidłowych wyników. Informacje ustne od Pani Elżbiety Pawlickiej z Centralnego Laboratorium ZNS IAE.

²⁶ Chodzi o wpływ składu chemicznego i granulometrycznego próbki (matrycy) na natężenie rejestrowanego promieniowania fluorescencyjnego oznaczanych pierwiastków. Może to powodować zaniżenie lub zawyżenie wyników pomiaru (por. B. Dziunikowski 1991, s. 105; A. Manecki, J. Niewodniczański 1988, s. 636).

Przeprowadzenie analiz składu chemicznego ceramiki nie powinno być celem samym w sobie. Metoda fluorescencji rentgenowskiej powinna mieć znaczenie uzupełniające dla „tradycyjnych” archeologicznych badań wyrobów rzemiosła garncarskiego (metodami makroskopową, opisową, statystyczną, z uwzględnieniem dostępnych informacji źródłowych) oraz innych analiz fizykochemicznych. Wiarygodność oraz możliwość porównywania wyników uzyskanych tą metodą zależy od przyjętych metod postępowania i warunków przeprowadzenia analiz. Istotne jest zatem każdorazowe, dokładne ich wyjaśnienie. Nieodzowne jest także zamieszczanie precyzyjnego opisu znalezisk przeznaczonych do badań.

Dzięki dalszemu zastosowaniu metody fluorescencji rentgenowskiej w badaniach składu chemicznego ceramiki możliwe będzie uzyskanie wielu nowych, cennych danych. Większa liczba analiz wykonanych tą metodą, przy zachowaniu podobnych, wskazywanych powyżej zasad postępowania choćby odnośnie do pobierania próbek, a także warunków przeprowadzania badań, przyczyni się do zwiększenia zasobu materiału porównawczego. Na tej podstawie łatwiejsze będzie zapewne nie tylko ustalenie analogii bądź różnic między analizowanymi wyrobami i ich zbiorami, ale także być może określanie ich proveniencji.

Słowa kluczowe: ceramika późnośredniowieczna i nowożytna, badania laboratoryjne ceramiki

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

Wykaz skrótów

- „APolski” — „Archeologia Polski”, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk–Łódź (od 1990 r. Warszawa).
 „KwHKM” — „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, Warszawa.

Literatura

Auch M.

- 2004 *Wczesnośredniowieczna ceramika szkliviona z Chełma, woj. lubelskie*, „APolski”, t. 49, z. 1–2, s. 49–94.

Barbacki A. red.

- 2003 *Mikroskopia elektronowa*, Poznań.

Barszcz E., Manecki A.

- 1988 *Rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach. Mikroanalizator rentgenowski*, [w:] *Metody badań mineralów i skał*, A. Bolewski, W. Żabiński red., Warszawa, wyd. 2, s. 658–690.

Bis M.

- 2005 *Badania laboratoryjne naczyń z glin kaolinitowych z Solca nad Wisłą*, [w:] *Naczynia białe w Polsce południowej i środkowej. Wstęp do problematyki badawczej*, A. Buko, L. Kajzer red., Kielce–Łagów, s. 161–181.

Buko A.

- 1976 *Niektóre aspekty współczesnych badań nad zagadnieniem pochodzenia ceramiki zabytkowej*, „KwHKM”, R. 24, nr 4, s. 611–620.
 1997 *Ceramika wczesnośredniowieczna, późnośredniowieczna i nowożytna*, [w:] *Kęcańców. Badania rozpoznawcze 1989–1992*, A. Buko red., Warszawa, s. 173–217.

Buko A., Werfel Z.

1977 *Zastosowanie kwantomietru do badania składu chemicznego ceramiki zabytkowej*, „APolski”, t. 22, z. 2, s. 301–328.

Chmielewski H., Baran L., Skupiński S.

1968 *Ilustrowany słownik techniczny dla wszystkich*, Warszawa.

Czerni S. red.

1967 *Encyklopedyczny słownik techniczny*, Warszawa.

Daszkiewicz M.

1994 *Badania fizyko-chemiczne ceramiki zabytkowej na przykładzie późnośrednio-wiecznej ceramiki płockiej*, [w:] *Garncarstwo i kaflarstwo na ziemiach polskich od późnego średniowiecza do czasów współczesnych*, A. Gruszczyńska, A. Tar-
gońska red., Rzeszów, s. 245–247.

Daszkiewicz M., Wyciślik H.

1989 *Zastosowanie fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej do identyfikacji su-
rowca ceramiki zabytkowej*, „APolski”, t. 34, z. 2, s. 253–258.

Daszkiewicz M., Raabe J.

1989a *Wyznaczanie temperatury pierwotnego wypalania ceramiki zabytkowej*, „APolski”,
t. 34, z. 1, s. 29–38.

1989b *Zastosowanie elektronowego mikroskopu skaningowego do określania temperatu-
ry wypalania ceramiki zabytkowej*, „APolski”, t. 34, z. 2, s. 259–264.

Dereń J., Piątkiewicz-Dereniowa M., Stoch L.

1966 *O surowcach i technologii dawnych kaflów wawelskich*, „KwHKM”, R. 14, nr 1,
s. 21–35.

Dziunikowski B.

1991 *Radiometryczne metody analizy chemicznej*, Warszawa.

Girdwoyń A.

1987 *Wyniki analiz fizykochemicznych składu i temperatury płynięcia polew*, [w:]
M. Dąbrowska, *Kafle i piece kaflowe w Polsce do końca XVIII wieku*, Wrocław-
Warszawa-Kraków-Gdańsk-Łódź, s. 233–255.

1997 *Wyniki analiz składu chemicznego szklów ceramicznych*, [w:] K. Sulkowska-
Tuszyńska, *Średniowieczne naczynia ceramiczne z klasztoru norbertanek
w Strzelnie*, Toruń, aneks nr 2 (brak numeru strony).

Hunicz A.

1984 *Studia z archeologii średniowiecznego Lublina*, Warszawa.

Kara M., Sikorski A.

1988 *Wstępne wyniki badań laboratoryjnych kaflów z opactwa benedyktynów w Lubiniu*,
„KwHKM”, R. 36, nr 4, s. 665–680.

Kociszewski L.

1966 *Metody laboratoryjne badania przedmiotów zabytkowych ze szkła*, *Studia z Dziejów
Rzemiosła i Przemysłu*, t. 6, Wrocław-Warszawa-Kraków, s. 49–75.

Kociszewski L., Kruppé J.

1962 *Niektóre badania fizyko-chemiczne jako metoda badawcza w studiach nad dzie-
jami produkcji garncarskiej*, „KwHKM”, R. 10, nr 1–2, s. 167–182.

- 1964 *Analizy fizykochemiczne zawartości pieca wapiennego z Solca nad Wisłą, pow. Lipsko*, „KwHKM”, R. 12, nr 1, s. 61–66.
- 1965 *Wyniki analiz fizykochemicznych próbek naczyń, cegieł i zapraw z Solca nad Wisłą, pow. Lipsko*, „KwHKM”, R. 13, nr 1, s. 133–138.
- 1973 *Badania fizykochemiczne ceramiki warszawskiej XIV–XVII wieku*, *Studia i Materiały z Historii Kultury Materialnej*, t. 47, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk.
- Kruppé J.
1967 *Garncarstwo warszawskie w wiekach XIV i XV*, Wrocław–Warszawa–Kraków.
- Kunicki-Goldfinger J. J.
2005 *Konserwacja i badania dwóch szklanych naczyń z rzymskiego Novae*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia* 29, *Archeologia szkła* 9, Toruń, s. 269–274.
- Lelek R.
2004 *Ceramika z zamku w Korzkwi (XVI–XVII w.)*, Kraków.
- Manecki A., Niewodniczański J.
1988 *Rentgenowska analiza fluorescencyjna*, [w:] *Metody badań minerałów i skał*, A. Bolewski, W. Żabiński red., Warszawa, wyd. 2, s. 632–657.
- Morysiński T. W.
2000 *Późnośredniowieczne i nowożytnie naczynia gliniane z Komorowa k. Warszawy*, *Studia i Materiały Archeologiczne*, t. 10, s. 129–158.
- Piątkiewicz-Dereniowa M., Dereń J., Hauber J., Polaczkowa E.
1958 *Charakterystyka chemiczna zabytkowych kafli wawelskich*, „Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej. Ceramika”, z. 2, nr 16, s. 73–79.
- Ryszewska K.
2001 *Późnośredniowieczna ceramika naczyniowa z opactwa benedyktynów w Mogilnie*, *Prace Instytutu Historii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach*, nr 25, Kielce.
- Wałowy A.
1979 *Późnośredniowieczne garncarstwo krakowskie w świetle źródeł archeologicznych*, „Materiały Archeologiczne”, t. 19, s. 5–151.
- Werfel Z.
1974 *Zastosowanie rentgeno fluorescencyjnej metody badania składu chemicznego surowców szklarskich*, „Szkło i Ceramika”, R. 25, z. 2, s. 38–42.
- Ziółkowska M.
1997 *Wstępna analiza petrograficzna szlifów cienkich próbek ceramiki ze Strzelna (wg wyróżnionych makroskopowo grup surowcowych)*, [w:] K. Sulkowska-Tuszyńska, *Średniowieczne naczynia ceramiczne z klasztoru norbertanek w Strzelnie*, Toruń, aneks nr 1 (brak numeru strony).

MAGDALENA BIS

ON POLISH X-RAY FLUORESCENCE ANALYSES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF LATE MEDIEVAL AND MODERN POTTERY

S u m m a r y

The article presents issues connected with X-ray fluorescence analysis (XRF), also called X-ray spectrometry, applied currently also to pottery research. These issues have been discussed in Polish archaeological publications, among others in reference to analyses of Late Medieval and modern ceramics. Also considered in the deliberations were analyses by other methods like the spectral method and flame photometry. The more important studies on the topic include: L. Kociszewski, J. Kruppé 1962; 1973; A. Buko, Z. Werfel 1977; A. Girdwoyń 1987; M. Daszkiewicz, H. Wycislik 1989; A. Buko 1997; M. Auch 2004; M. Bis 2005.

The most important issues taken up by individual researchers include, on one hand, factors influencing the correctness and reliability of analyses and, on the other hand, ways of interpreting results and making inferences from them. They concern ways of carrying out analyses, starting with sample preparation, strengths and weaknesses of applied methods, as well as chemical compounds which need to be determined in order to collect information on the characteristics of clays and glazes, the number of samples that are indispensable for a proper analysis, the possibility of establishing similarities and differences in the chemical composition of products from the same centers or regions of production.

X-ray fluorescence analysis is characterized primarily by the possibility of examining small amounts of products, resulting in only insignificant damage to the object, and even very small, selected parts of the sample, both on the surface and in the break. Preparation of a sample is relatively simple and does not require any special techniques. The time needed for making the determination is short, a mere few minutes. As for potential element detection and accuracy, technologists are of the opinion that analyses by the described method are in some cases similar to or more accurate than classical methods of wet chemical analysis or other instrumental methods. The flaws of this method draw mostly from the way the samples are prepared. The X-ray fluorescence method is a surface analysis, hence its correctness is heavily dependent on the quality of the examined surface, which should be as smooth as possible. Impurities and rough spots can lead to errors of analysis, raising the content of some components and changing the mutual proportions of others. Mechanical cutting of samples from ceramic products, especially in the case of vessels glazed on both sides, can lead to contamination of the ceramic mass with particles of glaze and the glaze with components of the ceramic mass. The results of analyses can be disrupted in X-ray spectrometry as well, mostly in effect of the matrix and granulation. Difficulties in determining light elements constitutes another limitation of the method. The element detection range also does not make this method suitable for determining elements with a content below 0.01% weight in a given sample. Normalizing the results to 100% creates in turn the impression of an errorless analysis.

In case of analyses carried out by the discussed method, the multiple character of observations in reference to a single sample and whole series of samples is of significance. It is important to observe similarities or differences of results depending on the size of the analyzed surface and its position, in order to determine optimal, general and binding conditions for carrying out the remaining analyses. Upon obtaining different results concerning the content of specific elements, it is essential to consider different reasons for this; for example, was the sample actually representative of a given set of finds, does the analyzed product correspond to other finds in terms of technique and technology, did the spot that was analyzed contain impurities or not.

The X-ray fluorescence method should thus be considered as supplementing "traditional" archaeological examinations of pottery products and other physico-chemical analyses. The reliability

of the method and the possibility of comparing results obtained in effect of its application depend on adopted processing methods and conditions for carrying out the analysis. It is important each time to describe the methods precisely and to include a precise description of the finds intended for analysis. A larger number of analyses by this method will contribute new comparative material. On this basis it will be easier presumably not only to determine parallels or differences between analyzed products and their sets, but also possibly to determine their provenience.

Keywords: Late Medieval and modern pottery, pottery lab analyses

Translated by Iwona Zych

Adres Autorki:

Mgr Magdalena Bis

Zakład Historii Kultury Materialnej

Instytut Archeologii i Etnologii PAN

al. Solidarności 105

00-140 Warszawa