

Piaskowski, Jerzy

Występowanie arsenu w starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotach z żelaza dymarskiego

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 27/2, 397-410

1982

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Jerzy Piaskowski
(Kraków)

WYSTĘPOWANIE ARSENU W STAROŻYTNYCH I WCZESNOŚREDNIOWIECZNYCH PRZEDMIOTACH Z ŻELAZA DYMARSKIEGO

W badaniach starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotów z żelaza dymarskiego obecność arsenu nie była dotychczas zauważona. Autor, stosując analizę spektrograficzną, zauważył wprawdzie już w swej pierwszej pracy, że w takich wyrobach występuje arsen¹, jednak nie określił ilościowo zawartości tej domieszki.

Dopiero G. Becker², badając miecz rzymski zauważył warstwy stopu o wysokiej zawartości arsenu (2,8% As) pomiędzy stalowymi ostrzami a żelazną częścią środkową miecza. Wkładka ta miała przypuszczalnie ułatwiać grzewanie części stalowych i żelaznych.

Nawiązując do tej obserwacji R. F. Tylecote i R. Thomsen³ wspomnieli, że obecność arsenu we wczesnych przedmiotach żelaznych nie była uwzględniana, gdyż zawartość tej domieszki jest niska (0,005—0,05% As). Podali oni trzy wyniki analizy przedmiotów żelaznych z XIX wieku, z których jeden zawierał 0,27% As. R. F. Tylecote i R. Thomsen uznali, że arsen może przechodzić do metali z rudy, jednak w pracy swej zajęli się uzyskiwaniem warstwy żelaza o podwyższonej zawartości tej domieszki przez wyżarzanie w atmosferze utleniającej i stosowanie związku Fe-As (*cementacja*).

Jednak metalurgowie już na początku XIX wieku pisali, że arsen — podobnie, jak i fosfor — może występować w żelazie i powoduje jego kruchość⁴.

¹ J. Piaskowski: *Badania przedmiotów metalowych z grodziska w Zawądzie Lanckorońskiej* (pow. Brzesko), „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1956, t. 1, nr 2, s. 381.

² G. Becker: *Niedrigschmelzende Eisen-Arsen-Legierungen als Hilfsmittel für den Verbund römischer Schwertklingen*, Archiv für das Eisenhüttenwesen 1961, Bd. 32, nr 10, s. 661.

³ R. F. Tylecote, R. Thomsen: *The segregation and surface-enrichment of arsenic and phosphorus in early iron artifacts*. Archaeometry 1973, Vol. 15, No 2, s. 193.

⁴ J. H. Hassenfratz: *La sidèrotechnie ou l'art de traiter les mineraux de fer*. Paris 1812, vol. III, s. 154; C. J. B. Karsten: *Handbuch der Eisenhüttenwesen*, Berlin 1827 (II Aufl.), s. 344; J. Percy: *Metallurgy: Iron and Steel*, London 1864, s. 74.

Występowanie znacznych ilości arsenu w starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotach — wykonywanych z żelaza dymarskiego — odkryto dopiero podczas badań starożytnych i wczesnośredniowiecznych wyrobów żelaznych z Krivina (Iatrus) w Bułgarii⁵.

Przeprowadzając badania tych przedmiotów, autor — podobnie jak i w innych badaniach, prowadzonych w ramach prac Instytutu Historii Nauki, Oświaty i Techniki Polskiej Akademii Nauk — od 1955 roku zastosował ilościową i jakościową (spektrograficzną) analizę chemiczną, obserwacje metalograficzne z określeniem wielkości ziarna i struktury wytrąceń żużla, pomiary mikrotwardości składników strukturalnych przy użyciu mikrotwardościomierza Hannemanna i pomiary twardości sposobem Vickersa.

Przeprowadzono także badania struktury metalu ujawnionej przez trawienie odczynnikami Oberhoffer'a. Ponadto dla określenia rozłożenia arsenu w metalu zastosowano mikroanalizę rentgenowską metodą liniową i metodą punktową przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego SEMQ firmy ARL. W tej pierwszej stosowano promieniowanie K i L. Różnice zawartości arsenu ujawniła dokładniej mikroanaliza przy użyciu promieniowania K.

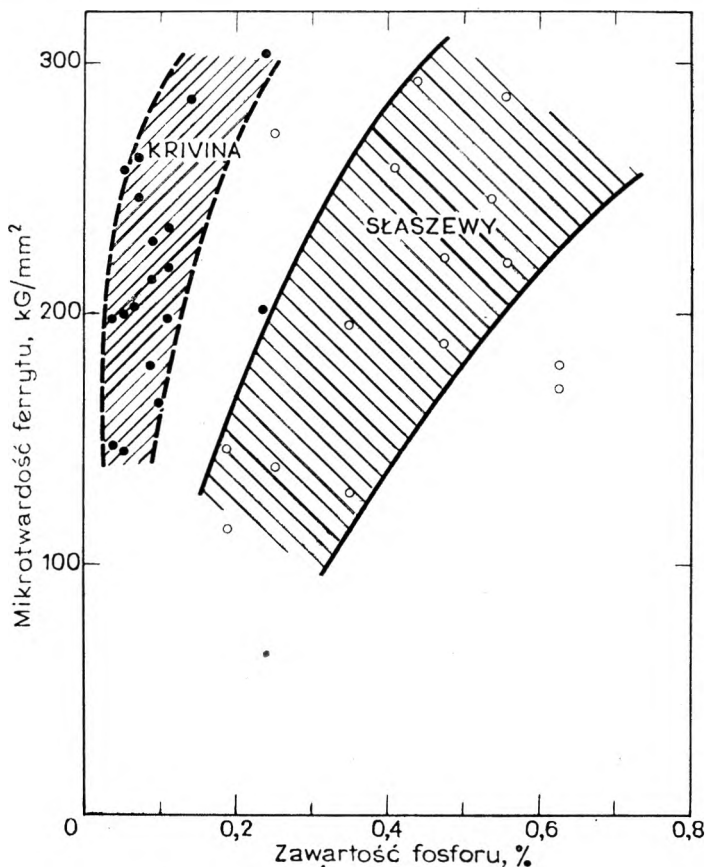
Należy tu zaznaczyć, że wyniki analizy mikrorentgenowskiej są tylko przybliżone (pół-ilościowe).

Zawartość arsenu oznaczano ilościowo metodą fotometryczną. Próbkę rozpuszczano w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego. Po odsączeniu kwasu krzemowego oddzielano arsen w postaci trójjodku arsenowego przez ekstrakcję z chloroformem. Dla uzyskania błękitu arseno-molibdenowego utleniało arsen przy użyciu siarczanu ceru.

Na występowanie nieuwzględnionej dotąd domieszki w wyrobach z żelaza dymarskiego zwróciły uwagę badania struktury przedmiotów żelaznych z Krivina po wytrawieniu odczynnikami Oberhoffer'a. Wykazały one różnice zaciemnienia, które — jak wiadomo — wskazują na znaczne różnice zawartości (*segregację*) fosforu w metalu. Jednak zawartość tej domieszki w badanych przedmiotach z Krivina (Iatrus) była bardzo niska, a w takim metalu, jak wykazały badania licznych starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotów żelaznych z ziem polskich, segregacja fosforu nie powinna wystąpić.

Ponadto mikrotwardość ferrytu w przedmiotach żelaznych z Krivina była znacznie wyższa aniżeli w wyrobach żelaznych z ziem Polskich o podobnej zawartości fosforu (Ryc. 1).

⁵ Przedmioty te zostały wydobyte podczas prac wykopaliskowych, prowadzonych tam przez Zentralinstitut für Alte Geschichte und Archaeologie der Akademie der Wissenschaften der DDR pod kierownictwem prof. dr hab. Joachima Herrmanna.



Ryc. 1. Zależność mikrotwardości ferrytu o zawartości fosforu w przedmiotach żelaznych z Krivina-Iatrus (+) i w przedmiotach żelaznych (grotach strzał) z Słaszewów (0)

Na tej podstawie wysunięto wniosek, że w przedmiotach żelaznych z Krivina (Iatrus) występuje inna jeszcze domieszka o podobnym działaniu jak fosfor. Takim pierwiastkiem okazał się arsen, ujawniony później przez analizę chemiczną.

Dla opisu występowania arsenu w wyrobach z żelaza dymarskiego przedstawiono tu tylko wyniki badań sześciu przedmiotów z Krivina (Iatrus). Jeden z nich, topór, pochodzi z 2 połowy IV — 1 poł. V wieku n.e.; pozostałe są datowane na okres IX—X w. n.e. (lum może — VII—VIII w. n.e.)⁶

⁶ J. Herrmann: *Die Siedlungsperioden von Iatrus-Krivine und deren Datierung* [w] Iatrus-Krivina, spätantike Befestigung und frühmittelalterliche Siedlung and der unteren Donau. Band I: Ergebnisse der Ausgrabungen 1966—1973. Schriften zur Geschichte und Kultur der Antike 1979, Bd. 17, s. 11.

Wyniki ilościowej analizy chemicznej sześciu opisanych przedmiotów podano w tabeli 1, a wyniki obserwacji metalograficznych, pomiarów mikrotwardości składników struktury i twardości metalu — w tabeli 2.

Tabela 1
Wyniki ilościowej analizy chemicznej

| Nr | Nazwa przedmiotu | Zawartość, % | | | |
|----|------------------|--------------|------|------|------|
| | | P | Ni | Cu | As |
| 1 | Topór | 0,11 | 0,01 | 0,03 | |
| 2 | Nóż nr 1 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| 3 | Nóż nr 2 | 0,01 | | | |
| 4 | Sierp nr 4 | 0,05 | 0,03 | 0,14 | 0,25 |
| 5 | Nóż nr 5 | 0,08 | 0,05 | 0,03 | 0,20 |
| 6 | Nóż nr 6 | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,06 |

Tabela 2

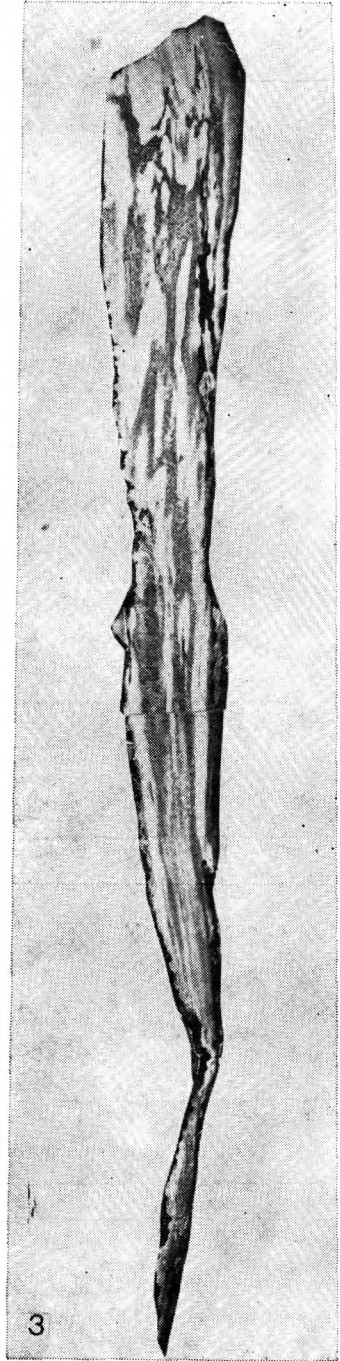
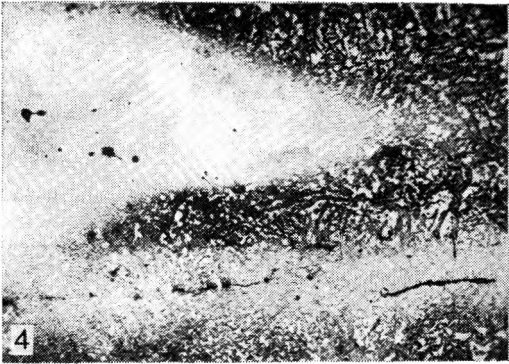
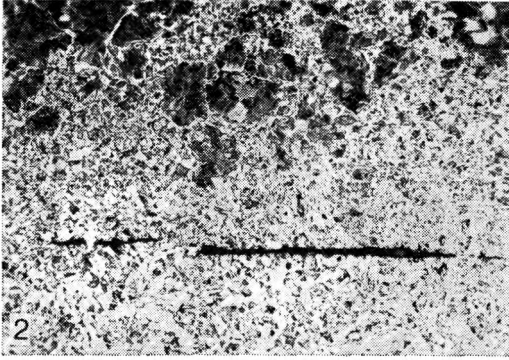
Wyniki obserwacji metalograficznych, określenia wielkości ziarna, pomiarów mikrotwardości składników struktury i pomiarów twardości metalu

| Nr | Nazwa przedmiotu | Składniki struktury | Wielkość ziarna klasa | Mikrotwardość kG/mm ² | Twardość Vickersa kG/mm ² |
|----|------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Topór | feryt | 7 | 218 | 161 |
| | | perlit | 6 | 259 | |
| 2 | Nóż nr 1 | sorbit | 7 | 298 | 196 |
| | | sorbit | 7 | 332 | |
| | | feryt | 8 | 198 | |
| 3 | Nóż nr 2 | martenzyt | | 832 | 421 |
| | | troostyt | | 389 | |
| 4 | Sierp nr 4 | feryt | 6 | 256 | 205 |
| 5 | Nóż nr 5 | martenzyt | | 680 | 198 |
| | | feryt | 7 | 179 | |
| 6 | Nóż nr 6 | feryt | 5 | 163 | 139,2 |
| | | perlit | 7 | 314 | |

Przeprowadzone badania wykazały przede wszystkim, że odczynnik Oberhoffera, znany jako roztwór ujawniający rozłożenie fosforu w stali, wskazuje również na segregację arsenu, nawet przy stosunkowo niskiej zawartości tej domieszki.

Stwierdzono to na podstawie badań topora i sierpa.

Topór (Inw. Nr 73/217) wykazał strukturę stali o nierównomiernym nawęgleniu, składającą się z ferytu i perlitu (Ryc. 2.) Zawartość węgla wahała się w granicach 0,1—0,2% C, jednak w pobliżu ostrza dochodziło



Ryc. 2. Struktura topora, traw. nitalem,
pow. 100 ×

Ryc. 3. Rozłożenie fosforu (arsenu) na
poprzecznym przekroju topora, traw. od-
czynnikiem Oberhoffera, pow. 5 ×

Ryc. 4. Rozłożenie fosforu (arsenu) w
strukturze topora, traw. odczynnikiem
Oberhoffera, pow. 100 ×

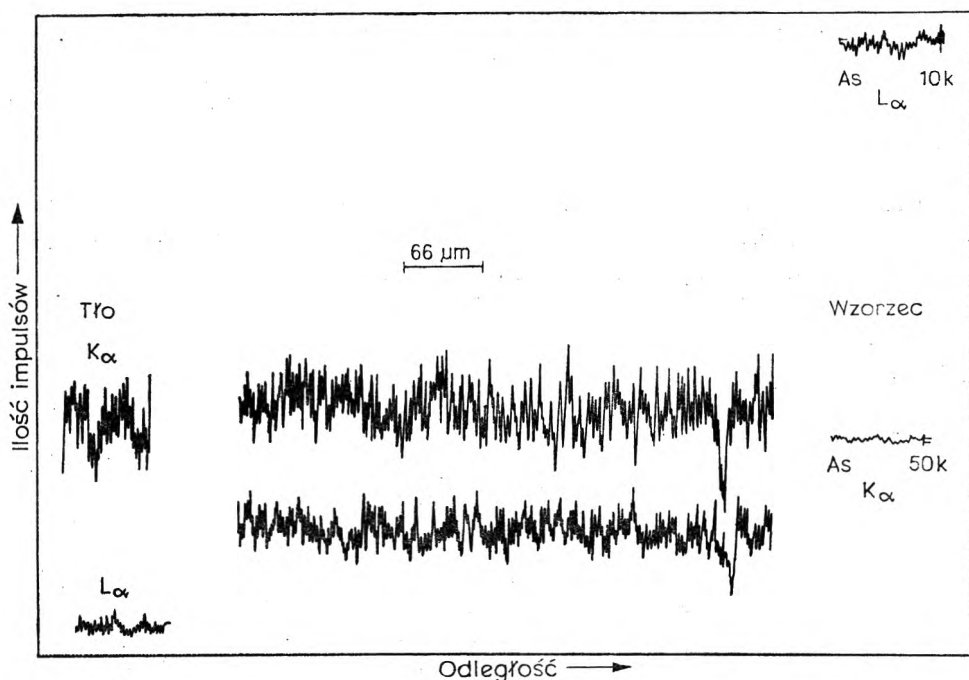
do 0,6‰ C. Badania próbki wyciętej z topora przy użyciu odczynnika Oberhoffera wykazały nierównomierne zaciemnienie, wynikające z segregacji fosforu (Ryc. 3 i 4), a raczej — jak wykazała mikroanaliza — arsenu.

Wyniki półilościowej mikroanalizy rentgenowskiej (metoda punktowa) zawartości fosforu i arsenu w toporze przedstawiono w tablicy 3. Waha-
nia zawartości arsenu ujawnione metodą liniową przedstawiono na ryc. 5.

Tabela 3

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) topora

| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|-------------------------------|------------|-----------------------------------|------|
| | | P | As |
| Pasma ferrytyczno-perlityczne | 1 | śl. | śl. |
| | 2 | śl. | śl. |
| i perlityczno-ferrytyczne | 3 | 0,04 | 0,07 |
| o różnej zawartości | 4 | 0,08 | 0,05 |
| węgla | 5 | 0,04 | 0,08 |



Ryc. 5. Wykres liniowy zawartości As w toporze, wyznaczony metodą mikrorentgenowską (promieniowanie K i L)

Wtrącenia żużła wykazywały różną strukturę. Obok wtrąceń o jednolitym czarnym zabarwieniu (typ A według klasyfikacji autora ⁷) występowały wtrącenia jasne (typ C) oraz wtrącenia, w których zaobserwowano małe ilości nielicznych zaokrąglonych jasnych wydzielen na ciemnym tle (typ B). W niektórych ciemnych wytrąceniach widoczne były wydzielenia dendrytyczne o jasnym zabarwieniu, określone jako typ D 32.

Podobne wyniki dały badania noża nr 2 (Inw. Nr 75/62) wykutego ze stali wysokowęglowej i poddanego obróbce cieplnej. Nóż wykazał w ostrzu strukturę martenzytyczną, a w części grzbietowej — obok martenzytu — występował na granicach ziarn pierwotnych troostyt (ryc. 6); nóż był więc — po wykuciu poddany obróbce cieplnej (hartowaniu).

Trawienie próbki odczynnikiem Oberhoffer'a wykazało niewielkie różnice zaciemnienia próbki, pomimo bardzo niskiej zawartości fosforu. Pewne różnice zawartości tej domieszki a także arsenu wykazała mikroanaliza rentgenowska wykonana metodą punktową (tab. 4).

Tab. 4

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) na poprzecznym przekroju noża nr 2

| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|-----------------------------|------------|-----------------------------------|-------|
| | | P | As |
| martenzytyczna | 1 | ślady | 0,08 |
| | 2 | „ | 0,05 |
| | 3 | „ | 0,04 |
| | 4 | „ | ślady |
| | 5 | „ | „ |

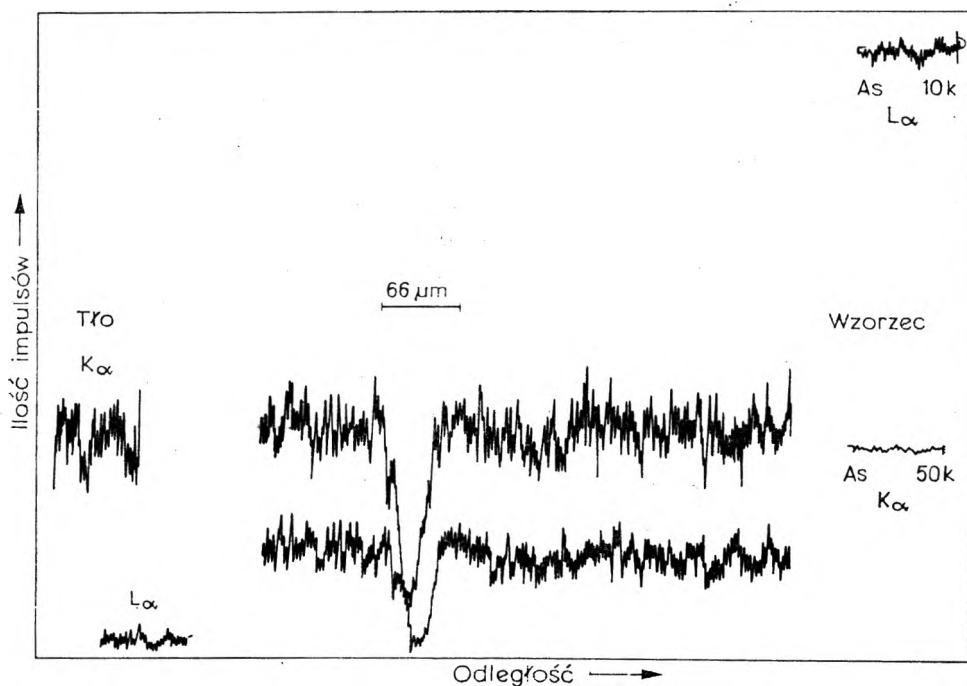
Wahania zawartości arsenu ujawniła także mikroanaliza rentgenowska, przeprowadzona metodą liniową (ryc. 7). Zaobserwowane w tym wykresie minimum było spowodowane prawdopodobnie przez wtrącenie żużła.

Wtrącenia żużła, występujące w nożu nr 2, posiadały jednolite czarne zabarwienie (typ A). W części grzbietowej zaobserwowano skupienia wtrąceń, zawierających zaokrąglone wydzielenia jasnej fazy na ciemnym tle (typ B).

Zaobserwowano dalej, że istnieje odwrotna korelacja pomiędzy zawartością węgla i arsenu w żelazie dymarskim ⁸. Wykorzystano tu bada-

⁷ J. Piaskowski: *Metaloznawcze badania starożytnych i wczesnośrednio-wiecznych przedmiotów żelaznych z Krivina (Iatrus)*. (w przygotowaniu do druku).

⁸ J. Piaskowski: *Klasyfikacja struktur wytrąceń żużła i jej zastosowanie dla określenia pochodzenia dawnych przedmiotów żelaznych*. *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej* 1964, t. 17, nr 2, s. 61; J. Piaskowski: *Classification of the structures of slag inclusions in early iron objects made of bloomery iron*. *Archaeologia Polona* 1976, t. 17, s. 139.



Ryc. 7. Wykres liniowy zawartości As w nożu nr 2 wyznaczony metodą mikrorentgenowską (promieniowanie K i L)

nia noża Nr 1 (Inw. Nr 72/211), wykutego ze stali wysokowęglowej i poddanego obróbce cieplnej. Struktura noża była sorbityczna, jednak w pobliżu jednej powierzchni zawartość węgla obniżała się do ilości śladowych (Ryc. 8); wystąpiła tam struktura ferrytyczna.

Odczynnik Oberhoffer'a nie zaatakował tej części noża, co wskazywało na wyższą zawartość fosforu (ryc. 9). Jednak mikroanaliza — przeprowadzona metodą punktową — wykazała w słabiej nawęglonym miejscu wyższą zawartość arsenu (tab. 5).

Tabela 5

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) na poprzecznym przekroju noża nr 1

| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|--|------------|-----------------------------------|-------|
| | | P | As |
| Ferrytyczna (słabe nawęglenie) | 1 | ślady | 0,12 |
| | 2 | „ | 0,11 |
| | 3 | „ | 0,10 |
| Sorbityczna (silniejsze nawęglenie) | 4 | „ | 0,04 |
| | 5 | „ | ślady |
| | 6 | „ | 0,01 |

Wtrącenia żuźla, zawarte w metalu, posiadały jednolite czarne zabarwienie (typ A). W paru wtrąceniach zaobserwowano popielate wydzielania (typ D21) z jasnymi punktami.

W trzech dalszych przedmiotach żelaznych zawartość arsenu była wysoka, duże także były wahania stężenia tej domieszki.

Sierp nr 4 (Inw. Nr 75/257), wykuty z żelaza, wykazał strukturę pasmową. Obok pasm o strukturze czysto ferrytycznej występowały pasma o mniejszym ziarnie, w których, obok ziarn ferrytu, występowały małe ilości perlitu. Zawartość węgla w tych ostatnich pasmach można ocenić na ok. 0,1% C (ryc. 10).

Pasmową strukturę ujawniło również trawienie odczynnikami Oberhoffera: warstwy nawęglone zostały zaciemnione (rys. 11). Różnice zaciemnienia — tak jak w nożu 2 — były również spowodowane segregacją arsenu, co ujawniła mikroanaliza rentgenowska przeprowadzona metodą punktową (tab. 6) i metodą liniową (ryc. 12).

Tabela 6

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) na poprzecznym przekroju sierpa nr 4

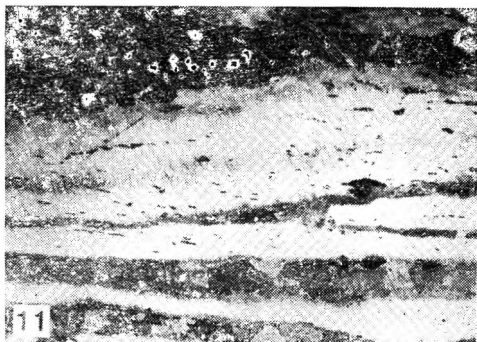
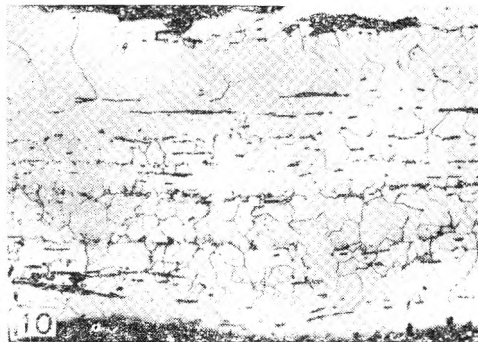
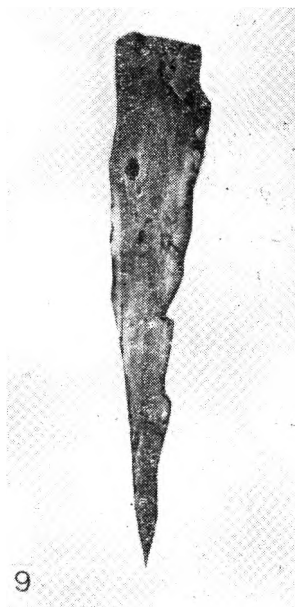
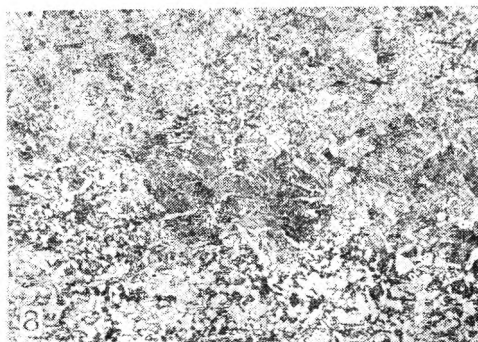
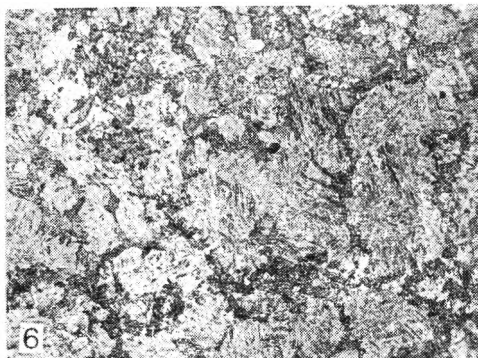
| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|-----------------------------|------------|-----------------------------------|------|
| | | P | As |
| Ferrytyczna | 1 | ślady | 0,17 |
| Większe ziarno | 2 | „ | 0,68 |
| „ „ | 3 | „ | 0,35 |
| „ „ | 4 | „ | 0,23 |
| Drobne ziarno | 5 | „ | 0,07 |
| Większe ziarno | 6 | „ | 0,47 |

Wtrącenia żuźla, zawarte w sierpnie nr 4, posiadały jednolite czarne zabarwienie (typ A).

Takie same wyniki dały badania noża nr 6 (Inw. Nr 75/319) wykutego z niskowęglowej stali o zawartości ok. 0,1% C. W strukturze — obok pasm ferrytyczno-perlitycznych — występowały drobnoziarniste pasma ferrytu (klasa wielkości ziarna 8) — rys. 13.

Wytrawienie odczynnikami Oberhoffera wykazało również strukturę pasmową, przy czym pasma ferrytyczne nie uległy działaniu odczynnikami (ryc. 14). Mikroanaliza rentgenowska wykazała w tych pasmach znacznie wyższą zawartość arsenu; zawartość tej domieszki w pasmach ferrytyczno-perlitycznych była niższa (tab. 7).

Mikroanaliza rentgenowska, przeprowadzona metodą liniową, wykazała również duże wahania zawartości arsenu (ryc. 15).



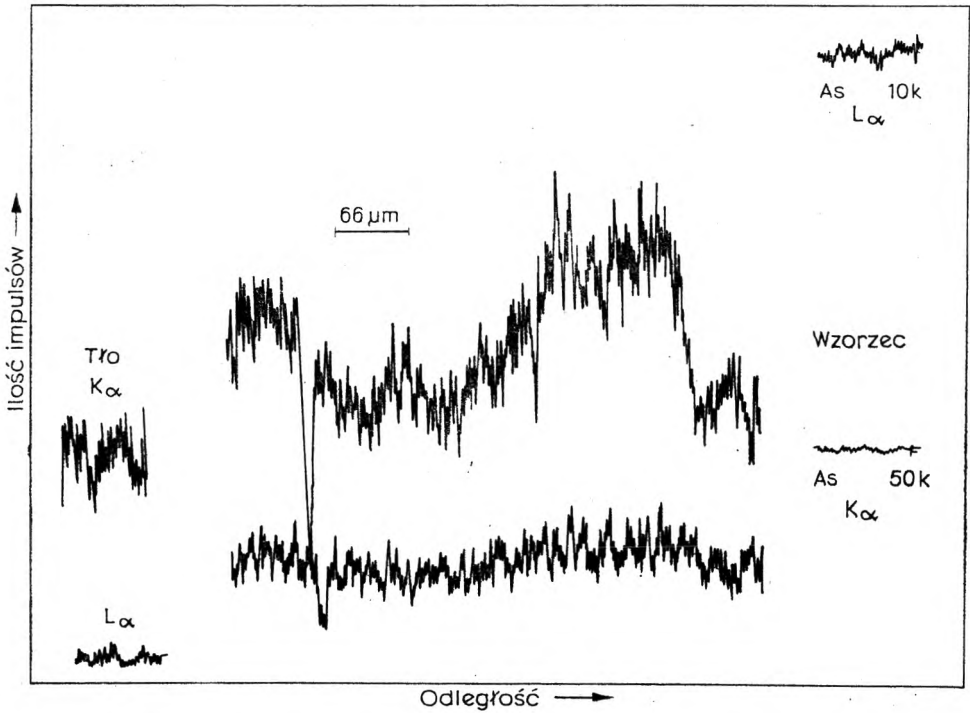
Ryc. 6. Struktura noża nr 2, traw. nitalem, pow. 100×

Ryc. 8. Struktura noża nr 1, traw. nitalem, pow. 100×

Ryc. 9. Rozłożenie fosforu (arsenu) na poprzecznym przekroju noża nr 1, traw. odczynnikami Oberhoffera, pow. 5×

Ryc. 10. Struktura sierpa nr 4, traw. nitalem, pow. 100×

Ryc. 11. Segregacja fosforu (arsenu) w sierpnie nr 4, traw. odczynnikami Oberhoffera, pow. 100×



Ryc. 12. Wykres liniowy zawartości As w sierpie nr 4 wyznaczony metodą mikrorentgenowską (promieniowanie K i L)

Tabela 7

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) na poprzecznym przekroju noża nr 6

| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|------------------------------|------------|-----------------------------------|------|
| | | P | As |
| Ferytyczna (drobnoziarnista) | 1 | 0,01 | 0,31 |
| | 2 | 0,01 | 0,57 |
| | 3 | 0,01 | 0,29 |
| Ferytyczno-perlityczna | 4 | 0,01 | 0,08 |
| | 5 | 0,01 | 0,03 |

Wtrącenia żuźla wykazywały jednolite czarne zabarwienie (typ A). W metalu występowały także zaokrąglone wydzielenia jasnej fazy na ciemnym tle (typ B).

Duża segregacja arsenu wystąpiła również w nożu nr 5 (Inw. Nr 75/257), wykutym z żelaza o silnym, lecz nierównomiernym nawęgleniu i hartowanego. Nóż nr 5 wykazał strukturę pasmową (rys. 16), ujawnioną także przez trawienie odczynnikami Oberhoffera (rys. 17). W nożu tym występowały pasma silniej nawęglone, o strukturze martenzytycznej

oraz pasma słabiej nawęglone — ferrytyczne (rys. 18). Te pierwsze uległy zaciemnieniu pod wpływem trawienia odczynnikami Oberhoffera (ryc. 19).

Podobnie — jak w poprzednio opisanych przedmiotach — różnice trawienia były wynikiem segregacji arsenu, co wykazała mikroanaliza rentgenowska, zarówno przeprowadzona metodą punktową (tab. 8), jak i metodą liniową (ryc. 20).

Tabela 8

Wyniki punktowej mikroanalizy (półilościowej) na poprzecznym przekroju noża nr 5

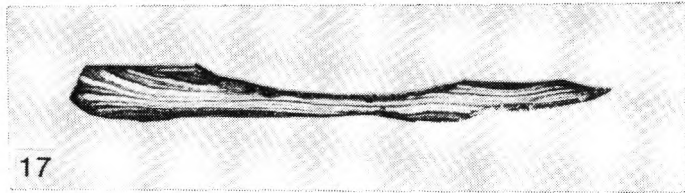
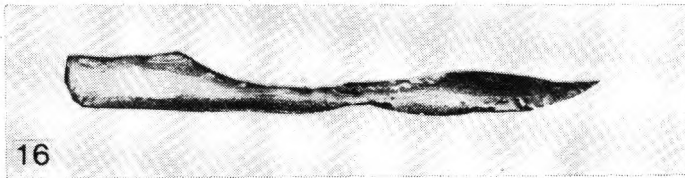
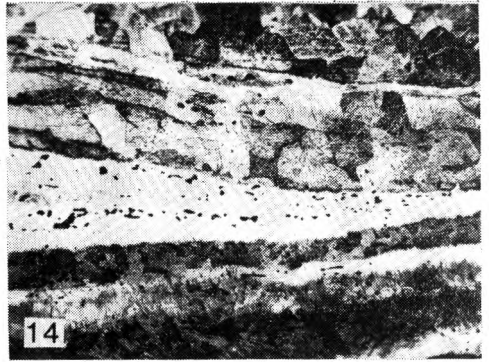
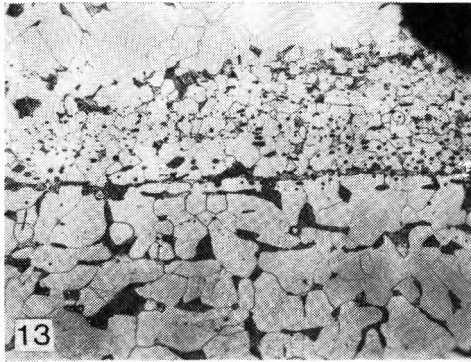
| Struktura w miejscu pomiaru | Nr pomiaru | Wyniki analizy (półilościowej), % | |
|----------------------------------|------------|-----------------------------------|------|
| | | P | As |
| Pasma martenzytyczno-ferrytyczne | 1 | 0,03 | 0,17 |
| | 2 | 0,03 | 0,21 |
| | 3 | 0,03 | 0,39 |
| | 4 | 0,03 | 0,72 |
| | 5 | 0,02 | 0,67 |
| | 6 | 0,02 | 0,54 |
| | 7 | 0,02 | 0,34 |

Struktura wtrąceń żużła była różnaita. Niektóre wtrącenia posiadały jednolite czarne zabarwienie (typ A), inne były jasne (typ C). Obserwano także wtrącenia, zawierające dość liczne zaokrąglone wydzielienia jasnej fazy na ciemnym tle (typ D1 lub D2).

Przeprowadzone badania wykazały, że arsen, podobnie jak i fosfor, rozkłada się w żelazie dymarskim nierównomiernie. Występuje tu również odwrotna korelacja zawartości arsenu i węgla, tj. w miejscach zawierających więcej arsenu występuje niższa zawartość węgla. Arsen, już przy stosunkowo niskich zawartościach (powyżej 0,03—0,06% As), powoduje strukturę pasmową (*Zeilengefüge*, *band structure*, *structure en bandes*,) znaną dobrze metalurgom jako wynik segregacji fosforu⁹.

Należy tu zaznaczyć, że w przedmiotach wykazujących pasma o różnej zawartości arsenu w żadnym przypadku nie zaobserwowano zjawisk strukturalnych, stanowiących obiektywne kryterium zgrzewania żelaza

⁹ F. Staub: *Atlas metalograficzny struktur. Stal*. Warszawa 1964, s. 22; De Ferri Metallographia, vol. I: L. Habrachen, J. L. Brouwer, Bruxelles 1966, Tab. 123.1. i 235.1.; vol. II. A. Schrader, A. Rose, Düsseldorf 1966, tab. 354.6, 393.1, 427.1., 445.1.



Ryc. 13. Struktura noża nr 6, traw. azotalem, pow. 100×

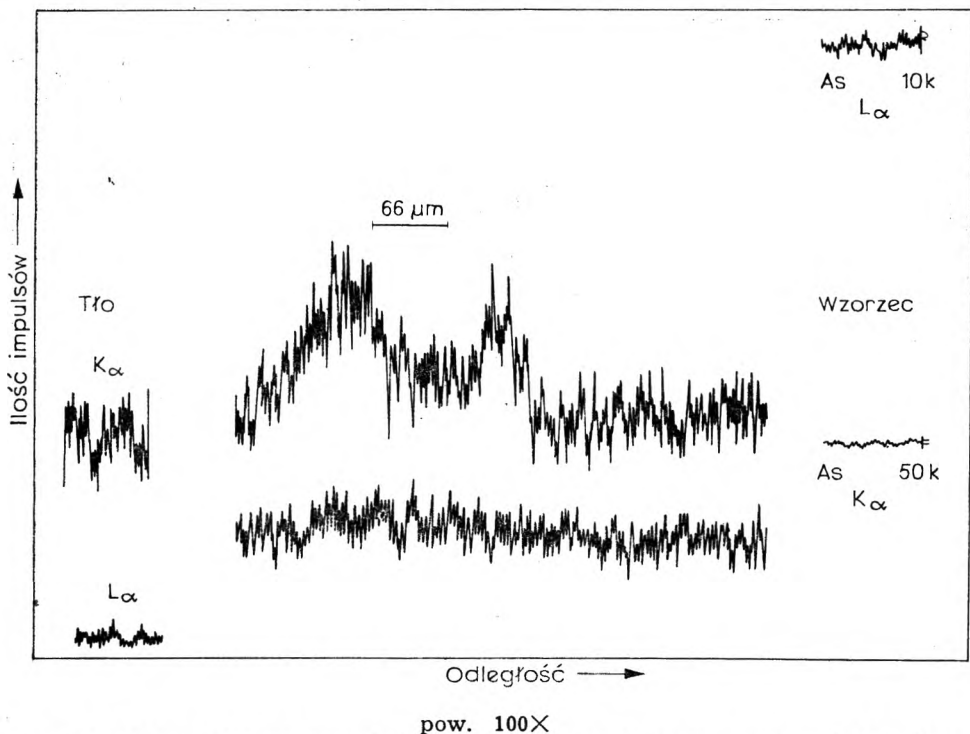
Ryc. 14. Segregacja fosforu (arsenu) w nożu nr 6, traw. odczynnikiem Oberhoffera, rentgenowską (promieniowanie K i L)

Ryc. 16. Makrostruktura na poprzecznym przekroju noża nr 5, traw. nitalem, pow. 8×

Ryc. 17. Rozłożenie fosforu (arsenu) na poprzecznym przekroju noża nr 5; traw. odczynnikiem Oberhoffera, pow. 8×

Ryc. 18. Struktura noża nr 5, traw. nitalem, pow. 100×

Ryc. 19. Segregacja fosforu (arsenu) w nożu nr 5, traw. odczynnikiem Oberhoffera, pow. 100×



Ryc. 15. Wykres liniowy zawartości As w nożu nr 6 wyznaczony metodą mikro-

lub stali¹⁰. Obrazy strukturalne (na przykład ryc. 3, 11, 14, 18 i 19) wskazują nawet, że zgrzewanie nie mogło być przeprowadzone.

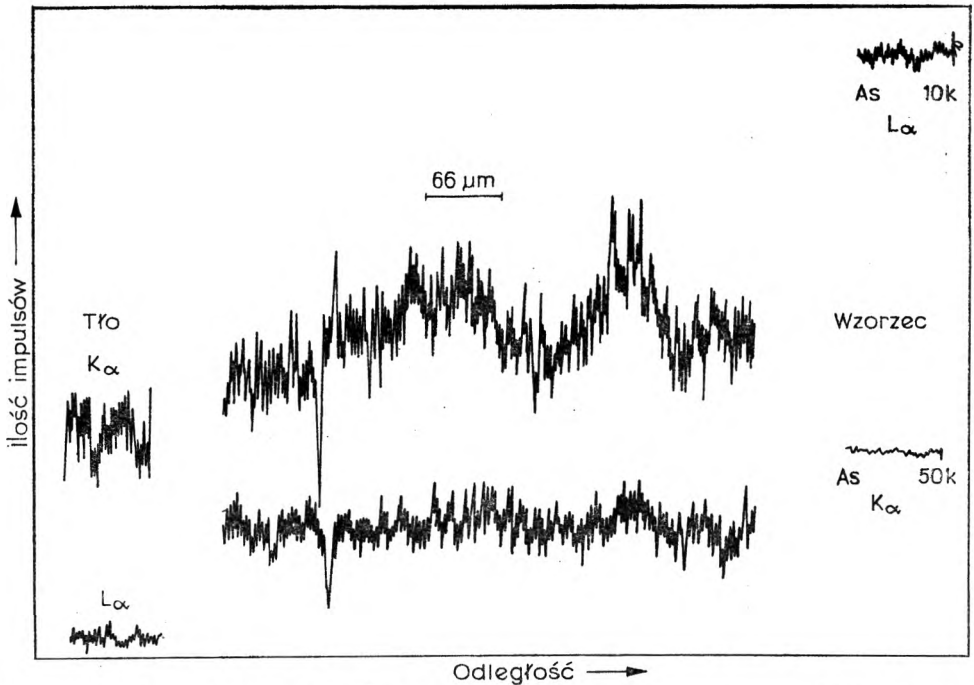
Niektórzy autorzy występowanie pasm o różnym zaciemnieniu po wytrawieniu odczynnikami Oberhoffa (jak na przykład ryc. 17) uważają za dowód zgrzewania (pakietowania¹¹). Przedstawiona tu dokumentacja strukturalna wskazuje, że twierdzenie takie nie jest słuszne, że występowanie takich pasm jest wynikiem segregacji fosforu, a w silniejszym jeszcze stopniu — arsenu.

Przeprowadzone badania pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. W niektórych przedmiotach z żelaza dymarskiego występuje arsen jako domieszka, działająca podobnie jak fosfor. Domieszka ta pochodzi z rudy, zawierającej związki arsenu.

¹⁰ J. Piaskowski: *Über die Kennzeichen der Zementation und des Schweissens an der frühmittelalterlichen eisernen Gegenständen* (Diskussion mit R. Pleiner). *Acta Archaeologica Carpathica* 1972, t. 12, nr. 1, 2, s. 127; tenże: *Kryteria określania technologii wyrobów z żelaza dymarskiego*, *Archeologia Polski* 1972, t. 17, nr 1, s. 7.

¹¹ E. H. Schulz, R. Pleiner: *Untersuchungen an Klingen eiserner Latenschwerter*. *Technische Beiträge zur Archäologie* 1965, Bd. 2, s. 38; R. Pleiner: *Die Technologie des Schmiedes in der grossmährischen Kultur*. *Slovenska Archeologia* 1967, t. 15, nr 1, s. 77.



Ryc. 20. Wykres liniowy zawartości As w nożu nr 5 wyznaczony metodą mikrorentgenowską (promieniowanie K i L)

2. Arsen, podobnie jak fosfor, może się rozkładać w metalach nierównomiernie, w postaci pasm i jest przyczyną powstawania struktury „pasmowej” (*band structure, structure en bandes, Zeilengefüge*).
3. Odczynnik Oberhoffera ujawnia różnice zawartości (*segregację*) arsenu, podobnie jak i fosforu. Prawdopodobnie występuje odwrotna korelacja pomiędzy zawartością węgla i arsenu, podobnie jak i dla zawartości węgla i fosforu ¹².
4. Wahanie zawartości arsenu w wyrobach z żelaza dymarskiego są tym większe, im większa jest zawartość tej domieszki. Podobną zależność stwierdził autor dla zawartości fosforu ¹³.
5. Arsen w silniejszym jeszcze stopniu niż fosfor zwiększa mikrotwardość (twardość), a prawdopodobnie i kruchość metalu.

¹² E. Schürmann: *Die Reduction des Eisens im Rennfeuer, Stahl und Eisen* 1968. Bd. 78, z. 19, s. 1297; J. Piaskowski: *Cechy charakterystyczne wyrobów żelaznych produkowanych przez starożytnych hutników w Górach Świętokrzyskich w okresie wpływów rzymskich (I—IV w.n.e.)*. Studia z dziejów górnictwa i hutnictwa 1963, t. 6, s. 41.

¹³ J. Piaskowski: *Correlation between the phosphorus content in iron ore or slag and that in bloomery iron*. *Archaeologia Polona*, 1965, t. 8, s. 96; J. Piaskowski: *Dalsze badania metaloznawcze starożytnych przedmiotów żelaznych z ziemi kieleckiej*. *Rocznik Muzeum Świętokrzyskiego* 1968, t. 5, s. 160.

6. Arsen nie ma wpływu na strukturę wtrąceń żużla w wyrobach z żelaza dymarskiego. Prawdopodobnie arsen nie występuje w tych wtrąceniach i podczas wytopu żelazą sposobem dymarskim w całości przechodzi z rudy do mealu.

7. Arsen jako domieszka — prawdopodobnie raczej rzadko występująca w starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotach żelaznych — może być wskazówką przy identyfikacji pochodzenia tych wyrobów.

Przedstawione tu wnioski, dotyczące starożytnych i wczesnośredniowiecznych przedmiotów żelaznych lub — ogólniej — wyrobów z żelaza dymarskiego, można porównać z wynikami badań nad wpływem arsenu na współczesną stal zlewną, tj. wytapiania metodą pośrednią (proces wielkopiecowy — proces stalowniczy), wykorzystując wyczerpujące podsumowanie tych badań w kompilacyjnym podręczniku I. Feszczenko-Czopińskiego¹⁴.

Można stwierdzić, że określony w niniejszej pracy wpływ arsenu w żelazie dymarskim, a ściślej w wykutych z tego żelaza wyrobach, jest analogiczny jak w wyrobach z walcowanej stali zlewnej. W stali tej również zaobserwowano segregację arsenu, skłonność do tworzenia struktury „pasmowej” i odwrotną korelację pomiędzy zawartością fosforu i węgla tak jak w żelazie dymarskim.

Nie określono jednak wahań zawartości arsenu w stali zlewnej tak jak to dokonano w niniejszej pracy dla żelaza dymarskiego (por. tabele 3 do 8).

I. Feszczenko-Czopiński podał także, że odczynniki, ujawniające zawartość fosforu, w podobny sposób reagują na arsen z tym jednak, że w opisie tym wkradła się pomyłka: zaciemnieniu — przy odczynniku Oberhoffera — ulegają nie miejsca bogate w fosfor czy arsen, lecz, przeciwnie, miejsca o niższej zawartości tych domieszek.

Zbadano nadto wpływ arsenu na właściwości stali zlewnej, choć wyniki badań różnych autorów nie zawsze są zgodne. Wytrzymałość takiej stali ma wzrastać z zawartością arsenu do ok. 1,6% As, maleje natomiast plastyczność (wydłużenie względne) oraz odporność na uderzenie.

W pracach tych jednak nie określono wpływu arsenu na twardość (mikrotwardość) stali zlewnej. Pomiary takie przeprowadzono w niniejszej pracy dla starożytnego i wczesnośredniowiecznego żelaza dymarskiego.

Tak więc uzyskane wyniki badań nad wpływem arsenu na strukturę i właściwości żelaza dymarskiego w niektórych przypadkach pokrywają się z podobnymi analizami współczesnej stali zlewnej, a także uzupeł-

¹⁴ I. Feszczenko-Czopiński: *Metaloznawstwo*. Część druga: Stale specjalne. Warszawa 1934, s. 51.

niają te dane nowymi wiadomościami (ilościowe określenie segregacji arsenu, określenie wpływu tej domieszki na mikrotwardość).

Recenzent: Wacław Różański

E. Пяковски

НАХОЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА В ДРЕВНИХ И РАННЕЕ СРЕДНЕВЕКОВЫХ ПРЕДМЕТАХ ИЗ ДОМНИЧНОГО ЖЕЛЕЗА

В существующих испытаниях древних и раннее средневековых железных предметах содержание мышьяка не было анализировано. Нахождение этих примесей было утверждено во время испытаний железных предметов из Кривина-Иатрус (Болгария), добываемых во время археологических испытаний веденных Центральным Институтом Древней истории и Археологии Академии Наук под направлением проф. д-р хаб. Й. Геррманна.

Были представлены результаты испытаний шести предметов из этого места, в которых содержание мышьяка в средней равнялось до 0,25% As. Утверждено, что мышьяк размещается в домничном железе неравномерно и вызывает возникание полосатой структуры (band structure, structure en bandes, zeilengefuge), а его сегрегация растёт с содержанием. Вероятно мышьяк проходит целиком из руды в металл и существует обратная корреляция между науглероживанием и содержанием мышьяка. Мышьяк вызывает рост микротвёрдости (твёрдости) и хрупкости железа и стали. Ново обнаружена примесь может быть использована для определения происхождения древних и раннее средневековых железных предметов

Перевод: Krystyna Bany

J. Piaskowski

AN OCCURRENCE OF ARSENIC IN THE ANCIENT AND MEDIAEVAL OBJECTS MADE OF BLOOMERY IRON

In the examinations of ancient and early mediaeval iron objects carried out so far the content of arsenic has not been determined. The presence of this element was noted in the iron objects from Krivina-Iatrus (Bulgary), found during the excavations carried out by the Central Institute for Ancient History and Archaeology of the Academy of Sciences of the German Democratic Republic under the guidance of Prof. Dr. J. Herrmann.

The examinations were carried out on six objects from that stand, and they revealed an average content of arsenic up to 0.25%. It was noted that in the bloomery iron arsenic has a nonuniform distribution and promotes the formation of a band structure (Zeilengefüge, structure en bandes); its segregation increases with an increasing content. Most probably, the whole of arsenic is transferred from the ore into the metal, and there is an inverse correlation between the degree of carburization and the content of this element. Arsenic is responsible for an increased microhardness (hardness) and brittleness of iron and steel.

This admixture, discovered quite recently, may be useful when determining an origin of the ancient and early mediaeval iron objects.

Translated: Krystyna Bany