

**B. Kwiecińska, M.  
Wirska-Parachoniak, Wł.  
Parachoniak**

---

**Zastosowanie transmisyjnej  
mikroskopii elektronowej w  
badaniach nad tzw. grafitową  
ceramiką celtycką**

---

Ochrona Zabytków 23/4 (91), 315-320

---

1970

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

worsku. Poza tym konserwatorzy pracowni łańcuckiej biorą udział w Komisjach Konserwatorskich organizowanych przez Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków, związanych z pracami na terenie województwa oraz wykonują badania i odkrywki w różnych obiektach

zabytkowych, zależnie od potrzeb i zaleceń Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Rzeszowie.

mgr Maria Cichorzewska-Drabik  
Wojewódzka Pracownia Konserwatorska  
Łańcut

#### ACTIVITIES OF THE DISTRICT CONSERVATION ATELIER IN THE ŁAŃCUT MUSEUM

On the basis of an atelier existing within the Łańcut Museum a District Conservation Atelier has been called into being in 1963 that is now responsible for a wide range of tasks, comprising (a) the conservator's supervision over the works conducted on movable monuments and submitting the proposals to the Voivodship Conservator, (b) the expert studies and technical works commissioned by the Voivodship Conservator within the protection activities concerning the mobile monuments, (c) the assistance and advisory functions serving the museums and collections of the Rzeszów

Voivodship in their conservation work on museum pieces.

In addition to activities listed above and normally performed by its conservation department a special department of the Atelier is gathering and storing the objects coming from the Voivodship area. It deserves to be mentioned here that the Atelier is also responsible for the systematic conservation operations on objects from the Łańcut Museum and performs a regular supervision over its collections.

B. KWIECIŃSKA, M. WIRSKA-PARACHONIAK, WŁ. PARACHONIAK

#### ZASTOSOWANIE TRANSMISYJNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ W BADANIACH NAD TZW. GRAFITOWĄ CERAMIKĄ CELTYCKĄ

Ceramika zwana grafitową należy do charakterystycznych znalezisk późnolateńskiej kultury celtyckiej (ok. II wieku p.n.e.), obejmującej swym zasięgiem przede wszystkim obszary Europy Środkowej, w tym także i Czechy. Jej „odpryskiem” są ślady bytności Celtów na ziemiach polskich, koncentrujące się głównie na terenach Górnego Śląska i Małopolski (rejon krakowsko-miechowski)<sup>1</sup>.

Zabytki ceramiczne określane mianem grafitowych charakteryzują się — jak sama nazwa wskazuje — ciemnoszarym zabarwieniem powierzchni i przełamu oraz wyraźnie metalicz-

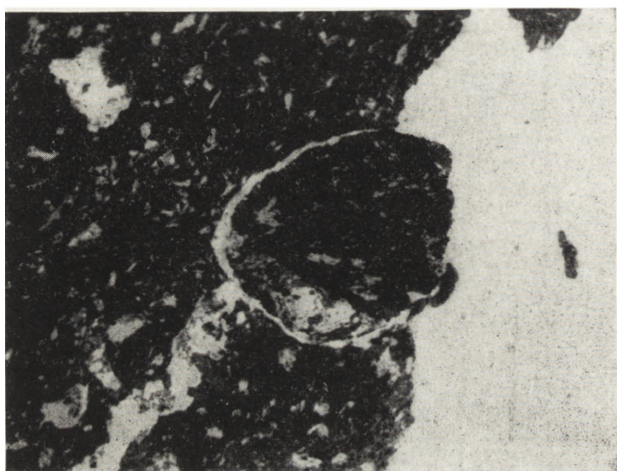
nym, zbliżonym do grafitu połyskiem. Okruczami tych skorup pisać można jak ołówkiem. Znany jest fakt, że grafit w postaci drobno roztartego surowca mineralnego był rzeczywiście używany do produkcji naczyń ceramicznych w okresie kultury lateńskiej. Wprowadzenie tego surowca jako domieszki schudzającej masę garncarską było zapewne niegdyś dziełem przypadku, ale w konsekwencji dało wyroby o dużych walorach estetycznych, słabej przepuszczalności płynów oraz o znacznej odporności chemicznej i termicznej. Nie wykluczało tożę możliwości użytkowania ich w produkcji metalurgicznej. Tak korzystny wpływ domieszki grafitu do masy garncarskiej spowodował, że stał się on surowcem cennym, poszukiwanym i będącym niewątpliwie przedmiotem handlu.

<sup>1</sup> Z. Woźniak *Celtowie w Polsce*, Kraków 1968, PAN, s. 18.

Łatwo dostępne złoża mineralne zawierające grafit<sup>2</sup>, występujące na wielu terenach objętych zasięgiem kultury celtyckiej, wpłynęły w znacznym stopniu na bujny rozkwit tej specjalistycznej produkcji garncarskiej. Tzw. naczynia grafitowe występowały foowiem w większości osad i obiektów z tego okresu w liczbie świadczącej o ich powszechnym i masowym użytkowaniu<sup>1</sup>. Jednakże na terenach, gdzie naczynia grafitowe mogły być tylko drogim to-

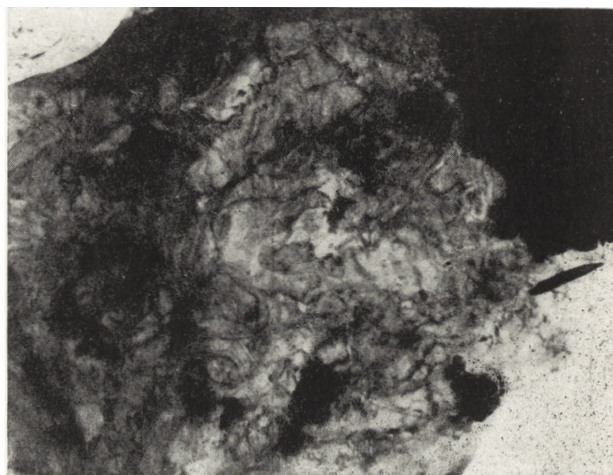
z A. Bolewski *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa 1965.

warem importowanym, względnie wykonanym lokalnie, lecz z domieszką importowanego surowca, zrodzić się mogły tendencje do zastąpienia grafitu innym, łatwiej dostępnym składnikiem. Najczęściej praktykowane było dodawanie do masy ceramicznej sadzy, która po wypaleniu w atmosferze redukcyjnej i w obecności związków żelaza zmieniała swoje własności fizyczne, nadając często wyrobom piękny, metaliczny połysk, lecz nie podwyższając przy tym tak znacznie, jak grafit, ich odporności termicznej. Doświadczenia wykazały, że dodatek sadzy do iltu w masie garncarskiej daje po wypaleniu wyroby, których własności



1. Ceramika celtycka. W masie ceramicznej widoczny okruch skały metamorficznej. Światło przechodzące. Pow. 30 X

1. Celtic pottery. In pottery mass is visible chip of metamorphic rock. Penetrating light; 30-times enlargement



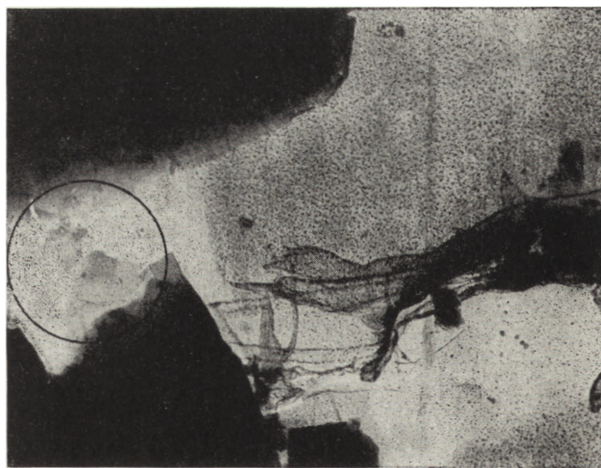
3. Replika węglowa, matrycowa ceramiki celtyckiej. Błazka grafitu z wyraźną substrukturą. Pow. 20 000 X

3. Carbon matrix replica of Celtic pottery. Graphite sheet with a clear substructure; 20,000-times enlargement



2. Replika węglowa, matrycowa ceramiki celtyckiej. Pow. 6400 X

2. Carbon matrix replica of Celtic pottery; 6,400-times enlargement



4. Replika węglowa, matrycowa ceramiki celtyckiej. Po lewej stronie widoczne skupienie polikrystalicznych blaszek grafitu. Pow. 20 000 X

4. Carbon matrix replica of Celtic pottery. At the left visible group of polycrystalline graphite sheets; 20,000-times enlargement



mogą wizualnie sugerować użycie grafitu, do-  
datek natomiast innego rodzaju surowca, jak  
np. węgla drzewnego czy brunatnego, nie daje  
podobnych efektów<sup>3</sup>. Według opinii archeolo-  
gów występowanie ceramiki z grafitem bądź  
sadzą jest typowe dla większości znalezisk kul-  
tury celtyckiej<sup>4</sup>. Wylania się więc problem  
możliwości ścisłego ustalania wyrobów wyko-  
nanych z surowca grafitowego, a więc rzeczy-  
wiście grafitowych i rozróżnienia ich od naczyń  
wykonanych wyłącznie z dodatkiem sad-  
zy. W tym celu autorzy podjęli próby prze-  
prowadzenia badań na celtyckim materiale ce-  
ramicznym określonym jako grafitowy, pocho-  
dzącym ze stanowiska archeologicznego w Ple-  
szowie-Nowej Hucie<sup>5</sup>.

Badania mikroskopowe cienkich płytek wyko-  
nanych z tych fragmentów ceramiki ujawniły  
obecność w masie garncarskiej okruchów ska-  
ły metamorficznej, zawierającej przypuszczal-  
nie grafit (il. 1). Analiza mikroskopowa zgła-  
dów potwierdziła występowanie skupień gra-  
fitu rozproszonych w masie ceramicznej. Sku-  
pienia te są wydłużone, wykazują jasnożółtą  
barwę (w imersji), silne dwójodbicie i anizo-  
tropię optyczną, wyraźną łupliwość i zrosty  
bliźniacze. Wydłużone formy skupień grafitu  
przyjmują często formę płytek lub pasemek,  
miejscami wyraźnie zafalowanych. Obraz mi-  
kroskopowy porównano z wzorcowym grafi-  
tem cejlońskim. Cechy optyczne w obu przy-  
padkach okazały się identyczne.

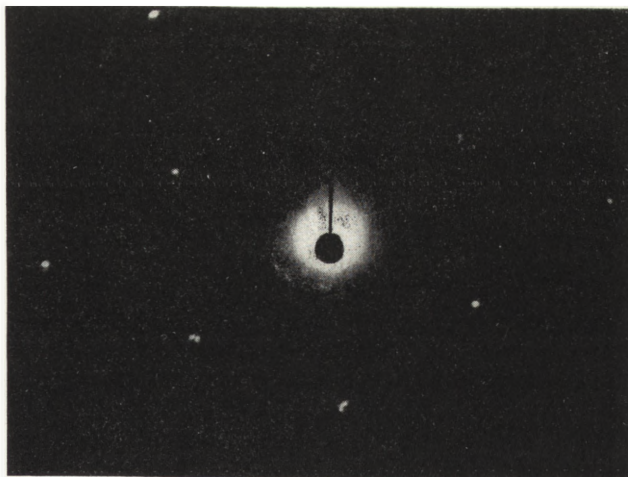
Badania z zastosowaniem mikroskopu elektro-  
nowego f-my C. Zeiss typ EF-4 przeprowadzo-  
no metodą replik matrycowych naporowywa-  
nych węglem i cieniowanych platyną. Z replik  
uzyskano obrazy elektronowe ekstrahowanych  
z powierzchni przełamu fragmentów ceramiki  
(il. il. 2, 3, 4). Szczegółowe obserwacje replik  
wykazały dużą różnorodność morfologiczną i  
fazową tych cząstek. Cząstki przezroczyste dla  
strumienia elektronów poddano analizie dy-  
frakcyjnej wyliczając odległości międzypłasz-  
czyznowe  $d_{hkl}$  ze wzoru:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda \cdot L}{-r} (\text{Å})$$

gdzie:

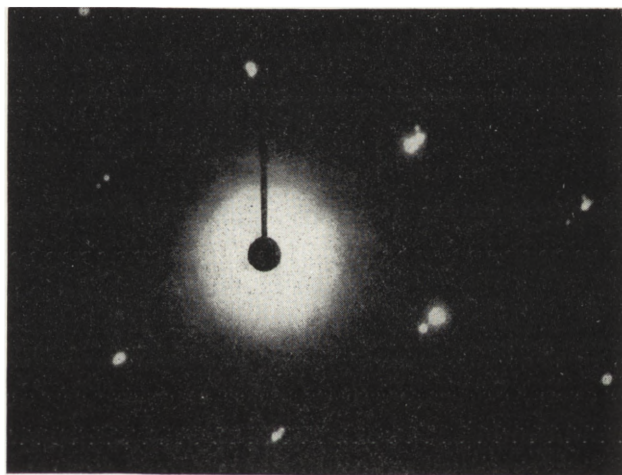
- $\lambda$  — długość fali de Broglie'a elektronu
- $L$  — wysokość stożka dyfrakcyjnego
- $r$  — odległość pierścienia dyfrakcyjnego  
lub pojedynczego refleksu od środka  
dyfraktogramu.

Blżej zainteresowano się cząstkami grafitu,  
które w jednych przypadkach okazały się mo-



5. Dyfraktogram elektronowy monokrystalicznej bla-  
szki z il. 3

5. Electron diffraction photograph of a monocrystalli-  
ne graphite sheet from the ill. 3



6. Dyfraktogram elektronowy monokryształu grafitu  
cejlońskiego

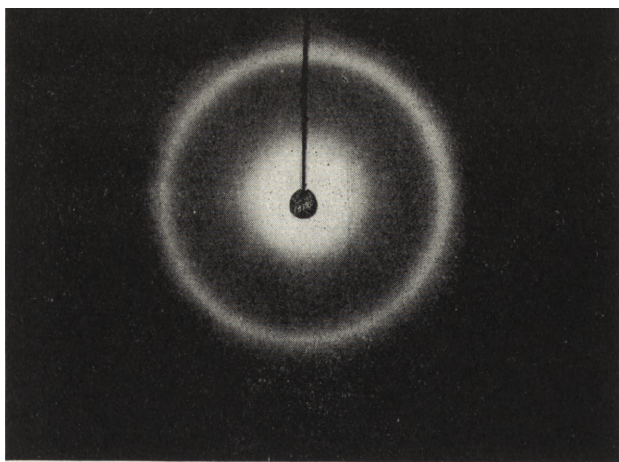
6. Electron diffraction photograph of the Ceylon gra-  
phite crystal

nokryształami (il. 5), a w innych polikrystalicz-  
nymi skupieniami (il. 8), dającymi w efekcie  
koncentryczne pierścienie Debeye'a-Scherrera,  
bardziej lub mniej ostre, złożone z pojedyn-  
czych refleksów. Celem wykazania różnicy za-  
łączono dyfraktogram elektronowy nośnej  
błonki węglowej (il. 7). Z dyfraktogramów  
elektronowych wyznaczono orientację mono-  
krystalicznych blaszek i sprawdzono ją na pod-  
stawie wzorca do orientacji monokryształów  
fazy heksagonalnej, dla płaszczyzn przynależ-

<sup>3</sup> H. J. Schwing *Russ oder Graphit*, Berliner Jahr-  
buch für Vor- und Frühgeschichte 1966, t. 16, s. 179.

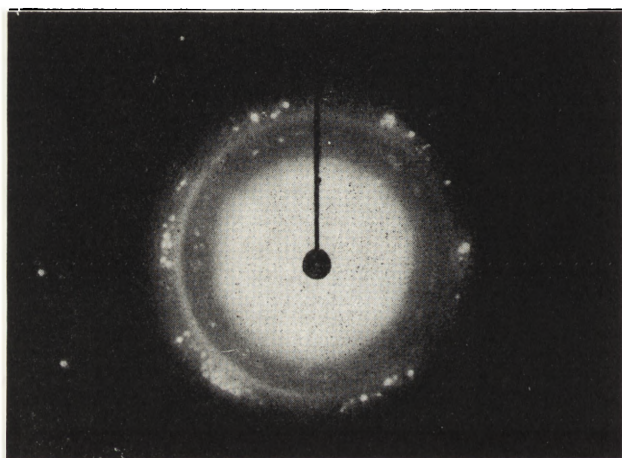
<sup>4</sup> H. J. Schwing o. c., s. 181.

<sup>5</sup> Materiał dostarczony dzięki uprzejmości dr St. Bu-  
rattyńskiego, dyrektora Oddziału Muzeum Archeolo-  
gicznego w Nowej Hucie.



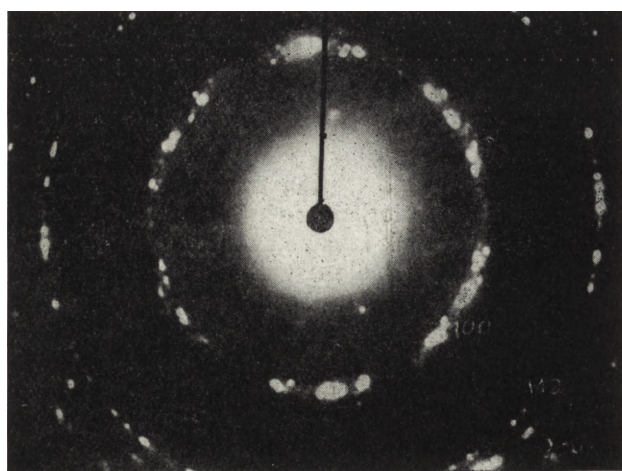
7. Dyfraktogram elektronowy Debeye'a-Scherrera błonki węglowej

7. Debey-Scherrer electron diffraction photograph of carbon film



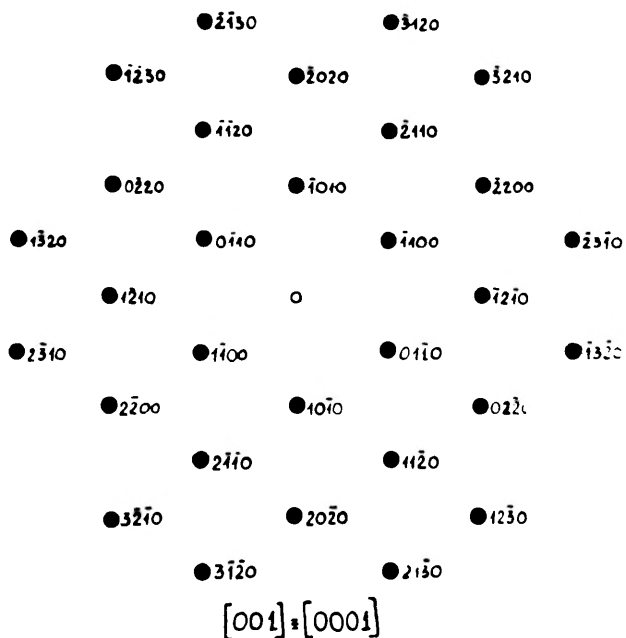
8. Dyfraktogram elektronowy Debeye'a-Scherrera polikrystalicznych skupień grafitu z repliki il. 4

8. Debey-Scherrer electron diffraction photograph of graphite polycrystalline aggregations from replica shown in ill. 4



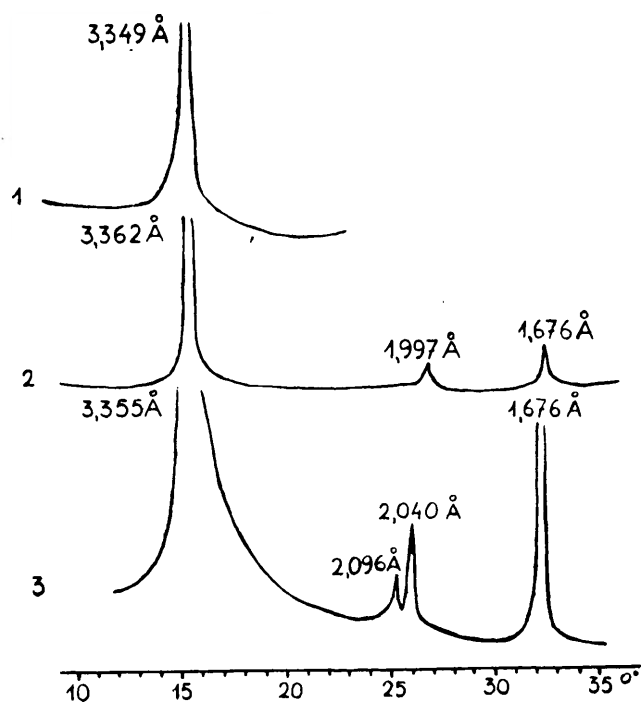
9. Dyfraktogram elektronowy Debeye'a-Scherrera polikrystalicznych skupień grafitu cejlońskiego

9. Debey-Scherrer electron diffraction photograph of the Ceylon graphite polycrystalline aggregations



10. Wzorec do orientacji monokryształów fazy heksagonalnej

10. A standard for orientating of hexagonal phase monocrystals



11. Dyfraktogram rentgenowski grafitu: 1—2 pochodzącego z ceramiki celtyckiej, 3 pochodzącego z Ceylonu

11. X-ray diffraction photograph of graphite: (1)—(2) from Celtic pottery, (3) from Ceylon

nych do pasa [00.1] (il. 10). Wyniki porównano z dyfraktogramami grafitu cejlońskiego (il. il. 6, 9) i stwierdzono jednoznacznie zarówno w ceramice jak i w graficie obecność następujących refleksów: (100), (110) i (200). Z dalszych kolejnych refleksów pochodzących od płaszczyzn przynależnych do pasa [00.1] zanotowano jedynie refleks (210) o odległości  $d_{hkl} = 0,85 \text{ \AA}$  w graficie cejlońskim. Ponadto stwierdzono występowanie refleksów pochodzących od innych płaszczyzn (nachylonych w stosunku do strumienia elektronów) o wskaźnikach: (101), (103), (112) oraz (202).

Najbardziej zmiennym faktem jest nieobecność refleksu (002), podstawowego dla grafitu, oraz innych refleksów typu 00L. Świadczy to o płaskim ułożeniu blaszek, których oś  $c$  skierowana jest prostopadle do powierzchni blaszek, a tym samym równoległe do strumienia wiązki elektronu. Refleksy (100) i (110) zaznaczają się ostro i wyraźnie, chociaż w przypadku ceramiki wykazują niejednorodny rozkład intensywności w różnych kierunkach (il. 8). Można sugerować, że osie  $a$  w poszczególnych blaszkach są zorientowane przypadkowo.

Interesujące jest wystąpienie refleksów (200) i (210), których obecność potwierdzają prace H. Akamatu i H. Kurody<sup>6</sup>, a których nie znajdujemy w wykazie odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ , podanym przez W. I. Michejewa<sup>7</sup> w badaniach rentgenograficznych. Przypuszczalnie refleksy te odznaczają się bardzo słabą intensywnością.

W tabeli 1 zamieszczono wyniki analizy dyfrakcyjnej skupień grafitu występujących w ceramice celyckiej (nr 1—6) i wzorcowego grafitu cejlońskiego (nr 7—10). W celu wykrycia zmian zachodzących w położeniu intensywności podstawowego dla grafitu refleksu (002), którego obecność w promieniowaniu elektronowym wyklucza czynnik strukturalny, wykonano badania rentgenograficzne. Przeprowadzono je na dyfraktometrze TUR M 61, stosując szybkość kątową  $1^\circ/\text{min}$ . (il. 11).

Z otrzymanych dyfraktogramów wyliczono odległość międzypłaszczyznową  $d_{002}$  i stałą sieciową  $c_0$  grafitu pochodzącego z ceramiki celyckiej, z Keiserberggraben i z Cejlonu (tab. 2).

Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  grafitu ( $\text{\AA}$ )

Tabela 1

hkl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	2,11	2,11	2,12	2,08	2,11	2,11	2,10	2,07	2,11	2,26
101	—	1,92	—	—	—	—	—	—	—	—
103	—	—	—	1,53	—	—	—	—	—	—
110	1,24	1,30	1,20	1,39	1,18	1,20	1,29	1,23	1,23	1,30
112	1,12	—	—	1,19	—	—	1,18	1,15	—	—
200	1,04	1,11	1,07	1,01	1,02	1,05	1,09	—	1,09	1,12
202	—	—	1,02	—	—	—	—	—	—	—
210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,85

Charakterystyczne dane rentgenowskie grafitów

Tabela 2

Lp.	Miejsce pochodzenia grafitu	$\theta_{(002)}$	$d_{(002)} \text{ \AA}$	$c_0 \text{ \AA}$
1	ceramika celycka — próbka 1	15,49°	3,349	6,698
2	ceramika — próbka 2	15,40	3,362	6,724
3	ceramika — próbka 3	15,45	3,358	6,716
4	Keiserberggraben	15,47	3,353	6,706
5	Cejlon	15,46	3,355	6,710

## WNIOSKI

W zbadanej ceramice celyckiej ze stanowiska w Pleszowie udało się jednoznacznie stwierdzić obecność naturalnego grafitu, użytego w formie domieszki do masy garncarskiej. Analiza

dyfrakcji elektronowej i rentgenowskiej wykluczyła możliwość istnienia sadzy. Występowanie refleksów typu hkl świadczy o trójwymiarowym uporządkowaniu sieci krystalicznej, charakterystycznym dla heksagonalnej fazy grafitu<sup>8</sup>, a nie dla sadzy<sup>9,10</sup>. Daleko idąca zbież-

<sup>6</sup> H. Akamatu, H. Kuroda *On the Substructure and the Crystallite Growth in Carbon*, Proceedings of the Fourth Carbon Conference, 1960, s. 355.

<sup>7</sup> W. I. Michejew *Rientgienometričeskiej opriedielitel' minieralow*, Moskwa 1957.

<sup>8</sup> R. E. Nightingale *Nuclear Graphite*, New York-London 1962.

<sup>9</sup> G. Kaye *Structural Changes in Heat Treated Carbon Blacks*, „Carbon” 1965, vol. 2, s. 413.

<sup>10</sup> V. M. Lukjanovitsch, V. J. Kassatotschkin, Ju. N. Nodoschiwin, G. B. Finkelstein *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Russe*, Proceedings of the Third European Regional Conference, Prague 1964.

ność obrazów dyfrakcyjnych ceramiki i grafitu cejlońskiego pozwala, zdaniem autorów, zaliczyć znalezisko w Pleszowie do ceramiki grafitowej.

Próbie rozróżnienia masy ceramicznej zawierającej grafit od masy z sadzą podejmował również H. J. Schwing<sup>3</sup> badając materiały ceramiczne okresu halsztacko-lateńskiego. Badacz ten nie podaje jednakże danych liczbowych i nie analizuje szczegółowo załączonych fotogramów elektronowych.

Odrębne zagadnienie stanowi problem ustalenia proporcji surowców dozowanych w masie ceramicznej, a przede wszystkim grafitu. Próby określenia ilości tego surowca drogą chemiczną są zwodnicze. Trudności wynikają stąd, że grafit dodawany był do masy garncarskiej nie w formie czystej, lecz w postaci rozdrob-

nionego łupku kwarcowo-grafitowego, w którym udział grafitu jest zmienny. W świetle tych spostrzeżeń wydaje się zrozumiałe znaczne różnicowanie ilości grafitu (dochodzące do około 25<sup>0/0</sup>), występujące w przebadanych przez B. Czerską materiałach celtyckich z Nowej Cerkwi<sup>11</sup>. Było to spowodowane zmienną zawartością grafitu w dodawanym surowcu grafitowym, a nie — jak to przypuszcza B. Czerska — celowo zróżnicowaną recepturą produkcji. Bardziej prawdopodobna jest interpretacja O. Pareta<sup>12</sup> głosząca, że do masy ceramicznej dodawano przeciętnie 50—60<sup>0/0</sup> rozartego surowca skalnego zawierającego grafit.

dr inż. Barbara Kwiecińska  
dr Maria Wirska-Parachoniak  
doc. dr Włodzimierz Parachoniak  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
Kraków

<sup>11</sup> B. Czerska *Późnolateńska ceramika grafitowa na Śląsku*, Archeologia Polski 1967, t. XII, z. 1, s. 119—136.

<sup>12</sup> O. Paret *Der Graphit in der Vorgeschichtlicher Europa „Sudeta“* T. V, 1929, s. 32.

#### APPLICATION OF THE TRANSMISSION ELECTRONIC MICROSCOPY FOR INVESTIGATIONS OF S.C. CELTIC GRAPHITE POTTERY

An attempt was undertaken by the authors to apply the transmission electronic microscopy for their studies on „Celtic” pottery. Typical in most findings representing the relics of the Celtic culture is the presence of pottery pieces manufactured from graphite material or soot. The authors subjected to examinations the broken sherds coming from a Celtic settle-

ment at Pleszów. The electronographic and X-ray method allowed to identify in an undisputable way the crystalline phase of graphite. In the case of fragments investigated it has been found beyond the doubt that the pottery mass contained natural graphite and no soot admixtures at all.

DANUTA KUNISZ, MARIA LIGĘZA

#### ZASTOSOWANIE MIKROANALIZY LASEROWEJ DO BADANIA DZIEŁ SZTUKI

Badanie dzieł sztuki przez historyka sztuki, technologa, konserwatora czy też archeologa wymaga między innymi określenia składu chemicznego substancji użytych do jego wykonania. Może ono być przeprowadzone drogą chemicznej analizy ilościowej i jakościowej lub też

przy zastosowaniu metod fizycznych: analizy spektralnej emisyjnej, rentgenowskiej lub aktywacyjnej. Istotną jednak sprawą jest to, by sposób przeprowadzania analizy zapewniał jej dużą czułość przy jednoczesnym możliwie minimalnym zużyciu substancji, które z koniecz-