

BEATA MIAZGA

Średniowieczne wyroby o barwie srebrzystej z placu Nowy Targ we Wrocławiu. Eutektyczny stop cyny i ołowiu

Medieval silvery-coloured products from Nowy Targ Square in Wrocław. Eutectic alloy of tin and lead

Zarys treści. W artykule przedstawiono studia archeometryczne nad średniowiecznymi zabytkami metalowymi o srebrzystym kolorze powierzchni, wykonanymi z innych niż srebro surowców. Najczęściej za tą barwę odpowiadają metale nieżelazne, na czele z cyną, ołowiem i ich stopami, które w średniowieczu dość często zastępowały srebro. Wśród nich jest stop eutektyczny, szczególnie godny odnotowania, który charakteryzuje się zawartością cyny na poziomie 62% (przy 38% udziale ołowiu) i możliwie najniższą temperaturą topnienia wśród stopów cynowych, wynoszącą 183°C, co jest bardzo znacznym obniżeniem temperatury niezbędnej do odlewania licznych wyrobów biżuteryjnych czy dewocjonalistów. W przypadku wykonywania przedmiotów z czystej cyny lub ołowiu temperatura topnienia metalu jest większa odpowiednio o 49°C lub 144°C. Z tego powodu stosowanie stopu eutektycznego przez średniowiecznych rzemieślników było bardzo powszechne nie tylko w Europie Zachodniej, ale także na terenach Śląska. Wrocławskie znaleziska z Placu Nowy Targ stanowią doskonały materiał badawczy dla studiów nad tym zjawiskiem, które przeprowadzono z zastosowaniem nieniszczących metod archeometrycznych (ED-XRF, SEM/EDS), zachowując standardy należne badaniom zabytków o wysokiej wartości historycznej.

Słowa kluczowe: średniowiecze, zabytki metalowe, srebrzysty kolor, Wrocław, ED-XRF, SEM/EDS.

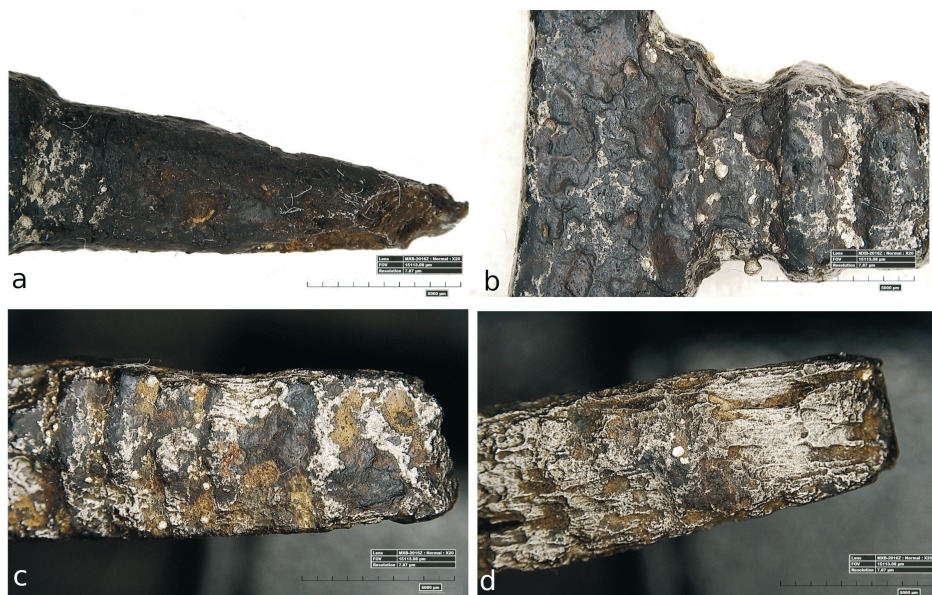
Wprowadzenie

Wśród metalowych znalezisk datowanych na średniowiecze niemałą reprezentację stanowią przedmioty o barwie srebrzystej, które nie zostały wykonane ze srebra i jego stopów, ale z *białych* metali nieżelaznych, głównie cyny i ołowiu.

Wrocławskie znaleziska nie stanowią w tej kwestii wyjątku. W literaturze polskiej i europejskiej im poświęconej znajduje się wiele informacji o takich wyrobach, a także ich twórcach (Berger 2014; Naum 2015). O licznych naczyniach, łyżkach, kielichach, patenach oraz drobnych elementach biżuteryjnych (zawieszki dzwonczkowate), a także ampułkach i plakietkach pielgrzymich wykonywanych ze stopu cyny i ołowiu donoszą Patrick Ottaway i Nicola Rogers (2002), a także Iwona Wojciechowska, która publikuje studium plakietek pielgrzymich i świeckich ze Stargardu (Wojciechowska 2019). O wykorzystaniu ołowiu, cyny i pewteru¹ do wytwarzania różnych przedmiotów wykorzystywanych w kulcie religijnym, w tym skrzynek na relikwie, monstrancji, świeczników, niecek chrzcielnych, dzbanów, wspomina także Kateřina Horníčková (2009). Stosowanie tych surowców było tańszym rozwiązaniem niż użycie srebra. Niezwykle powszechnie znajdowanymi wyrobami, zawierającymi ołów, cynę i ich aliaże, są znaki pielgrzymie i odznaki świeckie, często opisywane w literaturze (Blick 2001; Baudo, Mazzocchin, Cairns 2007; Paner 2013; Szajt, Wachowski 2013; Berger 2014; Sawicki 2014). Poza zastosowaniem cyny i ołowiu do odlewania całych przedmiotów, materiałów tych używano także do dekorowania wyrobów z innych surowców, w tym żelaznych, mosiężnych i brązowych, a nawet skórzanych (Kaźmierczyk 1970; Miazga 2017). Badania średniowiecznych noży z Londynu pokazały, że do srebrzystych dekoracji głowni początkowo stosowano drut srebrny, który od XIV wieku zastąpiono inkruściami cynowymi (Cowgill, Neergaadr de, Griffiths 1987). Wart odnotowania jest fakt, że nie we wszystkich przytaczanych wyżej pracach, poświęconych zabytkom o barwie srebrzystej, znajdują się informacje o wykonywanych badaniach fizykochemicznych, a zatem identyfikacja surowca odbywała się wzrokowo (Paner 2013; Sawicki 2014). Poprawność tej identyfikacji nie jest jednak możliwa bez badań składu pierwiastkowego, bowiem istnieje duże podobieństwo kolorystyczne wyrobów wykonanych ze srebra, cyny, ołowiu, cynku, co dość często skutkuje błędną identyfikacją surowca dokonywaną przez obserwację makroskopową. Za przykład może posłużyć ostroga żelazna z grodziska w Międzyziewieciu (zbiory Muzeum Górnośląskiego w Bytomiu²), której rozpoznanie surowcowe nie było pewne. Ma ona dwojaką srebrzystą powierzchnię – jedną srebrzystość kształtuje rama ostrogi, drugą drobne „obce” elementy, widziane doskonale na poziomie mikroskopowym (ryc. 1). Studia archeometryczne tego przedmiotu wykazały, że zarówno cienka warstwa widziana w zagłębieniach ostrogi (ryc. 1: a), jak i drobne formy kuliste na kolcu (ryc. 1: b) czy ramieniu (ryc. 1: c, d) zostały wykonane z surowca cynowego. Badanie składu pierwiastkowego obaliło hipotezę o zastosowaniu srebra podczas wytworzenia ostrogi.

¹ *Pewter* – określenia stosowane przez Anglosasów w odniesieniu do białych metali nieżelaznych, czyli cyno-ołowiów.

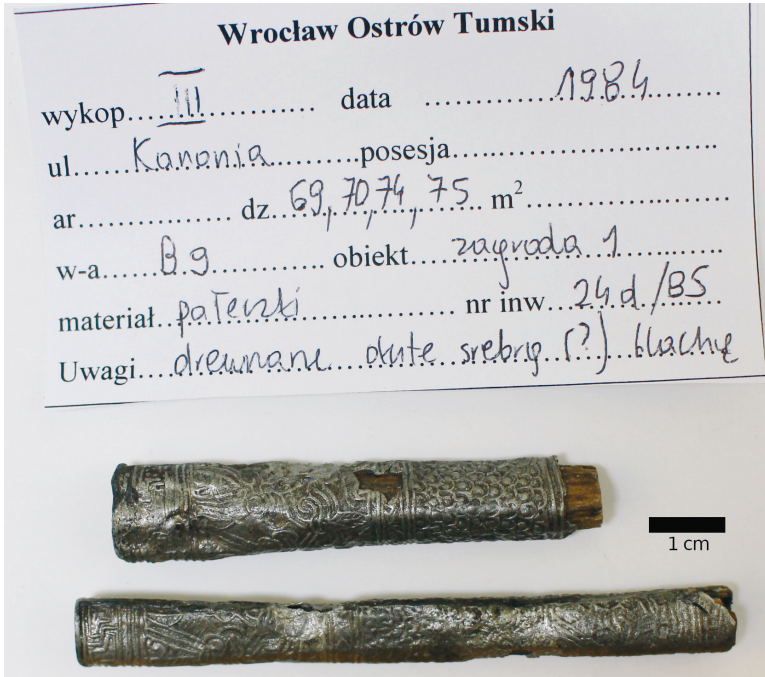
² Referat autorstwa Eweliny Imiolczyk i Beaty Miazgi pt. „Platerowana ostroga z Międzyziewiecia w świetle najnowszych analiz”, zaprezentowany na konferencji naukowej pt. „Archeologia górnośląska w 20-lecie śmierci prof. Jerzego Szydłowskiego”, Katowice–Bytom, 21 września 2017 roku.



Ryc. 1. Obraz mikroskopowy ostrogi z grodziska w Międzywściecu (pow. Cieszyn) z widocznymi srebrzystymi elementami (fot. B. Miazga)

Fig. 1. Microscopic image of spur from stronghold in Międzywściec (Cieszyn district) with silvery elements visible (photo B. Miazga)

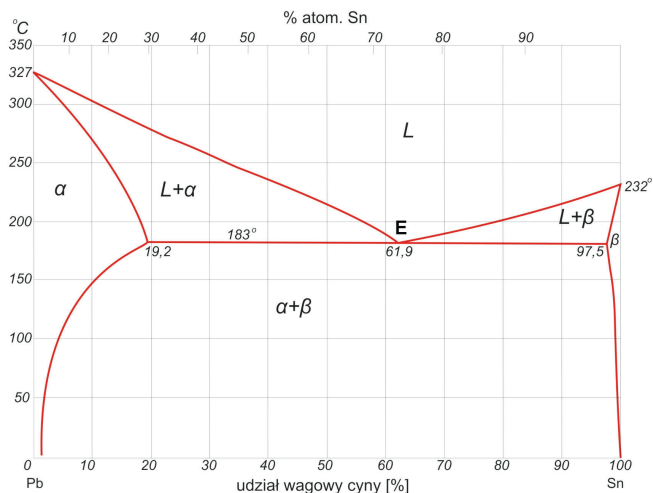
Innym przykładem niepewności w odniesieniu do surowca są drewniane pałeczki z Ostrowa Tumskiego we Wrocławiu, których opis metryczny wskazuje na możliwość okucia srebrną blachą (ryc. 2). Badania składu pierwiastkowego wykazały, że została ona przygotowana z surowca cynowego. Przykładów braku potwierdzenia wstępnego rozpoznania surowcowego dla zabytków archeologicznych można mnożyć i to powoduje, że analizy materiałowe stają się w tym przypadku koniecznością. Jednak są one i powinny być obwarowane naczelnymi zasadami ochrony dziedzictwa kulturowego, hołdującymi tezie, że zebranie danych ważnych dla studiów archeologicznych powinno odbywać się w sposób jak najmniej ingerujący w zabytkową strukturę. W tym kontekście ważny jest niewątpliwie zestaw danych uzyskanych dla średniowiecznych znalezisk z Londynu, które opublikowali Geoff Egan i Frances Pritchard (2008) (tab. 1). W cytowanej pracy niezwykle starannie zostały przeanalizowane przedmioty metalowe, wykonane z różnych surowców, w tym także ze stopów cyny i ołowiu. Co cenne, autorzy komentują sposób ich badania (analiza powierzchniowa z zastosowaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej), który jest szybki i delikatny dla cennych zabytków. Dodatkowo zaznaczono, że uzyskane wyniki – z powodu stanu zabytków i wybranej metody badań – mają charakter raczej jakościowy niż ilościowy. Mimo tych ograniczeń metodycznych, warto podkreślić, że dane



Ryc. 2. Wrocław, Ostrów Tumski. Drewniane pałeczki (fot. B. Miazga)

Fig. 2. Wrocław, Ostrów Tumski. Wooden sticks (photo B. Mizga)

liczbowe pokazujące jak często stosowano białe metale nieżelazne, czyli cyno-
 -ołowie (*pewter*). Wśród 478 egzemplarzy sprzączek aż 184 zostało określone
 jako cynowo-ołowiane. Z kolei na 185 przebadanych metalowych okuć końca
 pasa, jedynie 11 wykonano z aliażu cyna/ołów. Aplikacji odlanych z pewteru
 było natomiast 120 na 482 odnalezione przedmioty. Licznie reprezentowane były
 także cynowo-ołowiane guziki (8 z 25), pierścionki (15 z 32). Opracowanie danych
 surowcowych dotyczących londyńskich zabytków opublikował także Paul Wilthew
 (1984). W krótkim raporcie poświęconym przedmiotom wykonanym z pewte-
 ru – tokeny, blankiety, moneta, *badge* (plakietki) i plomby – wyróżnił cztery grupy
 surowcowe, wśród nich znajdowały się czyste metale: cyna i ołów oraz dwa ich
 stopy. Pierwszy stanowił niemalże równowagowy aliaż cyny i ołowiu (około 50%
 ołowiu i około 50% cyny), drugi, określony jako eutektyczny, zawierał około 62%
 cyny i 38% ołowiu. Materiał ten warto szerzej zaprezentować; przydatny jest tu
 diagram fazowy układu dwuskładnikowego cyna–ołów, pokazujący relację między
 poszczególnymi fazami, jakie mogą istnieć dla aliażu cyny z ołowiem (ryc. 3).
 Ujęto tu występowanie czystej cyny, czystego ołowiu w stanie stałym i ciekłym
 oraz ich stopów. Interesujących wniosków dostarcza analiza tego wykresu w za-
 kresie różnych składów surowcowych układu cyna–ołów i odpowiadających im
 temperatur topnienia, tak ważnych z punktu widzenia rzemieślnika odlewającego



Ryc. 3. Wykres fazowy układu cyna–ołłow. Objasnienia do symboli: L – roztwór w stanie cieklym, E – punkt eutektyczny, α – roztwór stały graniczny ołowiu w cynie, β – roztwór stały graniczny cyny w ołowiu (źródło: http://home.agh.edu.pl/~dabek/Dydaktyka/Studia_dzienne/Materia3y/Inne/Diagram_Fazowy_Sn-Pb_1.jpg; dostęp 4.11.2018)

Fig. 3. Phase diagram of the tin-lead system. Symbols explanation: L – liquid solution, E – eutectic point, α – solid limit solution of lead in tin, β – solid limit solution of tin in lead (source: http://home.agh.edu.pl/~dabek/Dydaktyka/Studia_dzienne/Materia3y/Other/Diagram_Fazowy_Sn-Pb_1.jpg; accessed 4.11.2018)

wyroby cynowo-ołowiane. Do stopienia czystego ołowiu i przygotowania zeń plakietki pielgrzymiej należy podgrzać surowiec do temperatury 327°C, w której zaczyna on występować w fazie ciekłej. Gdyby zastąpić ołów czystą cyną konieczne byłoby jej podgrzanie do temperatury 232°C, czyli o 95°C niższej niż ołów, co jest korzystniejsze ekonomicznie. Natomiast zmieszanie ze sobą cyny i ołowiu skutkuje dalszym obniżeniem tej temperatury nawet do poziomu poniżej 200°C. Najniższa temperatura, w której można odlewać stop cyny i ołowiu to 183°C, odpowiadająca materiałowi zawierającemu 61,9% cyny i 38,1% ołowiu. Stop o takim składzie jest nazywany eutektycznym i charakteryzuje go możliwie najniższy nakład energetyczny, pozwalający na uzyskanie surowca w stanie ciekłym, czyli doskonałym do odlewania w formie gotowych wyrobów.

Z badań P. Wilthewa wynika, że w grupie 14 tokenów sześć wykonano z czystego ołowiu, jeden ze stopu równowagowego, a pozostałe siedem ze stopu eutektycznego (Wilthew 1984). Z kolei dwie przebadane plakietki pielgrzymie odlano ze stopu eutektycznego, a obie analizowane plomby z czystej cyny. Te dane, aczkolwiek bardzo interesujące, z uwagi na niewielką liczbę przebadanych zabytków nie mogą być wykorzystane do formułowania tez o charakterze ogólnym dla średniowiecznego rzemiosła. Stanowią jednak doskonały punkt wyjścia do

rozważań nad surowcami nieżelaznymi stosowanymi przez wytwórców, także z terenów obecnych ziem polskich. Studia te zostaną dokonane w oparciu o znaleziska średniowiecznych przedmiotów o srebrzystym kolorze powierzchni, które pozyskano podczas badań archeologicznych na Placu Nowy Targ we Wrocławiu, prowadzonych w latach 2010–2012³.

Materiał do badań i metoda

Badaniom specjalistycznym poddano blisko 100 średniowiecznych zabytków metalowych, o srebrzystej powierzchni⁴. Wśród nich najliczniejszą grupę stanowiły pierścionki (ponad 50 egzemplarzy), odznaki świeckie i plakietki pielgrzymie (ponad 30 egzemplarzy), pozyskane w trakcie badań prowadzonych na Placu Nowy Targ we Wrocławiu (*Rytm rozwoju miasta* 2018). Ich datowanie określono w dość szerokich ramach – akcesoria pielgrzymie i dewocjonalia na okres od drugiej połowy XIII do XV wieku (Sawicki, Wachowski 2018). Z kolei pierścionki zdaniem Krzysztofa Wachowskiego powstały między fazą I (XII wiek) i VIII (XV wiek) rozwoju obecnego Placu Nowy Targ. Najwięcej pierścionków odkryto w warstwach pochodzących z okresu już po wytyczeniu Placu: 14 datowanych jest na początek XIV wieku (faza V), a dalszych 15 na pierwszą połowę XIV wieku (faza VI) (Wachowski 2018).

Aksesoria pielgrzymie i odznaki świeckie bywają często identyfikowane surowcowo z uwzględnieniem publikowanych wyników badań archeometrycznych innych egzemplarzy lub subiektywnie, na podstawie oceny wzrokowej (w opracowaniach często brakuje informacji o stosowanej metodzie badawczej⁵). Dlatego niezwykle ważna jest weryfikacja oceny materiałowej za pomocą metod obiektywnych, czyli technik instrumentalnych. Nieniszczące badania archeometryczne, mające na celu identyfikację surowca, przeprowadzono z zastosowaniem dwóch urządzeń. Dla wszystkich zabytków podstawowa była analiza punktowa spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją

³ Badania, którymi kierował Jerzy Piekalski, miały charakter wielkopłaszczyznowy, co stworzyło niebywałą okazję do dokonania ustaleń, związanych z rozwojem miasta w średniowieczu. Pozyskane w toku prac archeologicznych liczne zabytki metalowe stały się przyczynkiem do badań specjalistycznych, nawiązujących do studiów technologicznych i funkcjonalnych. Ich zbiór jest skończony, znany jest stan zachowania poszczególnych przedmiotów oraz przeprowadzone działania konserwatorskie, co czyni je odpowiednimi do prowadzenia wiarygodnych badań fizykochemicznych. Wobec faktu, że proces konserwacji może bardzo zmienić zabytki oraz ze względu na brak danych o przebiegu takich procesów w odniesieniu do znalezisk z wcześniejszych badań Placu Nowy Targ we Wrocławiu, prowadzonych przez Józefa Kaźmierczyka, Cezarego Buškę i Jerzego Niegodę, nie zostały one włączone do niniejszego opracowania.

⁴ Inne zabytki o srebrzystej barwie, w tym akcesoria stroju (aplikacje, sprzączki) były również badane przez Autorkę (Miazga 2014; 2017).

⁵ Przykładem takiego stanu rzeczy może być kolekcja gdańskich plakietek i odznak pielgrzymich oraz innych drobnych srebrzystych przedmiotów, które zostały opisane jako cyna/olów (<http://archoportal.pl/kolekcja/6>).

energii (ED-XRF⁶). Kontrolnie kilka przedmiotów poddano analizie spektrometrem energodispersyjnym, podłączonym do skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/EDS⁷).

Wyniki badań i dyskusja

Pierwszą badaną grupą wrocławskich znalezisk były odznaki świeckie i plakietki pielgrzymie datowane na okres od drugiej połowy XIII do pierwszej połowy XIV wieku. Potraktowano je łącznie jako plakietki (*badge*) i dlatego zostały wspólnie opisane (ryc. 4). Wyniki badań spektroskopowych ED-XRF potwierdzają różnorodność surowcową odznak i występowanie egzemplarzy zarówno ołowianych, wykonanych z czystej cyny i przedmiotów cynowo-ołowianych, o czym świadczą sygnały analityczne tych metali widoczne na obrazach spektralnych zabytków (ryc. 5). Analizując dane chronologiczne i rozpoznanie surowcowe nie dostrzeżono żadnej prawidłowości poza tą, że 80% odznak świeckich wykonano ze stopu eutektycznego, a jedynie 20% z aliażu o prawie równowagowej zawartości obu metali. Odznaki z XIII i XIV wieku nie różnią się poziomem cyny i ołowiu. Jednak zbiór znaków świeckich przydzielonych do poszczególnych faz rozwoju Placu Nowy Targ jest zbyt mały, aby dokonać pewnych ustaleń (szukać prawidłowości opisujących artefakty). W przypadku znaków pątnicznych poza wykonanymi ze stopu równowagowego i eutektycznego pojawiają się pojedyncze plakietki wykonane z ołowiu, datowane na początek XIV wieku.

Wśród pierścionków oprócz egzemplarzy z wymienionych białych surowców niezłaznych znalazły się także takie, które odlano ze srebra. W całej kolekcji 35 srebrzystych pierścionków wystąpiły jedynie dwa, przygotowane ze srebra o dobrej jakości (czyli powyżej 90% srebra⁸). Analizując dane chronologiczne srebrzystych pierścionków zauważalna jest ich najliczniejsza reprezentacja dla faz związanych z powstawaniem i funkcjonowaniem Placu jako targowiska po drugiej połowie XIII wieku, z uwzględnieniem faktu, że na drugą połowę XIV wieku i początki XV wieku datowano jedynie dwa pierścionki srebrzyste – jeden wykonany z ołowiu i jeden ze stopu eutektycznego. Ale wśród przebadanych znalezisk nie można dostrzec żadnej prawidłowości surowcowej: tak z drugiej połowy XIII, jak i z początku XIV wieku pochodzą podobne liczby egzemplarzy

⁶ Badania ED-XRF wykonano na urządzeniu stołowym Spectro Midex, wyposażonym w anodę molibdenową i detektor półprzewodnikowy SDD chłodzony efektem Peltiera. Podstawowe parametry pracy urządzenia to napięcie 46 kV i natężenie prądu 0,30 mA. Pomiary wiązką promieniowania o średnicy 0,7 mm przeprowadzono w powietrzu.

⁷ Skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S-3400N wyposażony był w katodę wolframową. Obrazy rejestrowano używając elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), powiększenie 80–300.000×, maksymalna rozdzielczość 3 nm. Analizy półilościowe EDS wykonano na analizatorze Noran System7 z detektorem Thermo Scientific Ultra Dry o rozdzielczości 129eV. Pomiary prowadzono w trybie „niskiej próżni” przy ciśnieniu 30 lub 40 Pa oraz napięciu przyspieszającym 30 i 15 kV.

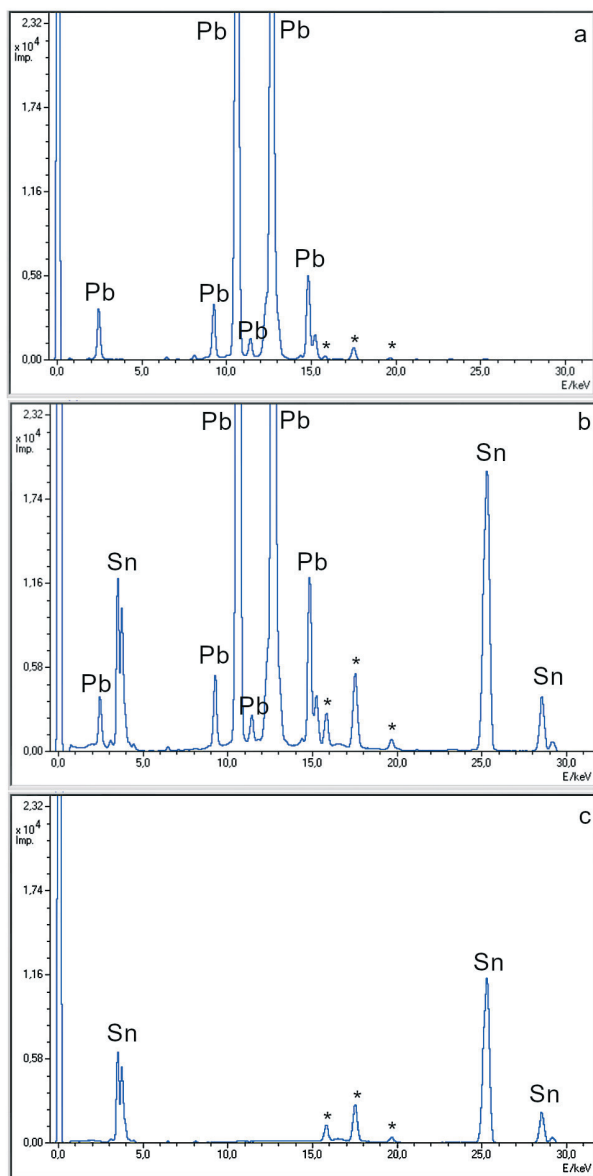
⁸ Dokładniejsze dane na temat składu pierwiastków – por. Miazga 2017, s. 105.



Ryc. 4. Wrocław, Plac Nowy Targ. Przykładowe odznaki świeckie, plakietki pielgrzymie i pierścionki poddane badaniom spektroskopowym ED-XRF: a – nr inw. 3884/11, b – nr inw. 9680/11, c – nr inw. 5329/11, d – nr inw. 142/10, e – nr inw. 692/11, f – nr inw. 7708/11, g – nr inw. 8348/11, h – nr inw. 4568/11 (fot. B. Miazga)

Fig. 4. Wrocław, Plac Nowy Targ. Examples of secular badges, pilgrims' badges and finger rings subjected to ED-XRF spectroscopic examination: a – inv. no. 3884/11, b – inv. no. 9680/11, c – inv. no. 5329/11, d – inv. no. 142/10, e – inv. no. 692/11, f – inv. no. 7708/11, g – inv. no. 8348/11, h – inv. no. 4568/11 (photo B. Miazga)

odlanych ze stopu eutektycznego i niemalże równowagowego. Rozpoznano także pojedyncze pierścionki wykonane z cyny – dwa z fazy V i tyle samo z fazy VI. Warte zwrócenia uwagi są dane liczbowe pokazujące udział poszczególnych surowców użytych do wytworzenia plakietek i srebrzystych pierścionków (ryc. 6). Znacznie częściej stosowano stopy cynowo-ołowiane, zamiast czystych metali. W obu grupach przedmioty wykonane z pewteru stanowiły 76% (plakietki) i 83% (pierścionki). I na tym analogie się kończą. Pierścionki cynowe stanowią



Ryc. 5. Widma energetyczne ED-XRF wybranych zabytków o srebrzystej barwie: a – ołowiana odznaka (ryc. 4: d), b – cynowa odznaka (ryc. 4: h), c – cynołowiana odznaka (ryc. 4: g). Gwiazdką zaznaczono sygnały nieanalityczne (pochodzące od spektrometru) (oprac. B. Miazga)

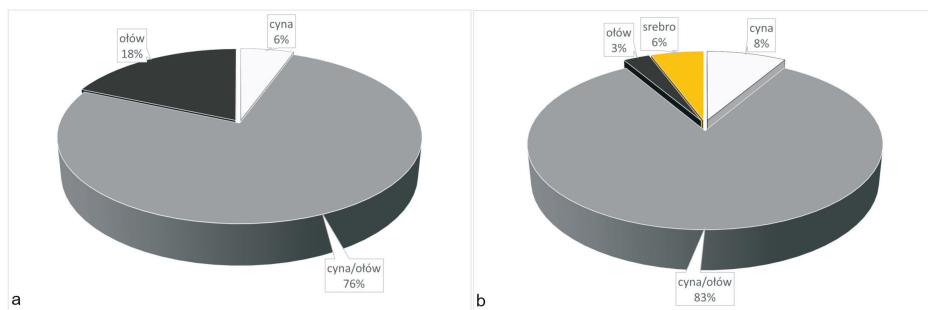
Fig. 5. ED-XRF energy spectra of selected silvery-coloured artefacts: a – lead badge (fig. 4: d), b – tin badge (fig. 4: h), c – tin-lead badge (fig. 4: g). Non-analytical signals (from the spectrometer) are marked with an asterisk (edited by B. Miazga)

liczniejszą – ośmioprocentową – grupę niż ołowiane (3%). W przypadku plakietek sytuacja jest odwrotna – ołowianych (10 egzemplarzy) jest ponad trzykrotnie więcej od odlanych z cyny (trzy egzemplarze). Proporcja ta jest dość nieoczekiwana, uwzględniając znacznie wyższą temperaturę topnienia ołowiu niż cyny, a więc większe koszty energetyczne wytworzenia ołowianych plakietek. Być może wyjaśnieniem tego faktu jest symboliczne podejście do ołowiu, jakie występowało w średniowieczu (Miazga 2017, s. 91–101).

Powracając do cynowo-ołowianych egzemplarzy pierścionków i plakietek należy się bliżej przyjrzeć surowcom, nawiązując do podziału P. Wilthewa (1984) i rozstrzygając czy wrocławskie znaleziska także zostały wykonane z uwzględnieniem wiedzy o stopie eutektycznym. W tym celu dane liczbowe dotyczące zawartości cyny i ołowiu poddano dokładniejszej analizie (ryc. 7). Zauważyć można, że badane przedmioty nie zostały odlane z jednego typu stopu, ale z kilku. Większą liczbę różnych materiałów udało się wyodrębnić dla plakietek; pierścionki w tym zakresie wydają się mniej usystematyzowane. Podkreślenia wymaga jednak fakt najliczniej występującego, szeroko rozumianego stopu eutektycznego (od około 60% do 65% cyny i od około 35% do 40% ołowiu), który jest reprezentowany przez 23 plakiety i 14 pierścionków. Stop prawie równowagowy jest także niemałą grupą, 7 pierścionków można uznać za wykonane z tego surowca i przy większym uogólnieniu 10 plakietek. Kolejnych sześć plakietek odlano z materiału o zawartości cyny między stopem eutektycznym a równowagowym, czyli mającym temperaturę topnienia poniżej 200°C. Bardzo częste występowanie stopu eutektycznego zostało potwierdzone drugą metodą analityczną. Na jednej z odznak świeckich (nr inw. 692/11) przeprowadzono badanie SEM/EDS w dwóch punktach pomiarowych (ryc. 4: e, ryc. 8); wybrano miejsca zawierające fazę metaliczną (jasnoszare regiony), odrzucając zmienione przez procesy korozyjne obszary przypowierzchniowe (ryc. 8 – miejsca ciemnoszare o większej porowatości). Obrazy widmowe przedstawiono na rycinie 9, natomiast uzyskane dane liczbowe w tabeli 2. Ich uśrednienie pokazało, że odznaka zawiera 61,9% cyny, 36,6% ołowiu i 1,1% wapnia, który stanowi zanieczyszczenie depozycyjne. Wykorzystując możliwość zbadania odznaki w znacznym powiększeniu, wykonana została jej analiza w mikroobszarze (ryc. 10: a), dzięki której zostały uchwycone fazy metaliczne przedstawione na rycinie 3 – jedna bogata w ołów (ryc. 10: b) oraz druga o znacznie większej zawartości cyny (ryc. 10: c).

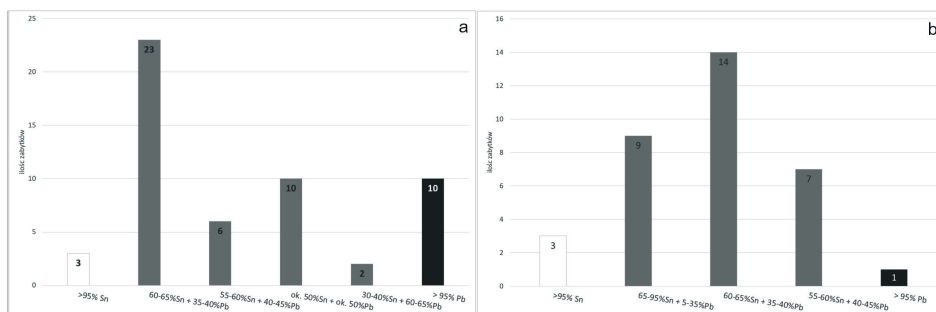
Podsumowanie

Bez użycia metod instrumentalnych niemożliwe jest przeprowadzenie prawidłowej identyfikacji surowcowej dla wielu zabytkowych przedmiotów o srebrzystym kolorze. Podobieństwo ich powierzchni utrudnia właściwe rozpoznanie materiałowe. Określenie, że przedmiot wykonano z cyny, bo jest jasnoszary lub



Ryc. 6. Wrocław, Plac Nowy Targ. Rozkład surowcowy plakietek (a) i pierścionków (b) (oprac. B. Miazga)

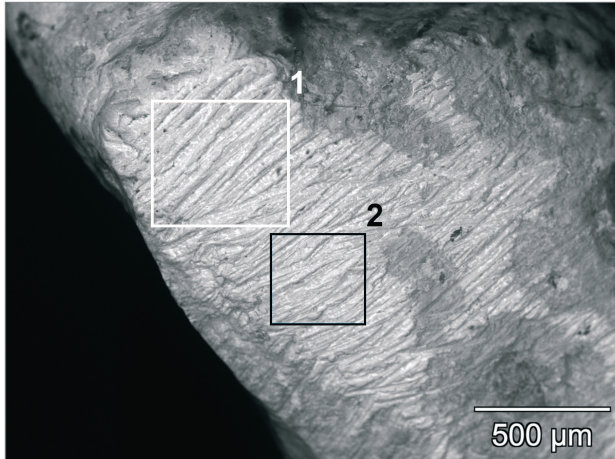
Fig. 6. Wrocław, Plac Nowy Targ. Raw material distribution of badges (a) and finger rings (b) (edited by B. Miazga)



Ryc. 7. Wrocław, Plac Nowy Targ. Udział poszczególnych surowców cynowych i ołowianych w plakietkach (a) i pierścionkach (b) (oprac. B. Miazga)

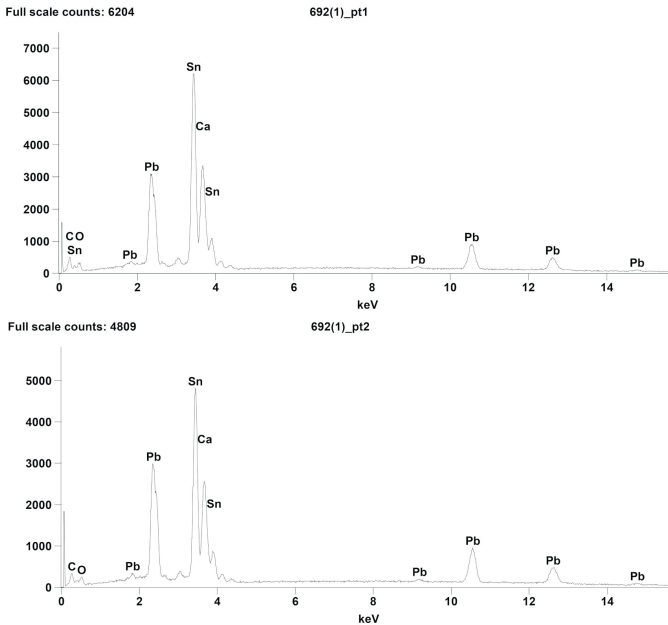
Fig. 7. Wrocław, Plac Nowy Targ. The share of individual tin and lead raw materials in badges (a) and finger rings (b) (edited by B. Miazga)

z ołowiu, bo jego barwa jest ciemniejsza rzadko jest trafne. Jego wygląd jest konsekwencją nie tylko intencji wytwórcy i wzajemnych proporcji cyny i ołowiu, ale także zmian o charakterze korozyjnym oraz działań konserwatorskich. Dlatego tak ważne jest każdorazowe przeprowadzanie analiz składu pierwiastkowego, które zidentyfikują typ zastosowanego materiału. Szczególnie nie można zapominać, że znacznie częstszym przypadkiem jest wytwarzanie srebrzystych wyrobów nie z czystych metali, ale ich stopów, które cechują się specyficznymi właściwościami, na przykład obniżeniem temperatury topnienia czy podniesieniem twardości materiału. Ich określenie pozwala nie tylko na rozpoznanie materiałowe, ale jest ogromnie przydatne w dalszych studiach technologiczno-funkcjonalnych (określających sposób produkcji i przeznaczenie danego przedmiotu), a nawet w rozważaniach społecznych (koncentrujących się na ustaleniu poziomu życia danej grupy społecznej, np. mieszczan).



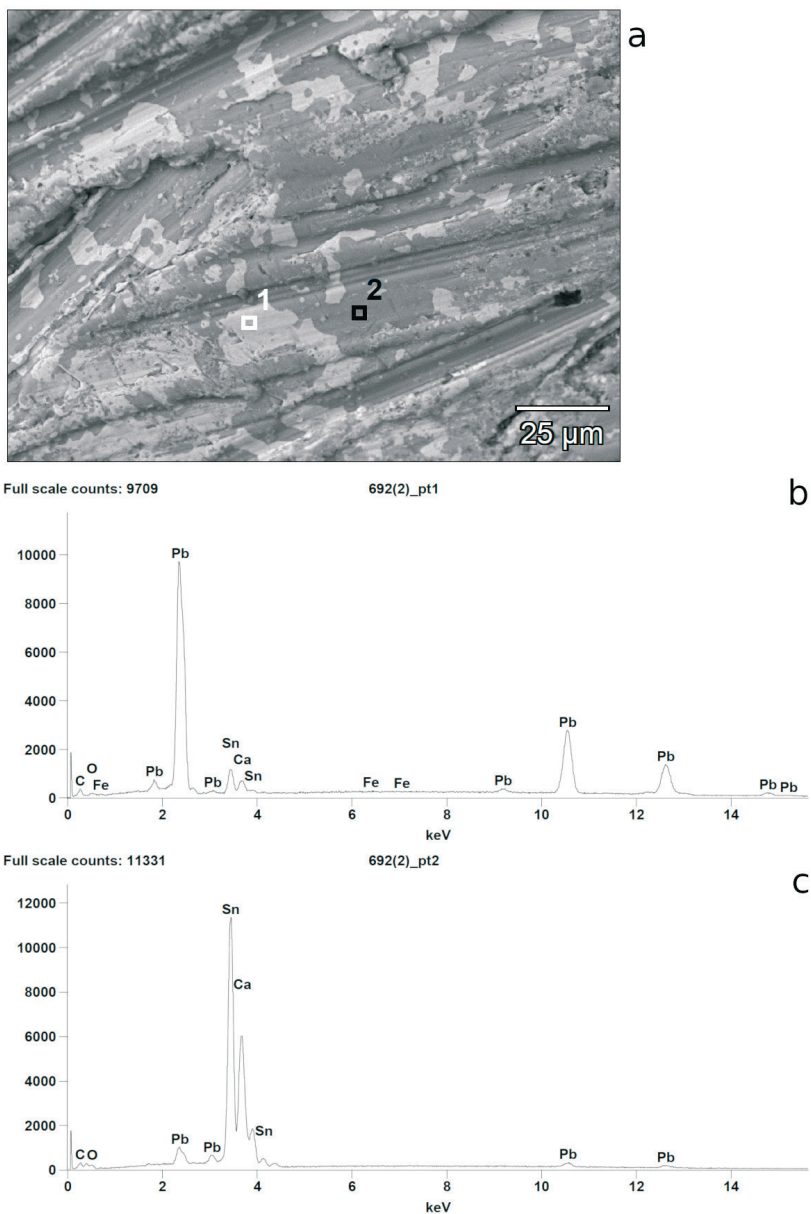
Ryc. 8. Wrocław, Plan Nowy Targ. Obraz mikroskopowy odznaki świeckiej (ryc. 4: e) Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym ze spektrometrem EDS (fot. W. Gil)

Fig. 8. Wrocław, Plac Nowy Targ. Microscopic image of the secular badge (fig. 4: e) Scanning electron microscopy with EDS spectrometer (photo by W. Gil)



Ryc. 9. Wrocław, Plac Nowy Targ. Widma energetyczne EDS odznaki świeckiej (ryc. 4: e). Analiza punktowa miejsc zaznaczonych na rycinie 8 (oprac. B. Miazga)

Fig. 9. Wrocław, Plac Nowy Targ. EDS energy spectra of the secular badge (fig. 4: e). Point analysis of places marked in fig. 8 (edited by B. Miazga)



Ryc. 10. Wrocław, Plac Nowy Targ. Obraz mikroskopowy SEM (a) i widma energetyczne EDS (b, c) odznaki świeckiej (ryc. 4: e) badane w znacznym powiększeniu (fot. W. Gil, B. Miazga)

Fig. 10. Wrocław, Plac Nowy Targ. SEM microscopic image (a) and EDS energy spectra (b, c) of the secular badge (fig. 4: e) examined at considerable magnification (photo by W. Gil, B. Miazga)

Tabela 1. Rozkład surowcowy metalowych pierścionków odnalezionych we Wrocławiu i Londynie (wg Egan, Pritchard 2008, zmod. B. Miazga)

Surowiec	Liczba znalezisk	
	Londyn	Wrocław (Plac Nowy Targ)
miedź (Cu)	12	17
cyna/olów (Sn/Pb)	15	33
srebro (Ag)	–	2
złoto (Au)	5	2
Suma	32	54

Tabela 2. Wrocław, Plac Nowy Targ. Zawartość pierwiastkowa metali w odznace świeckiej (nr inw. 692/11)

Miejsce badania	% wag – Zawartość procentowa poszczególnych metali w stopie		
	wapń (Ca)	cyna (Sn)	olów (Pb)
Pkt 1	1,3	65,4	33,3
Pkt 2	0,9	58,4	40,6
Średnia	1,1	61,9	36,9

Analiza technologiczno-funkcjonalna badanych srebrzystych przedmiotów z Wrocławia koncentruje się na znacznej miękkości surowca (funkcjonalnie uzasadnionej dla części stroju i biżuterii, które nie są elementami pracującymi, jak narzędzia i mogą cechować się niską twardością) oraz jego dobrej lejności i niskiej temperaturze topnienia, zwłaszcza dla stopu eutektycznego. Ten układ jest doskonały pod względem ekonomicznym, gwarantuje bowiem obniżenie temperatury topnienia surowca od 49°C do nawet 144°C w porównaniu z przedmiotami odlewanyymi z czystej cyny lub czystego ołowiu. Stop, o którym mowa topi się już w temperaturze 183°C – możliwie najniższej dla istnienia stanu ciekłego surowca cynowo-ołowianego. Częste wykorzystywanie w średniowieczu stopu eutektycznego do wyrobu różnych przedmiotów zostało potwierdzone dzięki studiom archeometrycznym.

Powszechność wytwarzania biżuterii cynowo-ołowianej w miejsce srebrnej jest zagadnieniem nie tylko ciekawym z punktu widzenia technologii (odlewnictwo), ale także możliwych rozważań nad statusem ekonomicznym jej użytkowników, również ważnych dla celów porównawczych. Wśród wszystkich 56 pierścionków z Placu Nowy Targ we Wrocławiu⁹, datowanych na koniec XII–XIV wieku, wyróżniono aż 33 cynowo-ołowiane i tylko dwa srebrne. Można spróbować odnieść do znalezisk europejskich, w tym brytyjskich (tab. 1); G. Egan i F. Pritchard podają, że w Londynie odnaleziono 32 pierścionki metalowe,

⁹ W zbiorze tym znajdowały się 54 egzemplarze metalowe i dwa szklane.

datowane na XII–XV wiek (Egan, Pritchard 2008). W zbiorze znajdowało się 15 egzemplarzy cynowo-ołowianych, pozostałe wykonano z miedzi i złota (odpowiednio 12 i 5 egzemplarzy), brakowało natomiast okazów ze srebra. „Srebrzyste” pierścionki londyńskie stanowiły prawie 47% wszystkich tego rodzaju zabytków, podczas gdy wrocławskie 61%. Dane te można oczywiście poddać interpretacji, przy czym wnioskowanie powinno być ostrożne i uwzględniać szereg dalszych zmiennych (kontekst archeologiczny – np. rodzaj stanowiska, wielkość próby badawczej – liczba przebadanych przedmiotów). Dlatego narzucające się wnioskowanie o mniejszej zamożności Wrocławian w stosunku do Londyńczyków jest zdecydowanie nieuzasadnione i przedwczesne. Teżą wynikającą z prezentowanego zestawienia jest raczej dostrzeżenie podobieństw w występowaniu surowców metalicznych i niemałym udziale cyno-ołowiu (zwłaszcza eutektycznego) przy wytwarzaniu pierścionków oraz innych drobnych przedmiotów, stanowiących dodatki do ubioru czy elementy kultu religijnego.

Literatura

- Baudo F., Mazzocchin G. A., Cairns W., 2007, *A pilgrim's ampulla from San Giacomo in Paludo (Venice). Provenance hypothesis through lead isotope ratio analysis*, *Journal of Cultural Heritage* 8, s. 284–288.
- Berger D., 2014, *Composition and decoration of the so-called Zinnfigurenstreifen found in Magdeburg, Saxony-Anhalt, Germany*, *Restaurierung und Archäologie*, t. 7, s. 65–80.
- Blick S., 2001, *Comparing pilgrim souvenirs and Trinity Chapel windows at Canterbury Cathedral an exploration of context, copying, and the recovery of lost stained glass*, *Mirator Syyskuu* (September 2001), s. 1–27.
- Cowgill J., Neergaard de M., Griffiths N., 1987, *Knives and scabbards*, *Medieval finds from excavations in London 1*, London.
- Egan G., Pritchard F., 2008, *Dress accessories c. 1150–c. 1450*, *Medieval finds from excavation in London 3*, Woodbridge.
- Horníčková, K., 2009, *In heaven and on earth: church treasure in Late Medieval Bohemia*, an unpublished PhD dissertation, Department of Medieval Studies, Central European University, Budapest.
- Kaźmierczyk J., 1970, *Wrocław lewobrzeżny we wczesnym średniowieczu*, cz. 2, Wrocław.
- Miazga B., 2014, *Tin and tinned dress accessories from medieval Wrocław (SW Poland). X-ray fluorescence investigations*, *Estonian Journal of Archaeology*, t. 18 (issue 1), s. 57–79.
- Miazga B., 2017, *Zabytek archeologiczny jako źródło informacji o przeszłości. Badania specjalistyczne śladów produkcji, użytkowania i depozycji artefaktów*, Wrocław.
- Naum M., 2015, *Material culture and diasporic experiences: a case of medieval Hanse merchants in the Baltic*, *Archeological Papers of the American Anthropological Association*, t. 26, s. 72–86.

- Ottaway P., Rogers N., 2002, *Craft, industry and everyday life: finds from medieval York*, The archaeology of York. The Small Finds, t. 17/15, York.
- Paner H., 2013, *Średniowieczne znaki pielgrzymie z Einsiedeln w zbiorach Muzeum Archeologicznego w Gdańsku*, *Archeologia Historica Polona*, t. 21, s. 171–185.
- Rytm rozwoju miasta*, 2018, *Rytm rozwoju miasta na kulturowym pograniczu. Studium strefy placu Nowy Targ we Wrocławiu*, red. J. Piekalski, K. Wachowski, *Wratislavia Antiqua* 23, Wrocław.
- Sawicki J., 2014, *Średniowieczne świeckie odznaki w Polsce na tle europejskim*, *Wratislavia Antiqua* 20, Wrocław.
- Sawicki J., Wachowski K., 2018, *Aksesoria pielgrzymie i dewocjonalia*, [w:] *Rytm rozwoju miasta*, s. 719–746, aneks X.1–X.2.
- Szajt J., Wachowski K., 2013, *Problem sakralizacji wina i chleba w późnym średniowieczu i w czasach nowożytnych*, *Archeologia Polski*, t. 58, z. 1–2, s. 199–224.
- Wachowski K., 2018, *Pierścionki*, [w:] *Rytm rozwoju miasta*, s. 975–980, aneks XIV.1.
- Wilthew P., 1984, *Analysis of medieval pewter objects from the museum of London*, *Ancient Monuments Laboratory Report*, nr 4180 (services.english-heritage.org.uk/.../4180.pdf; dostęp 25.02.2016).
- Wojciechowska I., 2019, *Średniowieczne plakietki pielgrzymie i świeckie z badań w Stargardzie*, *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, R. 67, nr 2, s. 139–149.

MEDIEVAL SILVERY-COLOURED PRODUCTS FROM NOWY TARG SQUARE IN WROCLAW. EUTECTIC ALLOY OF TIN AND LEAD

Keywords: Middle Ages, metal artefacts, silvery colour, Wrocław, ED-XRF, SEM/EDS.

Summary

Frequent archaeological finds are metal artefacts of silvery surface colour, made of raw materials other than silver. Most often, a significant proportion of non-ferrous metals is responsible for this colour. In the Middle Ages tin, lead and their alloys were a popular substitute for silver, amongst which the eutectic alloy is noteworthy. This material is characterised by a tin content of 62% (with a 38% lead content) and the lowest possible melting point amongst tin alloys, which is 183°C. This is a very significant reduction in the temperature necessary for casting many jewellery or religious items. When making items from pure tin or lead, the melting point of the metal is increased by 49°C or 144°C, respectively. For this reason, the use of eutectic alloy by medieval craftsmen was very popular not only in Western Europe, but also in Silesia. Wrocław finds from Nowy Targ Square are excellent research material for studying this phenomenon, which was carried out using non-destructive archaeometric methods (ED-XRF, SEM/EDS), while maintaining the standards due to the study of artefacts of high historical value.