

Miejsca pozyskiwania aurypigmentu i realgaru w Europie, Afryce i na Bliskim Wschodzie od starożytności do początku XVII wieku

DOMINIKA TARSIŃSKA-PETRUK

Muzeum Narodowe w Krakowie

e-mail: dpetruk@mnk.pl

ORCID: 0000-0001-5722-1638

Keywords: arsenic pigments, arsenic sulfides, orpiment, realgar, orpiment deposits, realgar deposits, orpiment mines, realgar mines

Słowa kluczowe: pigmenty arsenowe, siarczki arsenu, aurypigment, realgar, złoża aurypigmentu, złoża realgaru, kopalnie aurypigmentu, kopalnie realgaru

Abstract

Orpiment and Realgar Sourcing Locations in Europe, Africa and the Middle East from Antiquity until the Early 17th Century

Orpiment (As_2S_3) and realgar (As_4S_4) – yellow and red arsenic sulphide – belong among a group of the oldest pigments favoured by artists throughout the ages, from antiquity until the 19th century. Both were highly valued in Egypt, in the Middle and Far East and in Europe, their European popularity peaking between the 12th and 17th centuries. Pigments were either obtained by grinding natural minerals (orpiment and realgar) and in chemical reactions – calcination and/or sublimation of natural orpiment and of arsenolite with sulphur and/or natural orpiment, and sublimation of sulphur with arsenic trioxide. The frequency of orpiment and realgar use equalled that of cinnabar, malachite or azurite. They were applied individually, or blended with multiple organic and mineral colour substances. The natural occurrence of either compound is rare. Orpiment and realgar mainly mineralise in the vicinity of hot springs and fumaroles (active volcanoes).



This paper in an attempt at a tentative systematisation of knowledge regarding historical sourcing sites for both minerals. It discusses locations of their extraction as listed in historical treatises from ancient times until the 17th cent., while verifying – to the extent allowed by current geological and archeological studies – the chronology of mining activity, starting with Egypt (Arabian Desert deposits) and the Middle East (deposits in the Iranian Plateau), through to the Anatolian peninsula and Europe (deposits in Allchar, North Macedonia; and Tajov, Slovakia). Comparing locations described in historical writings with selected contemporary sites referenced on mineralogical websites may prove extraordinarily helpful when researching the authenticity and provenance of artworks dated to various historical periods.

Abstrakt

Aurypigment (As_2S_3) i realgar (As_4S_4) – żółty i czerwony siarczek arsenu – należą do najstarszej grupy pigmentów, które były stosowane przez malarzy od starożytności do XIX wieku. Ceniono je w Egipcie, na Bliskim i Dalekim Wschodzie oraz w Europie, gdzie największą popularność zyskały pomiędzy XII a XVII stuleciem. Pigmenty otrzymywano przez ucieranie naturalnych minerałów (aurypigmentu i realgaru) lub w wyniku reakcji chemicznych – prażenia i/lub sublimacji naturalnego aurypigmentu, arsenolitu z siarką i/lub naturalnym aurypigmentem oraz sublimacji siarki z trójtlenkiem arsenu. Aurypigmentu i realgaru używano na równi z cynobrem, malachitem, azurytem. Nakładano je pojedynczo lub łączono z organicznymi i mineralnymi substancjami barwnymi. W przyrodzie obydwie związki występują rzadko. Aurypigment i realgar mineralizują głównie w pobliżu gorących źródeł i fumaroli (czynnych wulkanów).

W niniejszym artykule podjęto próbę wstępnego usystematyzowania wiedzy na temat historycznych źródeł pozyskiwania obu minerałów. Omówiono miejsca ich wydobywania wymieniane w traktatach historycznych od starożytności do XVII wieku, przeprowadzono weryfikację – na ile to było możliwe, na podstawie aktualnych badań geologicznych i archeologicznych – aktywności kopalń w ujęciu chronologicznym: od Egiptu (złóża na Pustyni Arabskiej), przez Bliski Wschód (złóża na Wyżynie Irańskiej), półwysep Azji Mniejszej po Europę (złóża w Allcharze w Republice Macedonii Północnej i Tajovie na Słowacji). Porównanie miejsc wydobywania znanych z tekstów historycznych z wybranymi współczesnymi, prezentowanymi na portalach mineralogicznych, może okazać się pomocne w badaniach autentyczności i proveniencji dzieł sztuki z różnych okresów historycznych.

W przyrodzie istnieje wiele substancji, które przez wieki służyły do przygotowywania pigmentów. Sporządzano je z naturalnych minerałów, ekstraktów z roślin i zwierząt lub otrzymywano w wyniku reakcji chemicznych. Najczęściej sięgano po łatwo dostępne materiały pozyskiwane z lokalnych złóż. W przypadku minerałów rzadkich lub mających unikatowy skład

pierwiastkowy określenie miejsc ich występowania i ustalenie okresu aktywności kopalń może okazać się pomocne w badaniach proveniencyjnych lub służyć do potwierdzenia autentyczności dzieł sztuki. W tym kontekście naturalny aury pigment (As_2S_3) i realgar (As_4S_4) – kopaliny, z których od tysiącleci wytwarzano pigmenty – wydają się szczególnie interesujące. Żółte i czerwone siarczki arsenu (il. 1–3) są bowiem, poza arsenopirytem, najczęściej występującymi minerałami niskotemperaturowymi złóż hydrotermalnych i magmowych¹. Do ich mineralizacji dochodzi rzadko, najczęściej w pobliżu gorących źródeł i fumaroli (ekshalacji wulkanicznych)² lub sporadycznie w czasie pożarów w kopalniach siarki i arsenu, gdzie pod wpływem wysokich temperatur obie substancje sublimują³. Aury pigment bywa produktem rozpadu realgaru (As_4S_4)⁴ i często współwystępuje z antymonitem (Sb_2S_3) i realgarem⁵, cynobrem, złotem rodzimym, arsenem rodzimym, stibnitem, pirytem, kalcytem, fluorytem, siarkosolami ołowiu⁶, barytem lub gipsem, a jego syntetyczne formy mają identyczny wzór chemiczny. Realgarowi towarzyszą zazwyczaj aury pigment, cynober, stibnit⁷ i antymonit (Sb_2S_3) oraz wapienie, dolomity i glinki⁸. Pojawia się także jako wtrącenia w niektórych żyłach aury pigmentu, arsenu, rud ołowiu, srebra lub złota⁹. Od starożytności oprócz obu naturalnych minerałów stosowano również ich syntetyczne formy, które w XV wieku były powszechnie dostępne w całej Europie. Otrzymywano je w wyniku prażenia i/lub sublimacji naturalnego aury pigmentu (wtedy powstawały tzw. szkła aury pigmentowe) lub arsenolitu (As_2O_3) z siarką i/lub

¹ Peggy A. O'Day, „Chemistry and Mineralogy of Arsenic,” *Elements. An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology* 2, nr 2 (2006): 77–83, DOI: 10.2113/gselements.2.2.7.

² Alessandro Aiuppa et al., „Mineral Control of Arsenic Content in Thermal Waters from Volcano-Hosted Hydrothermal Systems: Insights from Island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy),” *Chemical Geology* 229, nr 4 (2006): 313–330, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.11.00.

³ Elisabeth W. Fitzhugh, „Orpiment and Realgar,” w *Artists' Pigments: A Handbook of Their History & Characteristics*, red. Elisabeth West Fitzhugh, t. 3 (Washington: National Gallery of Art, 1997), 54.

⁴ Fitzhugh, „Orpiment,” 53.

⁵ <https://geologyscience.com/minerals/orpiment/> (dostęp 2 lutego 2022).

⁶ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

⁷ <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Realgar> (dostęp 4 lutego 2022).

⁸ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

⁹ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

naturalnym aurypigmentem (tworząc tzw. szkliste siarczki arsenu)¹⁰, a ich barwa zależała od stechiometrycznej proporcji arsenu do siarki¹¹. W XIX i XX wieku siarczki arsenu uzyskiwano zazwyczaj przez sublimację siarki i trójtlenku arsenu (As_2O_3)¹².

Aurypigment i realgar zajmowały ważne miejsce w paletach malarzy od czasów starożytnych do końca XIX wieku. Były znane w Egipcie, na Bliskim i Dalekim Wschodzie oraz w Europie, gdzie największą popularność zyskały pomiędzy XII a XVII stuleciem. W *Le livre des mestiers* – franko-flamandzkich rozmówkach spisanych w Brugii w połowie XIV wieku – aurypigment został wymieniony pośród „rzeczy, dzięki którym można tworzyć obrazy”¹³. Z siarczków arsenu chętnie korzystali włoscy kolorysty w XV i XVI wieku, siedemnastowieczni mistrzowie holenderscy oraz francuscy i angielscy malarze, którzy do końca XIX stulecia używali zarówno naturalnych, jak i syntetycznych form obu pigmentów. Najczęściej stosowano je jako żółte i czerwone substancje barwiące, po które sięgano równie często, jak po cynober, malachit i azuryt, a także łączono z różnymi pigmentami organicznymi i mineralnymi (m.in. indygo, czernią kostną lub roślinną, bielą ołowiową, minią, cynobrem, azurytem). Aurypigmentu i realgaru używano w ciepłej paletach barw, natomiast samego aurypigmentu do uzyskania barw chłodnych.

¹⁰ Günter Grundmann i Mark Richter, „Current Research on Artificial Arsenic Sulphide Pigments in Artworks: A Short Review,” *Chimia, International Journal for Chemistry* 62, nr 11 (2008): 903–907, DOI: 10.2533/chimia.2008.903; Günter Grundmann i Caroline Rotter, „Artificial Orpiment: Microscopic, Diffractometric and Chemical Characteristics of Synthesis Products in Comparison to Natural Orpiment,” w *Auripigment / Orpiment. Studien zu dem Mineral und den künstlichen Produkten / Orpiment. Studies on the Mineral and the Artificial Products. Materialien aus dem Institut für Baugeschichte, Kunstgeschichte, Restaurierung mit Architekturmuseum*, red. Caroline Rötter et al. (München: Technische Universität München, 2007), 105–136.

¹¹ Marc Vermeulen et al., „Study of Dry- and Wet-Process Amorphous Arsenic Sulfides: Synthesis, Raman Reference Spectra, and Identification in Historical Art Materials,” *Journal of Raman Spectroscopy* 50, nr 3 (2019): 396–406, DOI: 10.1002/jrs.5534; Marc Vermeulen et al., „Identification by Raman Spectroscopy of Pararealgar as a Starting Material in the Synthesis of Amorphous Arsenic Sulfide Pigments,” *Dyes and Pigments* 149 (2018): 290–297, DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.10.009.

¹² Fitzhugh, „Orpiment;” Koen Janssens, David Strivay, i Jana Sanyova, „Long-Term Role and Fate of Metal-Sulfides in Painted Works of Art,” „S2-ART,” raport końcowy projektu SD/RI/04A (Brüssel: Belspo, 2017).

¹³ Henri Victor Michelant, *Le livre des mestiers, dialogues français-flamands composés au XIV^e siècle par un maître d'école de la ville de Brodes* (Paris: Librairie Tross, 1875), <https://gallica.bnf.fr/view/3if/ga/ark:/12148/bpt6k3410703g/f30> (dostęp 15 kwietnia 2023): „Encore acaterai-je ofes dont on fait peintures: Afur es ver-de-Grace, Sinopre et Brefil, Blanc d'Efpaingne, Vernis et orpiment”.

Obydwa pigmenty mieszano z czerwieniami, ochrami, sienami i czerniami, a aury pigment głównie z błękitami – indygiem lub urzetem – dzięki czemu otrzymywano głęboką zieloną barwę. Z indygiem lub urzetem stosowano wy-miennie azuryt, ultramarynę lub inne pigmenty miedziowe¹⁴. Aplikowano je w formie jednoskładnikowych, wielowarstwowych laserunków lub mieszanin pigmentów. Farbą otrzymaną z aury pigmentu imitowano powierzchnie złoco-ne – malowano brokaty, draperie, tła oraz wykonywano chryzografię.

Obydwa pigmenty były dostępne na wielu kontynentach, ale zachowa-ne dzieła sztuki mogą sugerować, że stosowano je na wybranych obszarach w określonym czasie. Informacje na temat miejsc wydobywania obu minerałów zawarte w historycznych tekstach są nieprecyzyjne, a starożytni autorzy czę-sto podają tę samą ich lokalizację, ale pod nazwą stosowaną w danej epoce. W *Artists' Pigments: A Handbook of Their History & Characteristics* (rozdział *Orpiment and Realgar*)¹⁵ miejsca te są ogólnie określane jako tereny Węgier, Rumunii, Niemiec, Austrii, Jugosławii, Grecji, Szwajcarii, Francji, Włoch, Tur-cji, Gruzji, Iranu, Peru, Chin (prowincji Kansu, Hunan¹⁶ i Yunnan¹⁷), Japonii, zachodnich Stanów Zjednoczonych, Iraku¹⁸, Birmy (Myanmara) i Himalajów. W taki sam sposób są rozpoznawane źródła pozyskiwania realgaru: „Rumu-nia, Czechosłowacja oraz Jugosławia, Grecja, Niemcy, Szwajcaria, Włochy, Korsyka, Japonia i zachód Stanów Zjednoczonych” oraz: „Chiny z prowincją Hunan, skąd pochodzi największy na świecie kryształ realgaru¹⁹, Irak²⁰, Kaukaz, Iran (Nishapur w Iranie, według Al-Bīrūnīego)²¹ i Afganistan²² oraz Anatolia, Persja i Ukraina”²³. Jako podstawa tych ustaleń są przytaczane, cy-towane nader skrótowo, historyczne teksty (na przykład: „Pliniusz informo-

¹⁴ Fitzhugh, „Orpiment,” 72; Günter Grundmann et al., „The Rediscovery of Sublimed Arsenic Sulphide Pigments Inpainting and Polychromy: Applications of Raman Microspectroscopy,” w *The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary Conference Postprints*, red. Marika Spring, t. 2 (London: Archetype Publications, 2012), 269–276; w tym połączeniu mógł zostać użyty również sztuczny alakanit, interpretacja ta nie jest jednoznaczna z powodu nakładania się linii alakanitu i realgaru na siebie.

¹⁵ Fitzhugh, „Orpiment,” 47–80.

¹⁶ Edward H. Schafer, „Orpiment and Realgar in Chinese Technology and Tradition,” *Journal of the American Oriental Society* 75, nr 2 (1955): 74, DOI: 10.2307/595009.

¹⁷ Fitzhugh, „Orpiment,” 49.

¹⁸ Fitzhugh, „Orpiment,” 49.

¹⁹ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²⁰ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²¹ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²² Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²³ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

wał o istnieniu realgaru na wyspie Morza Czerwonego”²⁴) oraz zawarte w nich wiadomości (na przykład informacje z XI wieku przekazane przez arabskiego uczonego Al-Bīrūnīego, że aury pigment pozyskiwano z Pontu w Turcji, z Armenii i z Iraku)²⁵. W innej publikacji jako miejsca wydobywania egipskiego realgaru są wskazywane Kurdystan, Garamis (Iran), Syria i Anatolia²⁶ (il. 4).

Weryfikacja miejsc wydobywania aury pigmentu i realgaru w poszczególnych okresach historycznych jest zadaniem niezwykle trudnym, głównie z uwagi na znikomy potencjał ekonomiczny obu minerałów. W przeciwieństwie do złota, srebra, miedzi lub drogich kamieni, najczęściej opisywanych w literaturze z zakresu mineralogii i kopalnictwa, siarczki arsenu pojawiają się w niej niezwykle rzadko, na ogół w kontekście wydobywania związków siarki. Wielu informacji dostarcza jednak analiza miejsc i ich historycznych nazw połączona z wynikami współczesnych eksploracji geologicznych podejmowanych przez nielicznych geologów, takich jak Ruth Siddall, która specjalizuje się w badaniu pigmentów mineralnych. W jej ocenie Wyspa Świętego Jana na Morzu Czerwonym²⁷ wskazywana przez Herodota jako miejsce pozyskiwania egipskiego aury pigmentu wydaje się wątpliwa ze względu na tworzącą ją perydotyty²⁸, wykluczające mineralizację siarczków arsenu²⁹. Za bardziej prawdopodobny obszar uważa ona Pustynię Arabską (Wschodnią), na której występują mineralizacje aury pigmentu ze złotem w żyłach³⁰.

²⁴ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²⁵ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

²⁶ *Ancient Egyptian Materials and Technology*, red. Paul T. Nicholson i Ian Shaw (Cambridge: Cambridge University Press, 2000), 115.

²⁷ Inne nazwy tej wyspy: Zabargad, Topazios, obecnie – Dżazirat Zabardżad.

²⁸ Według Magdaleny Dumańskiej-Słowik i Wiesława Heflika, „Skały ultrazasadowe i zasadowe z otoczenia mariupolitów występujących w alkalicznym Masywie Oktiabrskim (SE Ukraina) – badania wstępne,” *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32, nr 2 (2016): 63–78, DOI 10.1515/gospo-2016-0015, perydotyt to skała ultrazasadowa o grubokrystalicznej strukturze i beładnej teksturze, której głównym składnikiem jest oliwin. Inne minerały, takie jak piroksen, plagioklaz, serpentyn, talk, chloryt i minerały rudne, odnotowuje się w mniejszych ilościach.

²⁹ Ruth Siddall, „Mineral Pigments in Archaeology: Their Analysis and the Range of Available Materials, Minerals,” *Minerals* 8 (2018): 201, przyp. 197, por. także <https://wildpigmentproject.org/safety-guidelines>.

³⁰ Miğraç Akçay et al., „Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Gold-Bearing Stibnite and Cinnabar Deposits in the Emirli and Halıköy areas (Ödemiş, İzmir, West Turkey),” *Ore Geology Reviews* 29, nr 1 (2006): 19–51, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2004.12.006; Hooshang H. Asadi et al., „Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Zarshuran Carlin-like Gold Deposit, Northwest Iran,” *Mineralium Deposita* 35 (2000): 656–671, DOI: 10.1007/s001260050269.

Bliskowschodnie źródła aury pigmentu i realgaru

Za najstarsze źródła aury pigmentu i realgaru w rejonie basenu Morza Śródziemnego uważa się kopalnie na terenach starożytnego Egiptu i Mezopotamii. Według Elisabeth West Fitzhugh egipski aury pigment miał pochodzić z tamtejszych rud złota i srebra, z rudy miedzi na Synaju oraz ze złóż galeny na Pustyni Arabskiej³¹. Ziemie nad Eufratem i Tygrysem, znacznie częściej wymieniane w literaturze, miały obfitować w lepszej jakości minerały niż te, które pochodziły z europejskich kopalni w Allcharze (Republika Macedonii Północnej) i Tajovie (Bańska Bystrzyca, Słowacja). W X wieku perski rejon Takht-e Soleymān z miastem Sheez (starożytne miasto w pobliżu Takab i Takht-e Soleymān) arabski podróżnik i poeta Abū Dulaf opisywał jako górskie obszary pełne złota, rtęci, arsenu, ołowiu, srebra i ametystu³². Ten sam rejon Takht-e Soleymān, górę i wulkan Demawend³³ oraz Karmanię³⁴ (południową część współczesnego Iranu)³⁵ wymienił w połowie XX wieku Edward H. Schafer³⁶, kierując się zapewne informacjami podanymi przez Roberta J. Forbesa³⁷, i wskazał go jako przypuszczalne źródła importu aury pigmentu do Europy³⁸ (il. 5).

Istnienie historycznych miejsc wydobywania aury pigmentu i realgaru na Wyżynie Irańskiej potwierdzają współczesne badania geologiczne. Opierając się na zachowanych tekstach sumeryjskich, pochodzących sprzed około trzech tysięcy lat przed naszą erą, autorzy *Ancient Gold-Mercury Mining in the Takht-e Soleymān Area, Northwest Iran* ustalili, że złoto, srebro i cynę wydobywano już w tamtej epoce w rejonie Takht-e Soleymān, w miastach

³¹ Fitzhugh, „Orpiment,” 54.

³² Momenzadeh Morteza et al., „Ancient Gold-Mercury Mining in the Takht-e Soleyman Area, Northwest Iran,” *Metalla* 22 (2016): 149.

³³ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 73–89.

³⁴ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 114.

³⁵ Nazwa regionu była zapisywana przez autorów greckich, począwszy od okresu Seleucydów, jako Karmanía, co odpowiada staroperskiemu etnonimowi *Krmāniya pochodzącemu od nazwy jego starożytnej stolicy Karmany, zob. <https://iranicaonline.org/articles/kerman-historical-geography> (dostęp 17 września 2024).

³⁶ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 73.

³⁷ Robert James Forbes, *Metallurgy in Antiquity. A Notebook for Archeologist and Technologist* (Leiden: Brill, 1950), 267–269.

³⁸ Wendy R. Childs, „Painters’ Materials and the Northern International Trade Routes of Late Medieval Europe,” w *Trade in Artists’ Materials. Market and Commerce in Europe to 1700*, red. Jo Kirby, Susie Nash, i Joanna Cannon (London: Archetype Publications, 2010), 34.

Zarshashum, Zarshu i Zarshur³⁹. Z kolei w wyniku badań archeologicznych i geologicznych udokumentowano, że w miastach Zarshuran, Agh-Darreh i Shakh-Shakh (wokół Takab)⁴⁰ od czasów starożytnych działały kopalnie złota, rtęci i arsenu, a w dwóch z nich (Zarshuran i Agh-Darreh) także kopalnie ołowiu, cynku i srebra⁴¹. Do mineralizacji złota i aury pigmentu w złożu Zarshuran doszło, jak piszą badacze, w prekambryjskich wapieniach i czarnych łupkach. W utworach tych aury pigment występuje w formie gniazd/skupień o barwie żółtopomarańczowej, które charakteryzują się wysokim stosunkiem aury pigmentu do minerałów płonnych⁴².

Złóża aury pigmentu i realgaru w Azji Mniejszej

Poza starożytną Mezopotamią opisywanym w literaturze terenem pozyskiwania aury pigmentu i realgaru była Azja Mniejsza. We współczesnych opracowaniach zbiorowych poświęconych tej tematyce, powstałych głównie na podstawie greckich i rzymskich tekstów źródłowych, są podawane zazwyczaj te same, powtarzające się lokalizacje. Forbes pisze o wydobywaniu aury pigmentu i realgaru na terenie Pontu (zapewne za Witruwiuszem⁴³) oraz u północnych wybrzeży Morza Czarnego, w okolicy ujścia Południowego Bugu (obecnie Ukraina)⁴⁴, chociaż Witruwiusz uważał je za ziemie obfitujące głównie w złoża minii⁴⁵. Obok Pontu siarczki arsenu wydobywano także w Myzji (Hellespont), wzdłuż granicy Magnezji i Efezu⁴⁶, w Kapadocji, w dawnym Kurdyście (w granicach dzisiejszej Turcji, Syrii, Iranu, Iraku i Armenii) oraz na obszarach należących obecnie do Syrii i zachodniej Gruzji⁴⁷ (il. 6).

Informacje o aury pigmentu i realgarze można znaleźć u Teofrasta z Eresos (371–288 p.n.e.), w księdze *O kamieniach*⁴⁸. Pigmenty te zostały w niej wymienione z powodu barw zbliżonych do żółtych i czerwonych ziem, szcze-

³⁹ Morteza et al., „Ancient Gold-Mercury,” 148, 149, 151.

⁴⁰ Morteza et al., „Ancient Gold-Mercury,” 165.

⁴¹ Morteza et al., „Ancient Gold-Mercury,” 151.

⁴² Morteza et al., „Ancient Gold-Mercury,” 152.

⁴³ Vitruvius, *The Ten Books on Architecture*, tłum. Joseph Gwilt i Morris Hicky Morgan (Cambridge: Harvard University Press / London: Humphrey Milford / Oxford: Oxford University Press, 1914), ks. 7.7.

⁴⁴ Forbes, *Metallurgy in Antiquity*, 267.

⁴⁵ Vitruvius, *The Ten Books*, ks. 7.7.

⁴⁶ *Ancient Egyptian Materials*, 114.

⁴⁷ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 73–89.

⁴⁸ Pierwszy druk dzieła w Wenecji w 1497 r. Theophrastus, *On Stones* (Ohio: Columbus, 1956).

gólnie żółtej ochry, nazywanej czasem aury pigmentem. Według Teofrasta ochry pozyskiwano w kopalniach srebra, złota i miedzi, natomiast aury pigment i realgar jedynie przy złożach miedziowych⁴⁹. Charakteryzując formy skupienia minerałów Teofrast przypisuje formę ziemistą ochrom, piaszczystą chryzokoli i *kyanos* (azurytowi), a proszkową aury pigmentowi i realgarowi⁵⁰.

Witruwiusz, rzymski architekt żyjący w I wieku p.n.e., aury pigment i realgar wymienia w dziele *O architekturze ksiąg dziesięć* (po raz pierwszy wydany drukiem w Rzymie w 1496 roku) jako substancje służące do przygotowywania pigmentów. W VII księdze (rozdz. 7) *O naturalnych kolorach* opisuje grecki ἀρσενικόν (aury pigment) jako naturalny minerał wydobywany w Poncie⁵¹ oraz sandarak (realgar), który był pozyskiwany w wielu miejscach, niemniej w jego ocenie najlepszy znajdował się w Poncie niedaleko rzeki Hypanis (Południowy Bug⁵²). Sandarakiem nazywa też, co może być mylące, odkrytą przypadkiem minię (prażoną biel ołowiową), którą uważa za „bardziej użyteczną” od naturalnego sandaraku (realgaru) wydobywanego w kopalniach⁵³.

Na inne miejsca pozyskiwania aury pigmentu i realgaru wskazuje grecki historyk, podróżnik i geograf Strabon (64 p.n.e.–24 n.e.). W IX księdze (rozdz. 14.9) *Geografii* pisze o kopalniach złota w Kambali, położonej w rejonie Hyspiratis (północna część Armenii pomiędzy rzekami Kur i Phasis)⁵⁴, oraz innych kopalniach, w których wydobywano czerwony *sandyks* (realgar)⁵⁵. W księdze XIII (rozdz. 3.41) wymienia kopalnie sandaraku w Pompejopolis na północy w Paflagonii⁵⁶, natomiast w księdze XV (rozdz. 2.15) wspomnianą wyżej Karmanię uznaje za miejsce wydobywania srebra, miedzi i minii dodając, że w jednej z dwóch tamtejszych gór znajdowały się złoża arsenu i soli⁵⁷.

⁴⁹ Theophrastus, *On Stones*, 55–56, wers 50–51.

⁵⁰ Theophrastus, *On Stones*, 53, wers 40.

⁵¹ Vitruvius, *The Ten Books*, ks. 7.7.

⁵² Vitruvius, *The Ten Books*, ks. 7.7.

⁵³ Vitruvius, *The Ten Books*, ks. 7.12.2.

⁵⁴ *The Penny Cyclopaedia of the Society for the Diffusion of Useful Knowledge: Andocides – Athanagilde*, t. 2 (London: Charles Knight, 1834): 360.

⁵⁵ *The Geography of Strabo: Literally Translated, With Notes, the First Six Books by H. C. Hamilton, the Remainder by W. Falconer*, t. 2, (Classic Reprint) Paperback – June 30 (2012), <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus:text:1999.01.0198:book=11:chapter=14&highlight=arsenic#note18> (dostęp 15 września 2024).

⁵⁶ *The Geography of Strabo*.

⁵⁷ *The Geography of Strabo*.

Minerałami interesował się także Pedanios Dioskurides, grecki lekarz, farmakolog i botanik żyjący w I wieku. W dziele *De Materia Medica*⁵⁸, w którym analizuje między innymi zapachy, rośliny, żywe stworzenia, trucizny, metaliczne kamienie, współwystępujące ze sobą minerały arsenowe wymienia jako pozyskiwane w dwóch formach skupienia – *arsenikon* i *sandarache*⁵⁹. Za najlepszej jakości *arsenikon* uznaje kruchy, naturalny aurypigment w kolorze złota wydobywany w Myzji na wschód od Hellespontu, który budową przypominał warstwy leżących na sobie rybich łusek. Aurypigment pozyskiwany w Poncie i stosowany po uprażeniu do celów kosmetycznych i medycznych miał przyjmować postać bryłek podobnych do czerwonego realgaru. Najlepszą odmianą *sandarache* był natomiast kruchy minerał o cynobrowym kolorze i wyraźnym zapachu siarki, który łatwo ulegał rozdrobnieniu. Prawdopodobnie go podobnie jak aurypigment⁶⁰. Dioskurides zwraca uwagę, by określenia *sanadarca* (realgar) nie mylić z taką samą nazwą gumy z drzew z rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae*)⁶¹.

Aurypigment i realgar wzbudziły zainteresowanie także Pliniusza Starszego (23–79 n.e.), wybitnego rzymskiego uczonego i pisarza zajmującego się złożami rud metali, minerałów i kamieni szlachetnych. W jego *Historii naturalnej*, składającej się z trzydziestu siedmiu ksiąg i wydanej po raz pierwszy w 1469 roku w Wenecji, informacje na temat obu minerałów pojawiają się jedynie w ostatnich czterech księgach⁶². W księdze 33 (rozdz. 22) aurypigment jest opisany jako kruchy minerał w kolorze złota, który przypomina kamień lustrzany. Zbierano go z powierzchni ziemi w Syrii i był stosowany przez malarzy⁶³. W księdze 35 (rozdz. 22) Pliniusz opisuje (za Jubą?)⁶⁴ produkcję sandaraku i ochry na Topazusie (wyspa na Morzu Czerwonym), podkreślając, że żadnego z tych minerałów nie sprowadzano „do nas” (co być może odnosi się do Rzymu). Pliniusz wymienia dwa odcienie sandaraku (jasny i masykot) oraz mieszaninę jasnego minerału z minią, co może oznaczać realgar

⁵⁸ Pedanius Dioscorides, *De Materia Medica: Being an Herbal with Many Other Medicinal Materials Written in Greek in the First Century of the Common Era*, A New Indexed Version in Modern English by Tess A. Osbaldestone and Robert P. A. Wood (Johannesburg: Ibidis Press, 2000).

⁵⁹ Dioscorides, *De Materia Medica*, 805.

⁶⁰ Dioscorides, *De Materia Medica*, 805.

⁶¹ Dioscorides, *De Materia Medica*, 805.

⁶² Dioscorides, *De Materia Medica*, 805.

⁶³ Pliny the Elder, *The Natural History*, red. John Bostock, M.D., i F.R.S. H.T. Riley, Esq. (London: Taylor and Francis, 1855), ks. 35.22.

⁶⁴ Pliny the Elder, *The Natural History*, ks 35.22.

lub czerwony siarczek arsenu i minię⁶⁵. Podawane w wielu publikacjach za Pliniuszem położenie złóż aury pigmentu i realgaru on sam wskazuje jako miejsca pozyskiwania siarki. W księdze 35 (rozdz. 50) pisze o siarce oczyszczanej ogniem i wydobywanej na wulkanicznych Wyspach Eolskich (Wyspy Liparyjskie na północ od Sycylii), na wzgórzach Neapolu i Kampanii pomiędzy Puzzuolą a Neapolem znanych jako Leukagi⁶⁶. W księdze 34 (rozdz. 55) wymienia sandarak o charakterystycznym, ostrym zapachu, zapewne wskazującym na realgar: „Znajduje się on zarówno w kopalniach złota, jak i srebra. Im czerwieńszy, tym czystszy i bardziej kruchy, tym silniejszy jego zapach, tym lepsza jego jakość”⁶⁷. Nie podaje jednak miejsca jego pozyskiwania.

Spośród zachowanych źródeł historycznych najpełniejsza jest charakterystyka aury pigmentu i realgaru sporządzona przez Georgiusa Agrykolę (ur. 1494 r. w Glauchau w Saksonii – zm. 1555 r. w Chemnitz), nazywanego ojcem mineralogii. Jego *De Natura Fossilium*, datowana na 1546 rok, będąca pierwszą po *Historii naturalnej* Pliniusza Starszego naukową próbą skategoryzowania minerałów, skał i osadów, oraz *De Re Metallica* – stanowią najwcześniejsze, kompleksowe opracowania z zakresu mineralogii, górnictwa i geologii⁶⁸. W *De Natura Fossilium* (III ks. mineralogiczna) Agrykola wymienia aury pigment (aury pigmentum, gr. ὀρσενικόν) razem z realgarem (sandarak)⁶⁹. Ocenia ich jakość i wymienia możliwe zastosowania, wskazując, że aury pigment i żółty muskowitz są minerałami imitującymi złoto⁷⁰. Za najbardziej wartościową odmianę aury pigmentu uznaje czysty, naturalny aury pigment o złotej barwie i łuskowatej strukturze, o którym Dioskurides pisał, że był wydobywany w Myzji⁷¹. Drugim, nieco gorszym gatunkiem był jego zdaniem żółty aury pigment w formie proszku, wspominany przez Teofrasta⁷², a trzecim

⁶⁵ Pliny the Elder, *The Natural History*, ks. 34.55.

⁶⁶ Pliny the Elder, *The Natural History*, ks. 35.50.

⁶⁷ Pliny the Elder, *The Natural History*, ks. 34.55.

⁶⁸ Georgius Agricola, *De Natura Fossilium*. (*Textbook of Mineralogy*), przekł. pierwszej edycji z 1546 Mark Chance Bandy i Jean A. Bandy dla Mineralogical Society of America (New York: Geological Society of America, Special paper 63, 1955), <https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/books/book/704/De-Natura-Fossilium-Textbook-of-Mineralogy> (dostęp 25 marca 2020).

⁶⁹ Agricola, *De Natura Fossilium*, 57–58.

⁷⁰ Agricola, *De Natura Fossilium*, 6.

⁷¹ Agricola, *De Natura Fossilium*, 57.

⁷² Theophrastus, *On Stones*, 53, 56. Autorzy komentarzy do tego wydania dzieła wyjaśniają, że antyczni pisarze prawie zawsze wymieniali wspólnie aury pigment i realgar, ponieważ przeważnie pozyskiwano je razem. Dioskurides i Pliniusz opisali je w następujących po sobie rozdziałach, przy czym dla Pliniusza istotne były łączone formy obu minerałów, a dla Dioskuridesa kopalnie, w których nie występowały one wspólnie. Autorzy komentarzy piszą

minerał o kolorze zbliżonym do realgaru, pozyskiwany w formie grudek, który według Dioskuridesa był wydobywany w Poncie i Kapadocji⁷³. Opisywany przez Teofrasta proszkowy aury pigment różnił się zatem od najlepszego aury pigmentu dostępnego w Anatolii, według Agrykoli cechującego się opalizującą powierzchnią i płytkowym przełomem. W *De Natura Fossilium* Agrykola charakteryzuje także doskonałej jakości syntetyczny aury pigment występujący w dwóch gatunkach, który sporządzano w Karmanii. Pierwszy z nich był biały i miał bladożółte lub czerwone użylenia, natomiast drugi był żółty ze zróżnicowanymi użyleniami przechodzącymi od czerni do bladej czerwieni. Otrzymywano je w procesie sublimacji z łupków naturalnego aury pigmentu i soli kamiennej⁷⁴. Minerale po zmieleniu umieszczano w dwóch szerokich i płytkich naczyniach ceramicznych, które ustawiano w stos i przykrywano ołowiem. Szczelinę pomiędzy nimi zaklejano gliną, po czym całość ogrzewano do momentu, gdy minerał przywarł do górnego naczynia. Proces ogrzewania powtarzano dwu-, a nawet trzykrotnie, do uzyskania białego tlenku arsenu. Żółta odmiana aury pigmentu nie wymagała tak wielkiego nakładu pracy. Aury pigment wydzieliał mniej intensywny zapach siarki niż ciemnoczerwony, cynobrowy lub pomarańczowy realgar. Agrykola, podobnie jak Witruwiusz, wskazuje tereny wzdłuż granicy między Efezem a Magnezją jako miejsce wydobycia realgaru⁷⁵, wspominając jednocześnie, że najlepszej jakości minerał pozyskuje się z Pontu. W czystej postaci (bez zanieczyszczeń) realgar miał głęboki czerwony kolor, intensywny zapach siarki i łatwo kruszył się w palcach. Jego syntetyczną formę można było uzyskać w wyniku pięciogodzinnego podgrzewania na ogniu rozkruszonego aury pigmentu umieszczonego w glinianym naczyniu bez dostępu powietrza⁷⁶. W taki sposób przygotowany realgar był tej samej barwy co naturalny. Agrykola sytuuje złoża realgaru i aury pigmentu w tych samych miejscach co Dioskurides, wymieniając Myzję, Hellespont i Pont po obu stronach Morza Czarnego. Wspomina również, że do

również, że starożytni wymieniali złoża w Azji Mniejszej lub znajdujące się na wschód od niej: Strabon kopalnie realgaru w Pompeiopolis w Paphlagonii, a Witruwiusz i Dioskurides – w Poncie; Dioskurides wskazuje także na źródła aury pigmentu w Myzji i Kapadocji. Opracowania prezentujące współczesne badania geologiczne donoszą ponadto o złożach aury pigmentu i realgaru występujących w innych regionach Azji Mniejszej.

⁷³ Dioscorides, *De Materia Medica*, 805 (rozdz. 5–121).

⁷⁴ Agricola, *De Natura Fossilium*, 57.

⁷⁵ Dioscorides, *De Materia Medica*, 805 (rozdz. 5–121).

⁷⁶ Agricola, *De Natura Fossilium*, 58 (także: 6, 18, 25, 28–30, 47–48, 68–70).

celów malarskich (malowania manuskryptów) stosowano jedynie naturalny aury pigment zmieszany ze spoiwem.

Kopalnie aury pigmentu i realgaru w Europie

W piętnastowiecznej Europie aury pigment pozyskiwano w Allcharze (inne nazwy: Alsar, Alšar, Alshar)⁷⁷ i Tajovie (Bańska Bystrzyca). Allchar leży we współczesnej Republice Macedonii Północnej, około czterdziestu kilometrów od Kavadarci, we wschodniej części kompleksu wulkanicznego góry Kozjak (region Mariovo), pomiędzy zachodnimi odgałęzieniami góry Kožuf (Zelen Breg, 2165 m n.p.m.), rzekami Majdańską i Bystrzycą oraz dopływami Bystrzycy i Czernej⁷⁸. Tamtejsze kopalnie znane były już w czasach rzymskich, chociaż w źródłach pisanych pojawiają się dopiero po 1481 roku, gdy zostały wymienione w rocznych księgach podatkowych sułtana Roždenu⁷⁹. Za czasów imperium osmańskiego wydobycie aury pigmentu w pobliżu wsi Majden odnotowano w 1519 roku, na przełomie lat 1528/1529, 1554/1555 oraz 1568/1569⁸⁰.

Siarczki arsenu są obecne w złożu Allchar do dzisiaj. Aury pigment, realgar i pararealgar występują tam wspólnie ze złotem, cynobrem, arsenolitem, geytem, dolomitem, gipsem, barytem, jarosytem oraz wieloma innymi minerałami⁸¹. Najlepszej jakości aury pigment zalega na wysokości 780 i 800 m n.p.m. w miejscowości Crven Dol przy złożach lorandytu i realgaru. Mineralizuje w postaci dużych, czystych stechiometrycznie kryształów o wielkości ponad dziesięciu centymetrów, zawierających śladowe ilości potasu, chloru, chromu, manganu, żelaza i miedzi, oraz – co zdarza się znacznie częściej – w formie nieprzekraczających kilku milimetrów kryształów o matowym połysku i brązowo-żółtej barwie. Tworzy zbite masy wachlarzowatych skupień lub półkul o wadze do kilkuset kilogramów. Jasnożółty, wydłużony aury pigment o idiomorficznych kryształach i błyszczącej powierzchni występuje tam jednak rzadko. Natomiast realgar i pararealgar nie są wprawdzie wymieniane w XV wieku, ale występują na północy Crvenego Dolu i są opisywane jako ładne, duże minerały⁸².

⁷⁷ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 73–89.

⁷⁸ Blazo Boev, Gligor Jovanovski, i Petre Makreski, „Geology and Mineralogy of Allchar Sb-As-Ti-Au deposit,” *Зборник на трудови – Geologica Macedonica* 3 (2012): 2015–232.

⁷⁹ Boev, Jovanovski, i Makreski, „Geology and Mineralogy,” 215.

⁸⁰ Boev, Jovanovski, i Makreski, „Geology and Mineralogy,” 215.

⁸¹ Boev, Jovanovski, i Makreski, „Geology and Mineralogy,” 224.

⁸² Boev, Jovanovski, i Makreski, „Geology and Mineralogy,” 225.

Środkowoeuropejskie złoża aury pigmentu i realgaru, wymieniane przez dawnych i współczesnych mineralogów, zalegają na terenach należących współcześnie do Słowacji, Węgier i Rumunii. Nie ze wszystkich jednak do początku XVII wieku pozyskiwano siarczki arsenu. Najczęściej wymieniany w tym kontekście jest słowacki Tajov (okolice Bańskiej Bystrzycy). W średniowieczu wydobywano z gliniastych ziem Tajova aury pigment miękki jak „mydło kastyljskie”⁸³. Tajov był opisywany w XIX i XX wieku jako węgierskie złożo aury pigmentu w Neusohl⁸⁴. Neusohl wymieniają Francis Ennis i Federic Mohs oraz Helmut Schröcke⁸⁵. O aury pigmentie i realgarze pozyskiwanych z żelazistych gliniek Neusohl wspominają William Philips i Samuel Mitchell (1818)⁸⁶, Federick Mohs (1825)⁸⁷ i Charles Upham Shepard (1835)⁸⁸. Ostatni z nich charakteryzuje wygląd obu minerałów – w drugiej części *Treatise on Mineralogy* pisze o grudkach (rzadziej kryształach) aury pigmentu i realgaru zatopionych w niebieskiej glinie⁸⁹. Philips podaje procentową zawartość siarki i arsenu w obu minerałach: jego zdaniem aury pigment zawierał 57% siarki i 43% arsenu, a realgar 25% siarki i 75% arsenu⁹⁰. Shepard i Mohs zauważyli, że w złożu w Neusohl aury pigment zmineralizował w kruszczonośnych żyłach z galeną i blendą oraz rodzimym arsenem i realgarem⁹¹. Obecność siarczków arsenu w Tajovie potwierdzają również współcześni mineralodzy, opisujący dwa stany skupienia dla aury pigmentu i jeden dla realgaru. Aury pigment typu I jest dostępny pod postacią krótkokolumnowych kryształów o rowkowanych powierzchniach, a czasami tworzy na skałach drobne kryształy (skorupy lub

⁸³ Miklós Kázmér i Gábor Papp, „Minerals from the Carpathians in an Eighteenth-Century British Collection,” *Annales Historico-Naturales Musei Nationalis Hungarici* 91 (1999): 23.

⁸⁴ Schafer, „Orpiment and Realgar,” 73–89; Francis Ennis, *A Complete System of Modern Geography; or, the Natural and Political History of the Present State of the World. Illustrated with Maps and Engravings, etc.* (Dublin: James Charles, 1816), 923.

⁸⁵ Helmut Schröcke, „Mining and German Settlement in Slovakia, an Historical Summary,” *GeoJournal* 32, nr 2: *In Commemoration of Georgius Agricola, 1494–1555* (1994): 123.

⁸⁶ William Philips i Samuel L. Mitchell, *An Elementary Introduction to the Knowledge of Mineralogy...* (New York: Collins, 1818), 177–179.

⁸⁷ Federick Mohs, *Treatise on Mineralogy, or The Natural History of The Mineral Kingdom*, t. 3 (Edinburgh: A. Constable, 1825).

⁸⁸ Charles Upham Shepard, *Treatise on Mineralogy: Second Part, Consisting of Descriptions of the Species, and Tables Illustrative of Their Natural and Chemical Affinities*, t. 2 (New Haven: H. Howe & Company and Herrick & Noyes, 1835), 92. Autor wskazuje na minerał o procentowym składzie siarki do arsenu 38:62 według skali Klaproth i 38,14:61,86 według Laugiera, pozyskiwany w miejscowości Tajowa w pobliżu Neusohl w południowych Węgrzech.

⁸⁹ Shepard, *Treatise on Mineralogy*, 92.

⁹⁰ Philips i Mitchell, *An Elementary Introduction*, 177–179.

⁹¹ Mohs, *Treatise on Mineralogy*.

bulwiaste agregaty) o grubości około centymetra. Aurypigment typu II występuje jako miękkie, ziemiste, bardzo drobnoziarniste i nieregularne rurkowate agregaty (do dziesięciu centymetrów średnicy). Realgar mineralizuje w formie cienkich powłok/skorup na powierzchni, jego kryształy o wielkości do jednego centymetra są rzadziej spotykane⁹². W rejonie Bańskiej Bystrzycy obu siarczkom arsenu towarzyszą arsenopiryt, piryt, kalcyt, kwarc i arsenolit, cerusyt i gips⁹³.

Złoża rud arsenowych znajdują się także w Králikach i Šumiacu w dzisiejszej Słowacji. Miasta te są wzmiankowane w literaturze w związku z dobrze rozwiniętym górnictwem rtęciowym. W Králikach, które przez długi czas pozostawały w cieniu Tajova⁹⁴, złożo było najintensywniej eksploatowane w latach 1565–1796⁹⁵. Nieprzerwane wydobycie aurypigmentu i realgaru w malachowskim okręgu górniczym, jednym z najstarszych w Europie Środkowej, potwierdzają dwa osiemnastowieczne stanowiska: Tajov-Baničky i Králiky-Farbena. Pierwsze, wzmiankowane w nielicznych źródłach, jest wymieniane w księgach rachunkowych „Królewskiej i górniczej kopalni aurypigmentu” w Falkengrund, eksploatowanej w latach 1777–1801, w związku z sądami górniczymi w Bańskiej Bystrzycy⁹⁶. Niektórzy badacze utożsamiają stanowisko Králiky-Farbena z szybem Maria-Himmelfahrt na górze Leistroch (powyżej Králików) oraz kopalnią Rothe Schwefel (‘Czerwona Siarka’) działającą na jej zboczach w latach 1789–1799⁹⁷. Niskotermalne mineralizacje arsenu lub arsenu i rtęci występowały także w Kremnickich Vrchach⁹⁸.

Tereny współczesnych Węgier są często wymieniane w związku z wydobyciem aurypigmentu na początku XIX wieku (1809)⁹⁹ i realgaru, lecz analiza literatury z zakresu górnictwa nie potwierdza eksploatacji złóż siarczków arsenu do XVII stulecia. Od końca XV do początku XVI wieku w Nagybánya (rum. Baia Mare, niem. Frauenbach lub Neustadt), Kremnitz (słow. Kremnica,

⁹² Štefan Ferenc, Alžbeta Knéslová, i Juraj Knésl, „Výskyty As mineralizácie pri Králikoch a Tajove v rudnom rajóne Kremnických vrchov,” w *Conference: zborník prednášok zo seminára: Prvenstvá nerastnej ríše Slovenska, 6–7.9.2007*, red. Peter Jancsy (Banská Štiavnica: Slovenské banské múzeum, 2007), 1–10.

⁹³ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁴ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁵ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁶ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁷ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁸ Ferenc, Knéslová, i Knésl, „Výskyty As”.

⁹⁹ John Smith, *A System of Modern Geography: Or, the Natural and Political History of the Present State of the World*, t. 2 (Sherwood: Neely and Jones, 1811): 624.

węg. Körmöcbánya), Schemnitz (słow. Banská Štiavnica, węg. Selmechánya) i Hermannstadt (rum. Sibiu, węg. Nagyszeben) wydobywano złoto. O obecności aurypigmentu można jedynie domniemywać, ponieważ czasem minerał ten występował w asocjacji ze złotem rodzimym. Kopalnie były jednak krótko eksploatowane, a po 1534 roku sukcesywnie zamykane z powodu wyczerpywania się kruszcu¹⁰⁰. Część z nich została zalana wodą (np. w Kremnitz). Badania wyrobisk nie potwierdzają obecności żadnych minerałów arsenowych ani w Kremnitz, ani w innych węgierskich oraz saksońskich kopalniach, o czym pisze Helmut Schröcke. Można wszakże przypuszczać, że na tych terenach produkowano syntetyczny aurypigment otrzymywany z siarki i kwasu arsenowego, z którego znana była wówczas Saksonia¹⁰¹.

Wydobywanie siarczków arsenu na obszarze obecnej Rumunii jest kojarzone ze złożami aurypigmentu i realgaru w okręgu Marmarosz, w Baia Sprie, znanej pod węgierską nazwą Felsöbanya oraz w Cavnic, czyli węgierskiej Kapnikbánya lub niemieckim Kapniku. William Philips w odniesieniu do stanowiska w Baia Sprie w Transylwanii¹⁰² używa nazwy Felsöbanya, natomiast Charles Upham Shepard¹⁰³ i Gottlieb Heinrich Georg Jahr (1842)¹⁰⁴ – nazwy Kapnik. Nie udało się potwierdzić aktywności kopalń siarczków arsenu na tym terenie do XVII wieku.

Miquel Àngel Herrero-Cortell w swojej pracy doktorskiej na temat złóż siarczków arsenu w średniowiecznej i renesansowej Europie („Materiales, soportes y procedimientos utilizados en los obradores pictóricos de la Corona de Aragón (siglos XV y XVI). Una aproximación a través del paradigma valenciano”)¹⁰⁵ pisze między innymi, że aurypigment był wydobywany w Polsce – podążając zapewne za Günterem Grundmanem i Markiem Richterm¹⁰⁶ – i uważa, że minerał ten pozyskiwano w kopalni Złoty Stok (Reichenstein) na Dolnym Śląsku. Wprawdzie arsen wydobywano w Złotym Stoku już

¹⁰⁰ Schröcke, „Mining,” 123, 134.

¹⁰¹ Andrew Ure, *A Dictionary of Arts, Manufactures, and Mines*, t. 3, red. Robert Hunt (London: Spottiswoode and Co., 1860), 363.

¹⁰² Philips i Mitchell, *An Elementary Introduction*.

¹⁰³ Shepard, *Treatise on Mineralogy*, 92.

¹⁰⁴ Gottlieb Heinrich Georg Jahr, *New Homoeopathic Pharmacopodia and Posology or The Preparation of Homoeopathic Medicines and the Administration on Doses* (New York: Kessinger Pub Llc, 1842), 109.

¹⁰⁵ Miquel Àngel Herrero-Cortell, „Las colores de un Imperio. Hispanic Production, and International Trade of Pigments and Pictorial Materials in the Sixteenth century,” *The Global Art Market under the Spanish Empire 1500–1800*, *Journal for Art Market Studies* 3, nr 2 (2019): 10, DOI: 10.23690/jams.v3i2.92.

¹⁰⁶ Grundmann et al., „The Rediscovery,” 270.

w XVI wieku¹⁰⁷, ale opłacalną produkcję arszeniku z rud arsenowych uruchomiono dopiero w 1699 roku dzięki inicjatywie aptekarza Jana Schärfffenberga i Jana Pavensa¹⁰⁸. W 1709 roku synowie Schärfffenberga rozpoczęli produkcję arszeniku na skalę przemysłową, co zaowocowało renesansem działalności górniczej na tym terenie¹⁰⁹. Opisuując produkcję sztucznego siarczku arsenu w Europie pomiędzy XV a XVII stuleciem Grundmann i Richter wymieniają następujące ważne miejsca: Ehrenfriedersdorf, Freiberg i Reichenstein we wschodnich Niemczech oraz Strassegg, Rotgülden i Walchen w austriackich wschodnich Alpach¹¹⁰. Z szesnastowiecznych tzw. *Salzburger Mauttarife* wynika, że w tym czasie handlowano nie tylko białym tlenkiem arsenu (*Hüttrach*), ale także sztucznym aury pigmentem (*Rauschgelb*) i realgarem (*Rauschrot*), które w dwustulitrowych beczkach przewożono z hut arsenu w Styrii i Karyntii do Wenecji¹¹¹. Te informacje potwierdzają inwentarze weneckiego kupca Jacopa de Benedettiego (1594), w których aury pigment i realgar (*oropimento* i *oropimento rosso*) były wymieniane w różnych gatunkach i rodzajach, stanowiąc bardzo ważną klasę pigmentów¹¹².

Katalog ikon z XV i XVI wieku z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie¹¹³ przywołuje także współczesne badania geologiczne dotyczące mineralizacji siarczków arsenu w łusce Bystrego (okolice Baligrodu)¹¹⁴ (il. 7).

¹⁰⁷ Tadeusz Mikoś i Janusz Chmura, „Rewitalizacja i zagospodarowanie turystyczne podziemnych wyrobisk górniczych zabytkowej kopalni złota i arsenu w Złotym Stoku,” *Górnictwo i Geoinżynieria* 32, nr 4 (2008): 42; Tadeusz Dziekoński, *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku: od XIII do połowy XX wieku* (Wrocław: Instytut Historii Kultury Materialnej PAN, 1972); Agata Mickiewicz et al., „Złoty Stok – niedoszące uzdrowisko sudeckie z wodami arsenowymi,” *Przegląd Geologiczny* 63, nr 10/2 (2015): 940.

¹⁰⁸ Krzysztof Krzyżanowski, Dariusz Wójcik, i Marek Furmankiewicz, „Sztolnia Emanuel w Złotym Stoku,” w *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*, t. 5, red. Paweł P. Zagożdżon i Maciej Madziarz (Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2013), 140–142.

¹⁰⁹ Krzyżanowski, Wójcik, i Furmankiewicz, „Sztolnia,” 140–142.

¹¹⁰ Grundmann et al., „The Rediscovery,” 270.

¹¹¹ Richard M. Allesch, „Arsenik: seine Geschichte in Österreich,” *Archiv für vaterländische Geschichte und Topographie* 54 (1959): 302.

¹¹² Roland Krischel, „Zur Geschichte des venezianischen Pigmenthandels. Das Sortiment des Jacobus de Benedictis à coloribus,” *Wallraf-Richartz-Jahrbuch für Kunstgeschichte* 63 (2002): 112–113.

¹¹³ Mirosław Piotr Kruk, „Budowa technologiczna ikon XIV–XVI wieku,” w *Ikony XIV–XVI wieku w Muzeum Narodowym w Krakowie. Katalog*, red. Mirosław Piotr Kruk (Kraków: Muzeum Narodowe w Krakowie, 2021), 694.

¹¹⁴ Marek Nieć, Barbara Radwanek-Bąk, i Piotr Lenik, „Szkic metalogenii polskich Karpat – modele i możliwości występowania złóż rud,” *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 467 (2016): 28, 30, DOI: 10.5604/01.3001.0009.4584.

Funkcjonowaniu kopalń aury pigmentu na tym obszarze w XV wieku przeczy jednak publikacja Przemysława Dąbkowskiego na temat podziału administracyjnego ziem województwa ruskiego i bełskiego¹¹⁵. Jej autor przeprowadził kwerendę w aktach grodzkich i ziemskich tych województw (dokumentach i zapisach sądowych dotyczących ziem województwa ruskiego z powiatami Lwów, Gliniany, Gródek, Olesko, Szczercz, Żydaczów, ziemi przemyskiej z powiatami Przemyśl, Drohobycz, Jarosław, Leżajsk, Łańcut, Mościska, Przeworsk, Rzeszów, Sambor, Stryj, ziemi sanockiej z powiatami Sanok, Dynów, Tyczyn, ziemi halickiej z powiatami Halicz, Czerwonogród, Kołomyja, Koropiec, Śniatyn, Trembowla, a także województwa bełskiego z powiatami Bełż, Busk, Lubaczów, Łopatyn, Sokal)¹¹⁶, ale wśród poczynionych ustaleń nie wymienienia żadnych kopalni arsenu na tym obszarze.

Podsumowanie

Razem z intensywnym rozwojem metod badawczych w dziedzinie chemii, który nastąpił z początkiem XXI wieku, rozszerzył się zakres analizowanych zagadnień. W kręgu zainteresowań badaczy znalazły się między innymi naturalne i syntetyczne siarczki arsenu, stając się przedmiotem wielu prac naukowych. Omawiano w nich najczęściej problematykę związaną z ich trudną identyfikacją w dziełach sztuki, poszukiwano przyczyn i badano mechanizmy ich degradacji¹¹⁷. W żadnym z publikowanych opracowań nie podjęto jednak prób uporządkowania miejsc pozyskiwania tej rzadkiej grupy związków, która mineralizując w szczególnych warunkach¹¹⁸ wydaje się mieć potencjał do wykorzystania w badaniach proveniencyjnych dzieł sztuki. Powiązanie obecności naturalnych żółtych i czerwonych siarczków arsenu – aury pigmentu i realgaru – w danym dziele sztuki z miejscem jego wydobywania mogłoby ułatwić poszukiwania twórców, wskazać rejon, z którego pochodzili lub określić materiały malarskie, jakich używali na co dzień. Niniejszy artykuł jest

¹¹⁵ Przemysław Dąbkowski, *Podział administracyjny województwa ruskiego i bełskiego w XV wieku* (Zabytki Dziejowe, t. 5) (Lwów: Wydawnictwo Towarzystwa Naukowego we Lwowie, z zasiłkiem Funduszu Kultury Narodowej Józefa Piłsudskiego, 1939), 293.

¹¹⁶ Dąbkowski, *Podział administracyjny*, wstęp, VI.

¹¹⁷ Dominika Tarsińska-Petruck, „Influence of Arsenic Compounds on the Colour Palette of 15th- and 16th-Century Icons from National Museum in Cracow,” *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 52 (2022): 183–212, DOI:10.12775/AUNC_ZiK.2021.006.

¹¹⁸ <https://geologyscience.com/minerals/orpiment/> (dostęp 2 lutego 2022).

pierwszym opracowaniem stawiającym sobie za cel weryfikację dostępności złóż w różnych okresach historycznych. Wstępny charakter jest podyktowany trudnością w pozyskaniu informacji na temat dawnych kopalń aurypigmentu i realgaru – pojawiają się one w literaturze dotyczącej mineralogii i kopalnictwa niezwykle rzadko, zazwyczaj przy okazji omawiania minerałów i rud o większym znaczeniu ekonomicznym. W rezultacie ustalone miejsca wydobywania obu naturalnych minerałów stanowią jedynie niewielki procent złóż prezentowanych na portalach mineralogicznych, na przykład Mindat.org¹¹⁹ lub Mineralienatlas.de¹²⁰. Przyjęte ograniczenie czasowe – do XVII wieku – umożliwia bardziej wnikliwą analizę zarówno najstarszych źródeł pisanych, jak i tekstów, które powstały w okresie najintensywniejszego stosowania obu pigmentów przez twórców. Porównanie danych na temat historycznych złóż z wynikami współczesnych badań geologicznych ma na celu wskazanie kopalń naturalnego aurypigmentu i realgaru oraz odróżnienie ich od tych, z których pozyskiwano związki siarki do wytwarzania form syntetycznych. Mapy złóż oraz okresów aktywności kopalni mogą znacząco wspomóc badanie autentyczności od strony pochodzenia materiałów malarskich. Takie uporządkowanie wydaje się kluczowe, ponieważ w każdym z miejsc siarczki arsenu asocjują ze specyficznym zestawem minerałów, a identyfikacja towarzyszących im pierwiastków śladowych może przyczynić się do wskazania złoża. W przypadku aurypigmentu, który był często samodzielnie stosowany w wierzchnich warstwach malarskich w roli zamiennika złota, skuteczną metodą badania pierwiastków śladowych jest neutronowa analiza aktywacyjna (INAA), wymagająca próbek niezanieczyszczonych innymi pigmentami. Ponadto zmiana metod wytwarzania syntetycznych siarczków arsenu w XIX wieku (z metody suchej na mokrą) wydaje się nieoceniona w badaniach autentyczności zabytków i odróżnieniu kopii od oryginału. Współczesne metody identyfikacji dzieł sztuki pozwalają odróżnić warstwy malarskie namalowane naturalnymi minerałami od tych, które namalowano ich syntetycznymi odpowiednikami, a jedną z najdokładniejszych i dostępnych metod jest technika ramanowska¹²¹. Stosuje się także skaningową mikroskopię elektronową

¹¹⁹ <https://www.mindat.org/> (dostęp 2 lutego 2022).

¹²⁰ <https://www.mineralienatlas.de> (dostęp 2 lutego 2022).

¹²¹ Grundmann et al., „The Rediscovery,” 271; Paola Bonazzi et al., „Lightinduced Changes in Molecular Arsenic Sulfides: State of the Art and New Evidence by Single-Crystal X-Ray Diffraction”, *American Mineralogist* 91, nr 8–9 (2006): 1323–1330, DOI: 10.2138/am.2006.2165.

z dyspersją promieniowania rentgena (SEM-EDX)¹²² oraz metody elektrochemiczne i synchrotronowe (spektroskopia promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji (μ -XANES))¹²³.

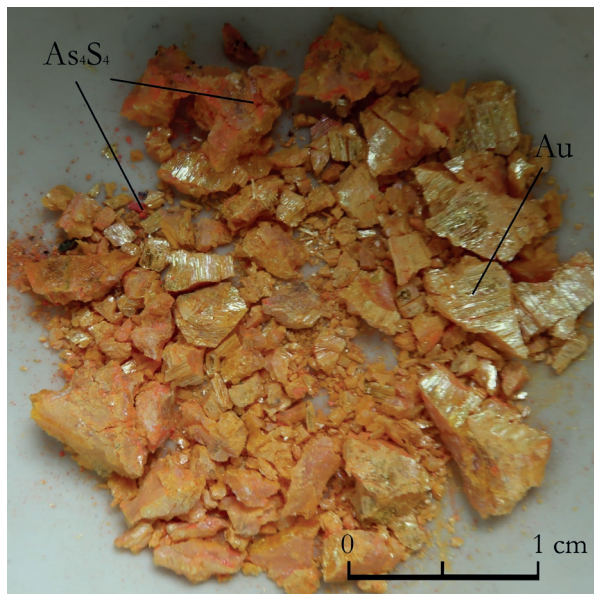
Niniejszy artykuł ma za zadanie wzbudzić zainteresowanie złożami au-rypigmentu i realgaru oraz spowodować, by na podstawie kwerend archiwalnych oraz badań archeologicznych i geologicznych zostały lepiej doprecyzowane miejsca ich pozyskiwania i produkcji w następujących po sobie okresach historycznych.

¹²² Janssens et al., „Long-Term Role,” 44–50; David A. Scott et al., „Examination of Some Pigments, Grounds and Media from Egyptian Cartonnage Fragments in the Petrie Museum, University College London,” *Journal of Archaeological Science* 36, nr 3 (2009): 923–932, DOI: 10.1016/j.jas.2008.12.01; Luigi Maria Di Stefano i Robert Fuchs, „Characterisation of the Pigments in a Ptolemaic Egyptian Book of the Dead Papyrus,” *Archaeological and Anthropological Sciences* 3 (2011): 229–244, DOI: 10.1007/s12520-011-0054-32011; María Luisa Franquelo et al., „Comparison Between Micro-Raman and Micro-FTIR Spectroscopy Techniques for the Characterization of Pigments from Southern Spain Cultural Heritage,” *Journal of Molecular Structure* 924–926 (2009): 404–412, DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.11.041; Masayuki Uda et al., „Yellow, Red and Blue Pigments from Ancient Egyptian Palace Painted Walls,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 161–163 (2000): 758–761, DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00969-6.

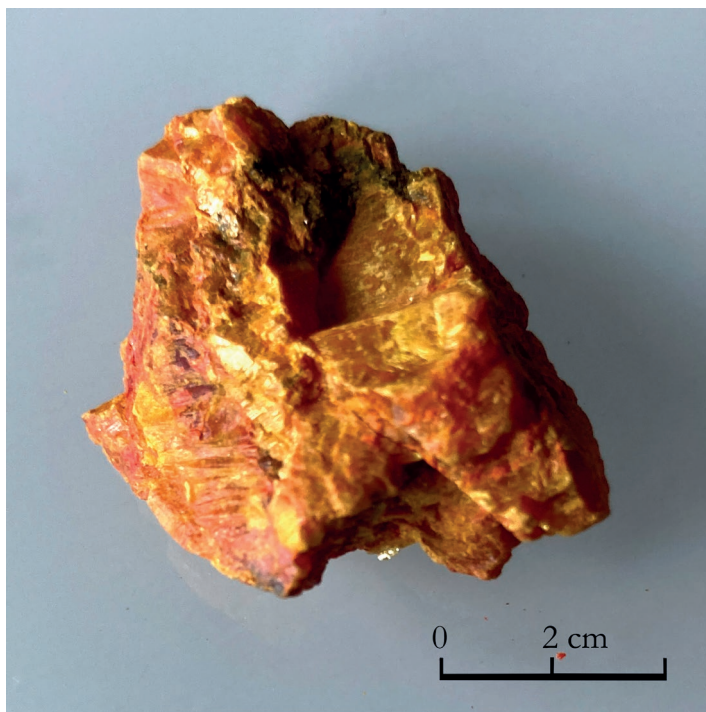
¹²³ Marc Vermeulen et al., „The Darkening of Copper- or Lead-Based Pigments by Arsenic Sulfide Pigments Explained Through a Structural Modification of Natural Orpiment: a Spectroscopic and Electrochemical Study,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7, nr 32 (2017): 1331–1341, DOI: 10.1039/C7JA00047B.



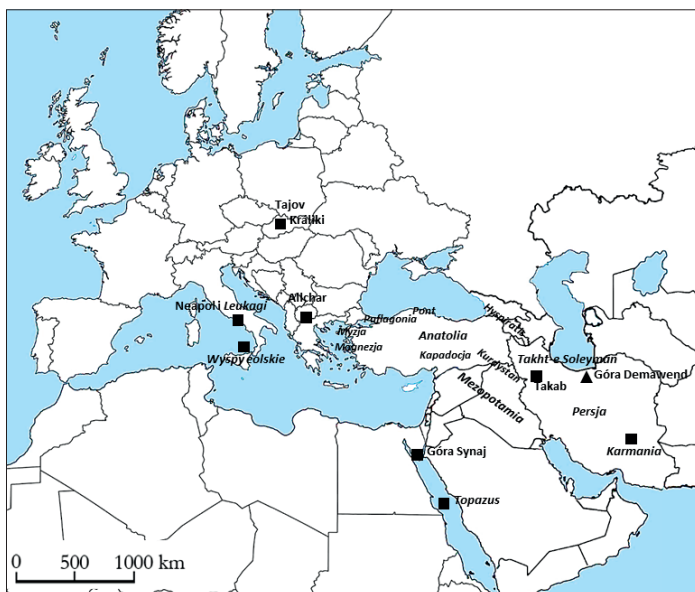
Il. 1. Bryłka aury pigmentu, Chiny (własność autorki). Widoczna charakterystyczna łuskowata struktura i tłusty przełom. Fot. D. Tarsińska-Petruk



Il. 2. Bryłka chińskiego aury pigmentu po rozkruszeniu. Widoczne wtrącenia złota rodzimego (Au) i czerwonego realgaru (As_4S_4). Fot. D. Tarsińska-Petruk

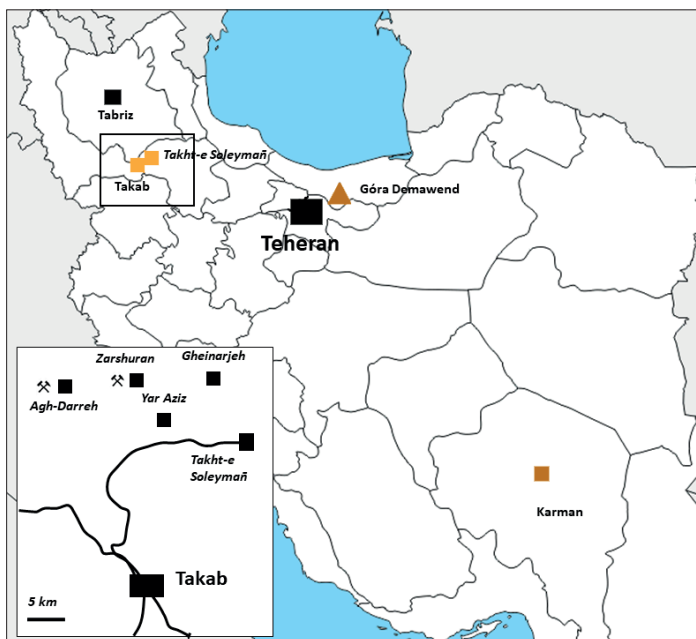


Il. 3. Bryłka realgaru z aurypigmentem, Chiny (własność autorki). Fot. D. Tarsińska-Petruk



II. 4. Miejsca wydobycia aurypigmentu i realgaru w Europie, Afryce i na Bliskim Wschodzie najczęściej wskazywane w tekstach historycznych. Oprac. D. Tarsińska-Petruk

Objaśnienia piktogramów: ■ historyczne i współczesne nazwy miejsc, kursywą oznaczono krainy historyczne



Il. 5. Miejsca wydobywania aurypigmentu i realgaru w Iranie wymieniane w historycznej i współczesnej literaturze. Oprac. D. Tarsińska-Petruk

Objaśnienia piktogramów: ■ lokalizacje wskazywane w tekstach historycznych, które zostały potwierdzone wynikami współczesnych badań geologicznych, ■ lokalizacje wskazywane w tekstach historycznych, ■ współczesne i historyczne miasta Iranu: Teheran (współczesna stolica) i Tabriz (miasto leżące na historycznym szlaku handlowym do Europy)



Il. 6. Miejsca wydobycia aurypigmentu i realgaru w Azji mniejszej wymieniane w historycznej literaturze. Oprac. D. Tarsińska-Petruk

Objaśnienia piktogramów: ■ historyczne i współczesne nazwy miejsc, kursywą oznaczono krainy historyczne

Bibliografia

- Agricola, Georgius. *De Natura Fossilium. (Textbook of Mineralogy)*. Przekł. pierwszej edycji z 1546 r. Mark Chance Bandy i Jean A. Bandy. New York: The Geological Society of America, Special paper 63, 1955. Dostęp 25 marca 2020. DOI: 10.1130/SPE63.
- Aiuppa, Alessandro, Rosario Avino, Lorenzo Brusca, Stefano Caliro, G. D'Alessandro Chiodini, Favara Walter, Federico Rocco, Ginevra Cinzia, Salvatore Inguaggiato, Manfredi Longo, Giovannella Pecoraino, i Mariano Valenza. „Mineral Control of Arsenic Content in Thermal Waters from Volcano-Hosted Hydrothermal Systems: Insights from Island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy).” *Chemical Geology* 229, nr 4 (2006): 313–330.
- Akçay, Miğraç, Mustafa H. Özkan, Charlie J. Moon, i Baruch Spiro. „Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Gold-Bearing Stibnite and Cinnabar Deposits in the Emirli and Halıköy Areas (Ödemiş, İzmir, West Turkey).” *Ore Geology Reviews* 29, nr 1 (2006): 19–51.
- Allesch, Richard M. „Arsenik: seine Geschichte in Österreich.” *Archiv für vaterländische Geschichte und Topographie. I. Geschichtsverein für Kärnten* 54 (1959): 302.
- Ancient Egyptian Materials and Technology*. Red. Paul T. Nicholson i Ian Shaw. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- Asadi, Hooshang H., Jack H. L. Voncken, R. A. Kühnel, i Martin Hale. „Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Zarshuran Carlin-like Gold Deposit, Northwest Iran.” *Mineralium Deposita* 35 (2000): 656–671.
- Boev, Blazo, Gligor Jovanovski, i Petre Makreski. „Geology and Mineralogy of Allchar Sb-As-Ti-Au Deposit.” *Зборник на трудови – Geologica Macedonica* 3 (2012): 215–232.
- Bonazzi, Paola, Luca Bindi, Giovanni Pratesi, i Silvio Menchetti. „Light Induced Changes in Molecular Arsenic Sulfides: State of the Art and New Evidence by Single-Crystal X-Ray Diffraction.” *American Mineralogist* 91, nr 8–9 (2006): 1323–1330. DOI: 10.2138/am.2006.2165.
- Childs, Wendy R. „Painters' Materials and the Northern International Trade Routes of Late Medieval Europe.” W *Trade in Artists' Materials. Market and Commerce in Europe to 1700*, red. Jo Kirby, Susie Nash, i Joanna Cannon, 29–41. London: Archetype Publications, 2010.
- Dąbkowski, Przemysław. *Podział administracyjny województwa ruskiego i bełzkiego w XV wieku* (Zabytki dziejowe, t. 5). Lwów: Wydawnictwo Towarzystwa Naukowego we Lwowie, 1939.
- Dioscorides, Pedanius. *De Materia Medica: Being an Herbal with Many Other Medicinal Materials Written in Greek in the First Century of the Common Era. A New Indexed Version in Modern English*. Red. Tess A. Osbaldestone i Robert P. A. Wood. Johannesburg: Ibidis Press, 2000.

- Di Stefano, Luigi Maria, i Robert Fuchs. „Characterisation of the Pigments in a Ptolemaic Egyptian Book of the Dead Papyrus.” *Archaeological and Anthropological Sciences* 3 (2011): 229–244. DOI: 10.1007/s12520-011-0054-32011.
- Dumańska-Słowik, Magdalena, i Wiesław Heflik. „Skały ultrazasadowe i zasadowe z otoczenia mariupolitów występujących w alkalicznym Masywie Oktiabrskim (SE Ukraina) – badania wstępne.” *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32, nr 2 (2016): 63–78. DOI 10.1515/gospo-2016-0015.
- Dziekoński, Tadeusz. *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku: od XIII do połowy XX wieku*. Wrocław: Ossolineum, 1972.
- Ennis, Francis. *A Complete System of Modern Geography; or, the Natural and Political History of the Present State of the World. Illustrated with Maps and Engravings, etc.* Dublin: James Charles, 1816.
- Ferenc, Štefan, Alžbeta Knéslová, i Juraj Knésl. „Výskyty As mineralizácie pri Králikoch a Tajove v rudnom rajóne Kremnických vrchov.” W *Conference: zborník prednášok zo seminára: Prvenstvá nerastnej ríše Slovenska, 6–7.9.2007*, red. Peter Jancsy, 7–11. Banská Štiavnica: Slovenské banské múzeum, 2007.
- Fitzhugh, Elisabeth West. „Orpiment and Realgar.” W *Artists' Pigments. A Handbook of Their History & Characteristics*, t. 3, red. Elisabeth West Fitzhugh, 47–80. London: Archetype Publications, 1997.
- Forbes, Robert James. *Metallurgy in Antiquity. A Notebook for Archeologist and Technologist*. Leiden: Brill, 1950.
- Franquelo, María Luisa, Adrián Duran, Liz Karen Herrera, M. C. Jimenez de Haro, i José Luís Pérez-Rodríguez. „Comparison Between Micro-Raman and Micro-FTIR Spectroscopy Techniques for the Characterization of Pigments from Southern Spain Cultural Heritage.” *Journal of Molecular Structure*, 924–926 (2009): 404–412. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.11.041.
- Grundmann, Günter, i Mark Richter. „Current Research on Artificial Arsenic Sulphide Pigments in Artworks: A Short Review.” *Chimia. International Journal for Chemistry* 62, nr 11 (2008): 903–907. DOI: 10.2533/chimia.2008.903.
- Grundmann, Günter, i Caroline Rötter. „Artificial Orpiment: Microscopic, Diffractometric and Chemical Characteristics of Synthesis Products in Comparison to Natural Orpiment.” W *Auripigment / Orpiment. Studien zu dem Mineral und den künstlichen Produkten / Orpiment. Studies on the Mineral and the Artificial Products. Materialien aus dem Institut für Baugeschichte, Kunstgeschichte, Restaurierung mit Architekturmuseum*, red. Caroline Rötter, Günter Grundmann, Mark Richter, Annelies van Loon, Katrien Keune, Annetje Boersma, i Kalus Rapp. München: Technischer Universität München, 2007.
- Grundmann, Günter, Natalia Ivleva, Mark Richter, Heike Stege, i Christoph Haisch. „The Rediscovery of Sublimed Arsenic Sulphide Pigments Inpainting and Polychromy: Applications of Raman Microspectroscopy.” W *The National Gallery Technical*

- Bulletin 30th Anniversary Conference Postprints*, t. 1, red. Marika Spring, 269–276. London: Archetype Publications, 2012.
- Herrero-Cortell, Miquel Àngel. „Las colores de un Imperio. Hispanic Production, and International Trade of Pigments and Pictorial Materials in the Sixteenth Century.” *The Global Art Market under the Spanish Empire 1500–1800. Journal for Art Market Studies* 3, nr 2 (2019): 1–16. DOI: 10.23690/jams.v3i2.92.
- Jahr, Gottlieb Heinrich Georg. *New Homeopathic Pharmacopodia and Posology or the Preparation of Homeopathic Medicines and the Administration on Doses*. Philadelphia: J. Dobson, 1842.
- Janssens, Koen, David Strivay, i Jana Sanyova. „Long-Term Role and Fate of Metal-Sulfides in Painted Works of Art”. „S2-ART”. Raport końcowy projektu SD/RI/04A (Brussels: Belspo), 2017. https://www.belspo.be/belspo/ssd/science/Reports/S2ART_FinRep_AD.pdf. Dostęp 17 sierpnia 2023.
- Kázmér, Miklós, i Gábor Papp. „Minerals from the Carpathians in an Eighteenth-Century British collection.” *Annales Historico-Naturales Musei Nationalis Hungarici* 91 (1999): 5–36.
- Krischel, Roland. „Zur Geschichte des venezianischen Pigmenthandels. Das Sortiment des Jacobus de Benedictis à coloribus.” *Wallraf-Richartz-Jahrbuch für Kunstgeschichte* 43 (2002): 93–158.
- Kruk, Mirosław Piotr. „Budowa technologiczna ikon XIV–XVI wieku.” W *Ikony XIV–XVI wieku w Muzeum Narodowym w Krakowie. Katalog*, red. Mirosław Piotr Kruk, 681–697. Kraków: Muzeum Narodowe w Krakowie, 2021.
- Krzyżanowski, Krzysztof, Dariusz Wójcik, i Marek Furmankiewicz. „Sztolnia Emanuel w Złotym Stoku.” W *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*, t. 5, red. Paweł P. Zagożdżon i Maciej Madziarz, 139–160. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2013.
- Michelant, Henri Victor. *Le livre des mestiers, dialogues français-flamands composés au XIV^e siècle par un maître d'école de la ville de Brodes*. Paris: Librairie Tross, 1875.
- Mickiewicz, Agata, Henryk Marszałek, Wojciech Ciężkowski, i Elżbieta Szumska. „Złoty Stok – niedosłże uzdrowisko sudeckie z wodami arsenowymi.” *Przegląd Geologiczny* 63, nr 10/2 (2015): 940–943.
- Mikoś, Tadeusz, i Janusz Chmura. „Rewitalizacja i zagospodarowanie turystyczne podziemnych wyrobisk górniczych zabytkowej kopalni złota i arsenu w Złotym Stoku.” *Górnictwo i Geoinżynieria* 32, nr 4 (2008): 41–53.
- Mohs, Frederick. *Treatise on Mineralogy, or The Natural History of The Mineral Kingdom*. T. 3. Edinburgh: Printed for A. Constable, 1825.
- Morteza, Momenzadeh, Nima Nezafati, Mohammad Rahim Sarraf, i Kourosh Shabani. „Ancient Gold-Mercury Mining in the Takht-e Soleyman Area, Northwest Iran.” *Metalla* 22 (2016): 147–168.

- Nieć, Marek, Barbara Radwanek-Bąk, i Piotr Lenik. „Szkic metalogenii polskich Karpat – modele i możliwości występowania złóż rud.” *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 467 (2016): 9–40.
- O'Day, Peggy A. „Chemistry and Mineralogy of Arsenic.” *Elements. An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology* 2, nr 2 (2006): 77–83.
- Philips, William, i Samuel Mitchell. *An Elementary Introduction to the Knowledge of Mineralogy: Including Some Account of Mineral Elements and Constituents; Explanation of Terms in Common Uses; Brief Accounts of Minerals and of the Places and Circumstances in which They Are Found. Designet for the Use of the Students*. New York: Collins and Co., 1818.
- Pliny the Elder. *The Natural History*. Red. John Bostock, M.D., F.R.S. H.T. Riley. London: Taylor and Francis, 1855. <http://data.perseus.org/citations/urn:cts:latinLit:phi0978.phi001.perseus-eng1:1>. Dostęp: 16 września 2024.
- Rötter, Carolin, Günter Grundmann, Mark Richter, Annelies van Loon, Katrien Keune, Annetje Boersma, i Klaus Rapp. *Auripigment. Studien zu dem Mineral und den künstlichen Produkten / Orpiment. Studies on the Mineral and the Artificial Products. Materialien aus dem Institut für Baugeschichte, Kunstgeschichte, Restaurierung mit Architekturmuseum*. München: Technische Universität, 2007.
- Schafer, Edward H. „Orpiment and Realgar in Chinese Technology and Tradition.” *Journal of the American Oriental Society* 75, nr 2 (1955): 73–89.
- Schröcke, Helmut. „Mining and German Settlement in Slovakia, an Historical Summary.” *GeoJournal* 32, nr 2 (*Commemoration of Georgius Agricola, 1494–1555*) (1994): 127–135.
- Scott, David A., Sebastian Warmlander, Joy Mazurek, i Stephen Quirke. „Examination of Some Pigments, Grounds and Media from Egyptian Cartonnage Fragments in the Petrie Museum, University College London.” *Journal of Archaeological Science* 36, nr 3 (2009): 923–932. DOI: 10.1016/j.jas.2008.12.01.
- Shepard, Charles Upham. *Treatise on Mineralogy: Second Part, Consisting of Descriptions of the Species, and Tables Illustrative of Their Natural and Chemical Affinities*. T. 2. New Haven: H. Howe & Company and Herrick & Noyes, 1835.
- Siddall, Ruth. „Mineral Pigments in Archaeology: Their Analysis and the Range of Available Materials, Minerals.” *Minerals* 8, nr 5 (2018): 201. DOI: 10.3390/min8050201.
- Smith, John. *A System of Modern Geography: Or, the Natural and Political History of the Present State of the World*. T. 2. Sherwood: Neely and Jones, 1811.
- Tarsińska-Petruk, Dominika. „Influence of Arsenic Compounds on the Colour Palette of 15th- and 16th-Century Icons from National Museum in Cracow.” *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 52 (2022): 183–212. DOI: 10.12775/AUNC_ZiK.2021.006
- The Geography of Strabo*. Tłum. i przypisy do pierwszych siedmiu ksiąg: H. C. Hamilton i W. Falconer. T. 2 (Classic Reprint). <http://data.perseus.org/citations/urn:cts:grekLit:tlg0099.tlg001.perseus-eng1:6.1>.

- Theophrastus. *On Stones: Introduction*. Tekst grecki, angielskie tłumaczenie i komentarz Earle R. Caley i John F. C. Richards. Ohio: Columbus, 1956.
- The Penny Cyclopaedia of the Society for the Diffusion of Useful Knowledge: Andocides – Athanagilde*. T. 2. London: Charles Knight, 1834.
- Uda, Masayuki, S. Sassa, Sakuji Yoshimura, Jiro Kondo, Masaru Nakamura, Y. Ban, i Hirochiko Adachi. „Yellow, Red and Blue Pigments from Ancient Egyptian Palace Painted Walls.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161–163 (2000): 758–761. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00969-6.
- Ure, Andrew. *A Dictionary of Arts, Manufactures, and Mines*. T. 3. Red. Robert Hunt. London: Spottiswoode and Co., 1860.
- Vermeulen, Marc, Karel Palka, Miroslav Vlček, i Jana Sanyova. „Study of Dry- and Wet-Process Amorphous Arsenic Sulfides: Synthesis, Raman Reference Spectra, and Identification in Historical Art Materials.” *Journal of Raman Spectroscopy* 50, nr 3 (2019): 396–406. DOI: 10.1002/jrs.5534.
- Vermeulen, Marc, Jana Sanyova, Koen Janssens, Gert Nuyts, Steven De Meyer, i Karolien De Wael. „The Darkening of Copper- or Lead-Based Pigments by Arsenic Sulfide Pigments Explained Through a Structural Modification of Natural Orpiment: a Spectroscopic and Electrochemical Study.” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7, nr 32 (2017): 1331–1341. DOI: 10.1039/C7JA00047B.
- Vermeulen, Marc, Steven Saverwyns, Alexia Coudray, Koen Janssens, i Jana Sanyova. „Identification by Raman Spectroscopy of Pararealgar as a Starting Material in the Synthesis of Amorphous Arsenic Sulfide Pigments.” *Dyes and Pigments* 149 (2018): 290–297. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.10.009.
- Vitruvius. *The Ten Books on Architecture*. Tłum. Joseph Gwilt i Morris Hicky Morgan. Cambridge: Harvard University Press / London: Humphrey / Milford: Oxford University Press, 1914.