

Uplatnenie analytických metód pri identifikácii nálepor a skorodovaných vrstiev na včasnostredovekej sekerke z hrobu 221 z pohrebiska v Borovciach (okr. Piešťany)

Danica Staššíková–Štukovská, Marcel Miglierini

Spracované za podpory grantu VEGA 5060

V roku 1992 sme pri systematickom archeologickom záchrannom výskume včasnostredovekého kostrového pohrebiska s výklenkovými hrobmi v Borovciach preskúmali hrob 221, v ktorom sa okrem iných nálezov nachádzal pár železných ostrôh a sekera. Povrch týchto predmetov (sekery, ostrôh a kovaní z garnitúry ostrôh a obuvi) bol pokrytý skorodovanými vrstvami a nálepmi, ktoré sa nepodobajú bežnej korózii železa. Po sérii multidisciplinárnych analýz v rokoch 1993–1994 sme dospeli k názoru, že sekera, ostrohy a kovania sú zo železného jadra, na povrchu ktorého sa miestami nachádzala výzdoba, ktorej materiál bol odlišný od jadra predmetov a pracovne sme ho nazvali „aplikovaný sklový systém“. Okrem tohto materiálu sa tu nachádzali stopy tausie pravdepodobne zo zlata. Aplikovaný sklový systém treba z hľadiska funkčnosti považovať za hmotu, ktorou bola sekera a ostatné predmety ozdobené na povrchu. Tieto výsledky boli už publikované (Staššíková–Štukovská 1995; Staššíková–Štukovská/Brziak 1995; Brziak/Magula 1995).

Od tohto obdobia prešlo cca 12 rokov, predmety neboli nikdy konzervačne ošetrené. Stále, i keď nie systematicky, hľadáme cestu na spresnenie poznatkov o probléme. Nepochybne východiskom k problematike je zložitá oblasť korózie materiálov, ktorá patrí ku komplikovaným a málo objasneným otázkam i v technických disciplínach a nie len v archeológii. Termínom „korózia“ sa označuje nielen hrdzavenie železa, ale tiež rozklad skla, alebo iných materiálov. V súvislosti s archeologickými nálezmi z hrobu 221 ide o hľadanie cesty, ktorou by sa spresňovali poznatky o technike úpravy povrchu predmetov, pôvodnom materiáli a tiež i o tvare dekorácii. O tom, že povrch predmetov bol dekoratívne upravovaný sa nedá pochybovať, nepochybniteľné stopy sú viditeľné voľným okom (*obr. 1*) a tiež máme dôkazy výzdoby farebným kovom na rtg záberoch. Otázku pôvodu skorodovanej hmoty na povrchu nálezov nepovažujeme za vyriešenú, multidisciplinárny výskum nesystematicky pokračuje v hľadaní dokladov, ktoré by pomáhali odpovedať na otázky techniky a technológie.

V tomto príspevku sa venuje pozornosť niektorým makroskopickým detailom zmien, ktoré možno pozorovať hlavne na sekere a predbežným výsledkom Mössbauerovej spektroskopie, ktorú sme začali testovať pri hľadaní odpovede pôvodu povrchových vrstiev železných predmetov z hrobu 221. Je potrebné poznamenať, že multidisciplinárny výskum tejto problematiky nie je systematický a nikdy nemal finančnú podporu, zatiaľ je založený na záujme zainteresovaných, na tento cieľ sa zatiaľ nepodával žiadny projekt.

Nálezové okolnosti

Železná sekera bola v hrobe 221 situovaná na pravej strane pochovaného muža vysokej postavy (171 cm) vo veku adultus I (20–30 rokov) (antropologický posudok Thurzo–Šefčáková 1999) tak, že pôvodné drevené porisko smerovalo smerom k pleciam (*obr. 2*). Stranu sekery, ktorá ležala na podložke považujeme za reverz a druhú stranu za averz. Sekera patrí k typu bojových sekier s ostňami okolo otvoru na porisko (*obr. 3*). Metalografické analýzy preukázali, že sekera je železná, skovaná z plátov nízkouhlíkovej ocele (*obr. 4*), pri výrobe vystavená dlhodobu teplote okolo 700°C, čo znížilo úroveň jej funkčných vlastností (acikultúrna feriticko–perlitická štruktúra, perlit sa v štruktúre nachádzal v podobe globulárnych častíc). Ostrie nebolo nauhličené (Brziak 1995, Brziak/Magula 1995). Ostrie sekery bolo pokryté kompaktnou vrstvou skorodovaného materiálu (aplikovaný sklový systém?) s odtlačkami tkaniny vtlačenými do pôvodne mäkkej hmoty (*obr. 5*). Teda nie petrifikovanými zvyškami tkaniny, ale

jej odtlačkom, čo je mimoriadne dôležitý makroskopický fakt vylučujúci kov, v ktorom by sa za tepla tkanina sotva takto mohla odtlačiť. Na vrchnej časti ostria sa nachádzal azda formovaný tvar (obr. 6, 7). Hmotou podobný avšak tvarovo rozdielny sa nachádzal ďalší takýto predmet na tyle sekery a v mieste jedného ostňa, ktorý chýbal (obr. 8, 9, 10). Túto hmotu sme označili ako A.

Ostatné časti sekery boli pokryté nerovnakou hrubou vrstvou skorodovanej hmoty, ktorú sme označili ako B – táto sa na jednom mieste stala predmetom analýz Mösbauerovej spektroskopie, ako je pojednané ďalej. Podobná vrstva sa nachádzala na ostrochách a kovaniach, kde miestami vytvárala rozpoznateľné geometrické tvary niekedy s výskytom tautsie farebným kovom (zlatom?) viditeľných na Rtg záberoch (obr. 1). Z chemických analýz sme usúdili, že časť hmoty B a A bola zhotovená v oxidickej a nie kovovej forme a to na báze Si-Fe alebo Si-Fe-Pb. Hmota podobného zloženia bola nezávisle na výsledkoch výskumu v Borovciach zistená ešte na súprave kovaní a ostrôh z hrobu 266/49 zo Starého Města, kde bola použitá vo funkcii akéhosi sklovitého tmelu (zastúpené prvky Fe, Al, Cu, Pb, Fe) pre tausovanú výzdobu (Galuška 1998, 96), ako i na ornamente na ostrohe z Bašoviec (Bialeková 1999, 110–111).

Opis vrstiev sekery a ostatných predmetov

Zaujímavé sú zmeny, ktoré možno na predmetoch po 12–tich rokoch pozorovať. Pozornosť budeme venovať hlavne sekere. Z dôvodu metalografických analýz bola sekera pred 11.–imi rokmi v mieste ostria narezaná, čo umožňuje pozorovať rozdiel medzi železným jadrom a povrchovou vrstvou (obr. 11). Je zrejmé, že povrchová vrstva je inej štruktúry ako železné jadro sekery. Rozdiel medzi povrchovou vrstvou a železom je skokový, viditeľne ide o rozdielny materiál. Povrchová vrstva je hrubá niekoľko milimetrov, miestami vytvára na sekere tvary, je krehká, ale nedrolí sa a nekoroduje ďalej. Nie sú na nej badateľné charakteristické práškové hrdzavé škvrny ako na železnom jadre sekery. Ide teda o stabilný materiál, odolný voči vzduchu a vlhkosti na rozdiel od železa, ktoré hrdzavie ďalej práškovou koróziou hnedej farby účinkom vzduchu a vlhkosti v ňom. Jediná zmena sa prejavuje na niektorých miestach v podobe oddeľovania tejto hmoty od železného jadra sekery. Spôsob praskania odhaľuje skutočnosť, že táto hmota mohla byť nanášaná na povrch sekery v kúskoch rôzneho tvaru (obr. 12).

Na odlúpených miestach po povrchovej hmote sa objavuje štruktúra iná ako sme zvyknutí pri železách, má tmavú farbu a objavuje sa i zelená korózia. Pracovne usudzujeme, že ak povrchová vrstva bola neželezného pôvodu (aplikovaný sklový systém), tak zelená korózia a ďalšie nezvyklé štruktúry by mohli byť zvyškami pojiva, ktorými boli tieto dve rozdielne hmoty (železo a silikátová vrstva) spojené. Ak by išlo o skorodovaný povrchový pôvodne železný plát sekery a nie „aplikovaný sklový systém“, tak sa účinkom dekompozičných procesov v hrobe vytvorila na povrchu sekery samočinne taká železná korózia, ktorej vlastnosti sú porovnateľné s niečím ako keramika alebo glazúra, ktorá ak pevne prilieha na povrch železa, zabraňuje pokračovaniu ďalšej korózie železa. Objektívne však treba poznamenať, že o 1200 ročnej korózii železa a jej vlastnostiach nemáme poznatky a technológia aplikovaného „sklového systému“ nie je objasnená. Je zrejmé, že v problematike je veľa nevyjasneného a povrchová vrstva na železných predmetoch z hrobu 221 nesie stopy výzdoby a rozhodne nepatrí k typickým koróziám železa, čo posilňuje záujem venovať problému ďalej pozornosť. V súvislosti s týmto záujmom sme experimentálne skúsili overovať možnosti využitia Mössbauerovej spektrometrie. Tento výskum je v začiatkoch, zatiaľ máme k dispozícii niekoľko predbežných výsledkov.

Predbežné výsledky Mössbauerovej spektrometrie na sekere z hrobu 221

Pomocou Mössbauerovej spektrometrie sme vyšetrovali tri sady vzoriek: (1) odpadnutý osteň, (2) drobné úlomky odpadnuté z povrchu sekery, ktoré boli pre meranie podrvené na prach – hmota B a (3) kompaktný menší kúsok, ktorý pôvodne patril k povrchu sekery – pravdepodobne hmota A. Vzorka č. (1) – osteň (obr. 13) – bola vyšetrovaná v celku pri izbovej teplote v odrazovej geometrii, aby nedôšlo k jeho poškodeniu alebo nevratnej zmene (napr. vplyvom teploty). Z drobných povrchových úlomkov (2) (obr. 14) boli pripravené viaceré

nezávislé sady práškových vzoriek, ktoré boli merané v transmisnej geometrii a to jednak pri izbovej teplote no aj pri teplote tekutého dusíka (77 K). Znížená teplota experimentu mala napomôcť identifikácii jednotlivých spektrálnych komponentov. Časť z tejto vzorky bola podrobená tepelnému výpalu pri 400 °C počas 100 minút v peci za prístupu vzduchu. V dôsledku takéhoto tepelného spracovania došlo k rozkladu niektorých zložiek vzorky a následne mohli byť ich spektrálne komponenty lepšie identifikované. Vzorka však bola fázovo transformovaná, a teda nemá už nič spoločné s pôvodným artefaktom.

Z kompaktného kúsku (3) (*obr. 15*), ktorý patril „aplikovanému sklovému systému“, sme odrezali tenký disk, ktorý bol meraný v transmisnej geometrii pri izbovej aj dusíkovej teplote. Predtým sme však pôvodnú vzorku zmerali aj v odrazovej geometrii. Príklady Mössbauerových spektier tejto vzorky, ktoré boli zosnímané v odrazovej a transmisnej geometrii sú uvedené na *obr. 16*.

Všetky vyšetrované vzorky obsahovali v značnom množstve hlavne goethit a lepidokrokít. Sú to korózne produkty, ktoré vznikajú za určitých vonkajších podmienok. V niektorých prípadoch sme zistili aj prítomnosť magnetitu, ktorý sa vytvára pôsobením vzdušnej vlhkosti a na povrchu materiálov sa prejaví charakteristickým hnedkastým „hrdzavým“ sfarbením. Prítomnosť magnetitu bola zistená vo vzorkách (2), teda v hmote B, čo sa aj predpokladalo. Táto vzorka bola vystavená aj tepelnému spracovaniu, výsledkom ktorého bola úplná transformácia goethitu a lepidokrokítu ako aj magnetitu na hematit a maghemit. Hematit je koncovým produktom tepelného rozkladu koróznych produktov a maghemit vznikol nedokonalou transformáciou magnetitu.

Povrch ostňa (vzorka č. 1, *obr. 13*), ako aj fragmentu (3) (*obr. 15*) neobsahovali okrem goethitu a lepidokrokítu žiadne ďalšie fázy. Znamenalo by to, že sa jedná o stabilné korózne produkty ako výsledok dlhodobých vplyvov prostredia na vyšetrované archeologické artefakty. V ďalšom výskume sa sústreďíme na podrobnejšiu analýzu ostatných častí povrchového materiálu sekery.

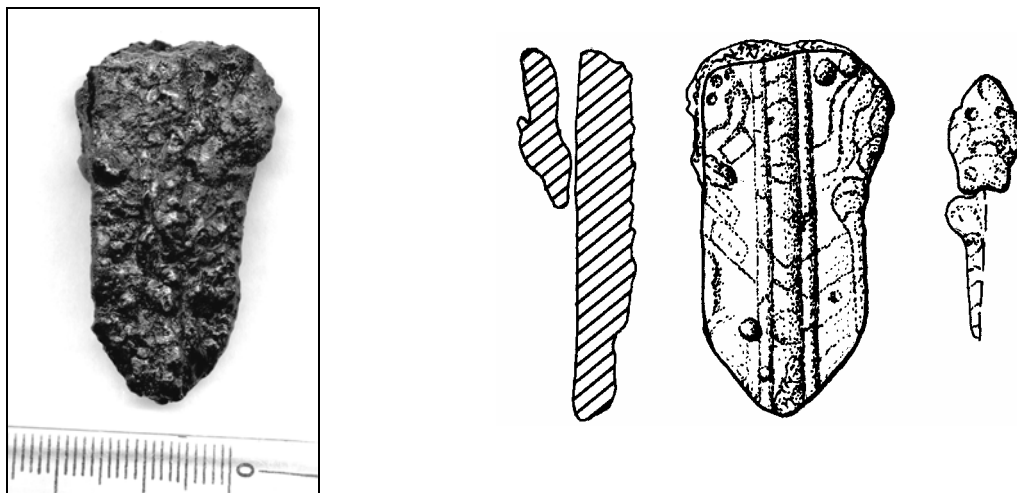
Záver

Je zrejmé, že Mössbauerova spektrometria prináša k riešeniu problému ďalšie dôležité poznatky. Treba však pripomenúť, že problém stojí na hranici viacerých disciplín, a preto čiastkové výsledky treba konfrontovať s dosiaľ realizovanými výsledkami a pozorovaniami. Väčšina predbežných výsledkov Mössbauerovej spektrometrie skôr nepotvrdzuje pôvod hmoty na sekere z hrobu 221 ako „aplikovaného sklového systému“. Z toho by vyplývalo, že ostrie, chýbajúci osteň ako i tylo sekery boli prizdobené – pracovne možno povedať – tvarovaným železom, ktoré účinkom dekompozičných a oxidačných procesov v hrobe získalo štruktúru a vzhľad podobný keramike. Pri takejto interpretácii by bolo potrebné objasniť techniku nanášania železa napríklad v mieste chýbajúceho ostňa, kde je povrch hladký a formovaný (*obr. 9, 10*). Otázkou je tiež zloženie povrchového plátu v porovnaní s jadrom sekery ako i presnejšia špecifikácia zelených korózií a hmoty medzi jadrom sekery a povrchovou skorodovanou vrstvou? Za isté možno považovať, že povrchová vrstva na sekere je skorodovaná hmota. Pre archeológiu dôležitá otázka rekonštrukcie techniky úpravy povrchu sekery ako i ostatných predmetov z hrobu 221 si vyžaduje systematickejšiu multidisciplinárnu spoluprácu, pri ktorej Mössbauerova spektrometria bude mať jedno z najdôležitejších zastúpení. Je zrejmé, že pre výskum korózie železa, archeologické nálezy možno považovať za nenahraditeľné artefakty, nakoľko boli situované v prírodných podmienkach dlhé stáročia, čo nemožno plnohodnotne nahradiť laboratórnymi skúškami. Definitívne uzavretie otázky pôvodu hmoty na povrchu sekery a ďalších nálezov z hrobu 221 netreba oponáhľať.

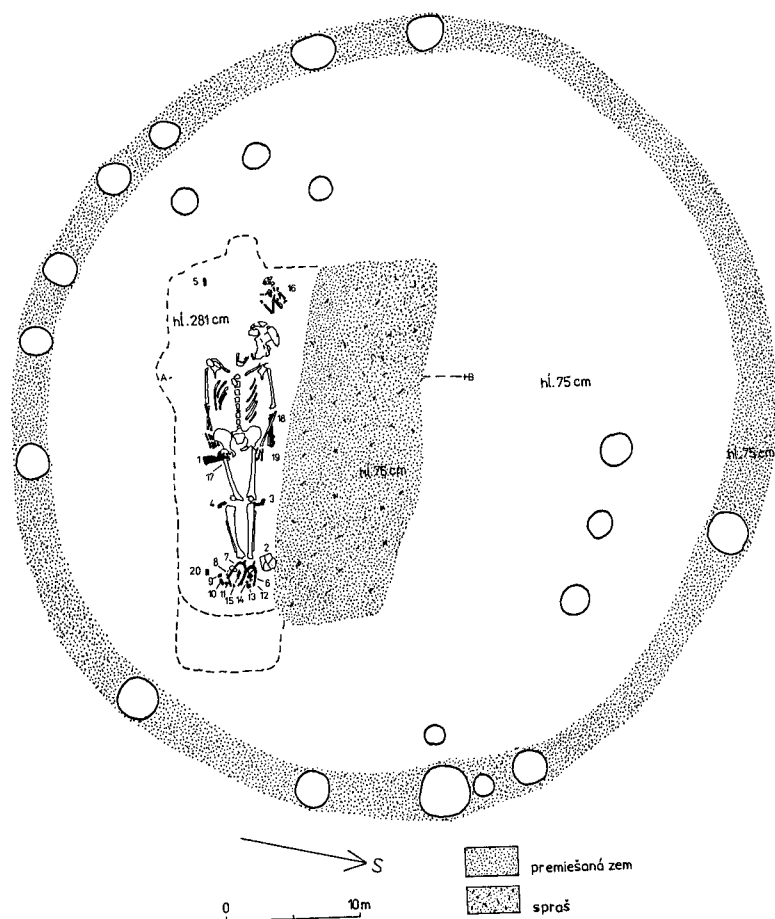
Literatúra

- BIALEKOVÁ, D. 1999: K motívu gréckeho kríža na ostrohách z Bašoviec a Nitry. In: Slovensko a európsky juhovýchod, Bratislava 1999, 109–125.
- BRZIAK, P. 1995: Analýzy povrchu sekery z hrobu 221 v Borovciach. Appendix 1. Študijné zvesti AÚ SAV, 31, 1995, 203–205.

- BRZIAK, P. – MAGULA, V. 1995: Metallographical analysis of an Iron Axe from archaeological Excavation–Borovce. *Metallography* 95, 424–427.
- GALUŠKA, L. 1998: Souprava velmože z hrobu 266/49 ze Starého Města. (K poznání neobvyklé technologie výzdoby raněstředověkých předmětů). In: *Ve službách archeologie*, Brno 1998, 95–107).
- STAŠŠÍKOVÁ–ŠTUKOVSKÁ, D. 1995: Pôvod povrchových vrstiev železnej sekery z pohrebiska v Borovciach. *Študijné zvesti AÚ SAV*, 31, 1995, 193–202.



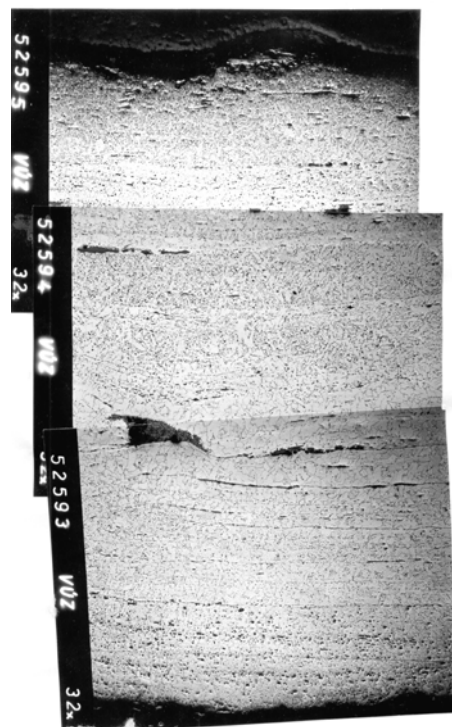
Obr. 1 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Príklad výzdoby na nákončí remeňa z garnitúry ostrôh: **a/** fotozáber, **b/** rekonštrukcia výzdoby podľa rtg záberov



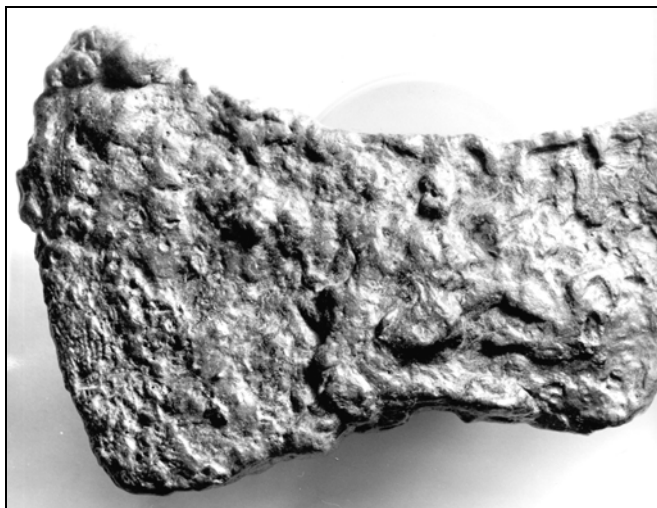
Obr. 2 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Pôdorys hrobu 221 a situovanie nálezov



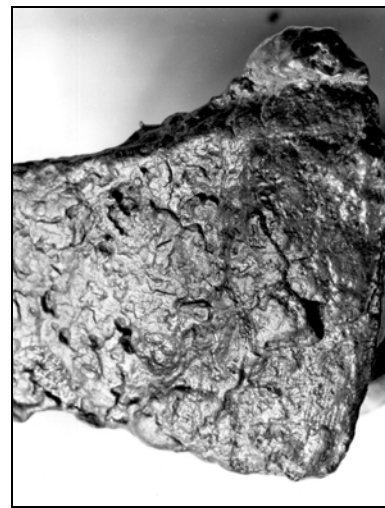
Obr. 3 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Sekera z hrobu 221 averz. Foto M. Novotná



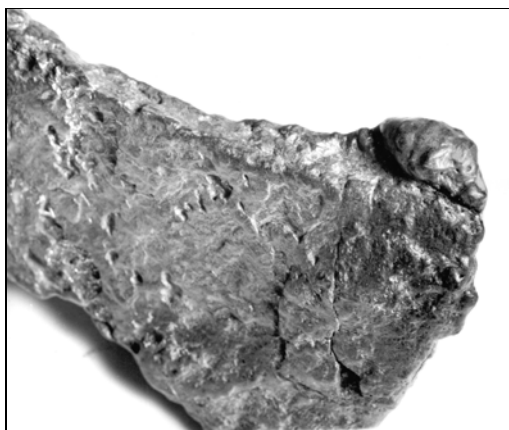
Obr. 4 Priebeh mikroštruktúry sekery z hrobu 221 dokumentovaný fotomontážou. Foto P. Brziak



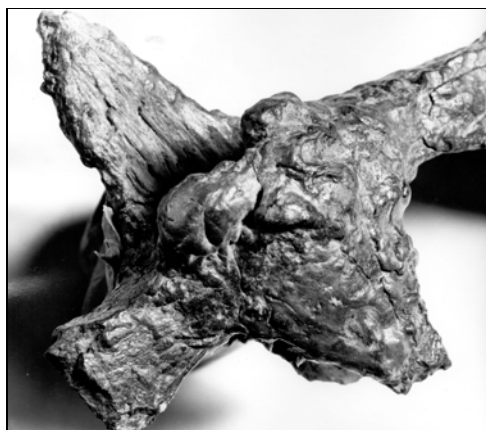
Obr. 5 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Pohľad na ostrie sekery z hrobu 221. Foto M. Novotná



Obr. 6 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Pohľad na aplikáciu nad ostrím sekery. Foto M. Novotná



Obr. 7 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Pohľad na aplikáciu nad ostrím sekery z druhej strany. Foto M. Novotná



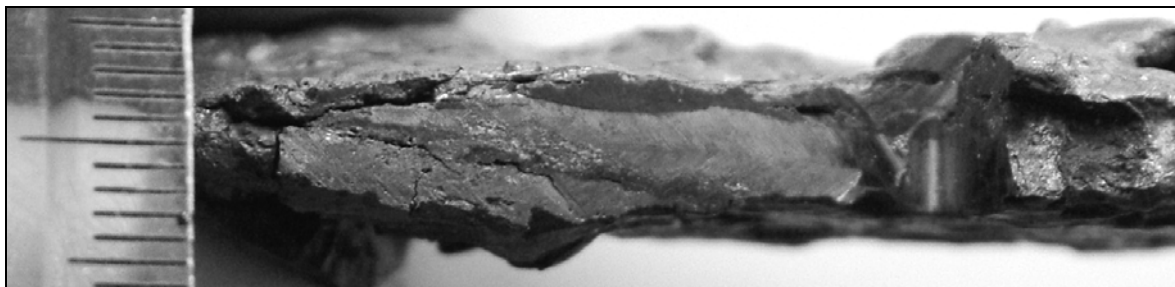
Obr. 8 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Pohľad na aplikáciu v mieste otvoru a chýbajúceho ostňa sekery. Foto M. Novotná



Obr. 9 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Detail miesta prekrytého „aplikovaným sklovým systémom“ v mieste chýbajúceho ostňa sekery. Pohľad zhora. Foto M. Novotná



Obr. 10 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Detail sekery z hrobu 221 v mieste otvoru na násadu, averz. Foto P. Kóša

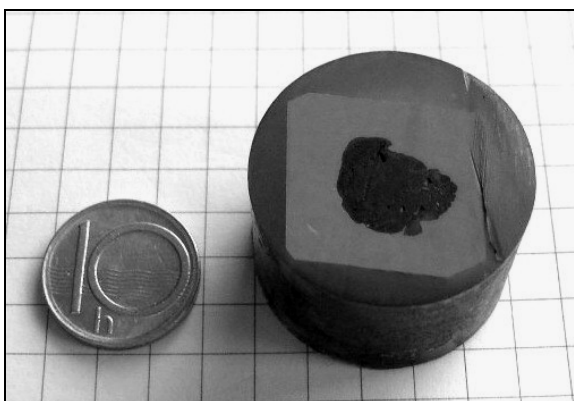


Obr. 11 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Detail rezu ostrím sekery z hrobu 221 po cca 12-tich rokoch od vyzdvihnutia z hrobu



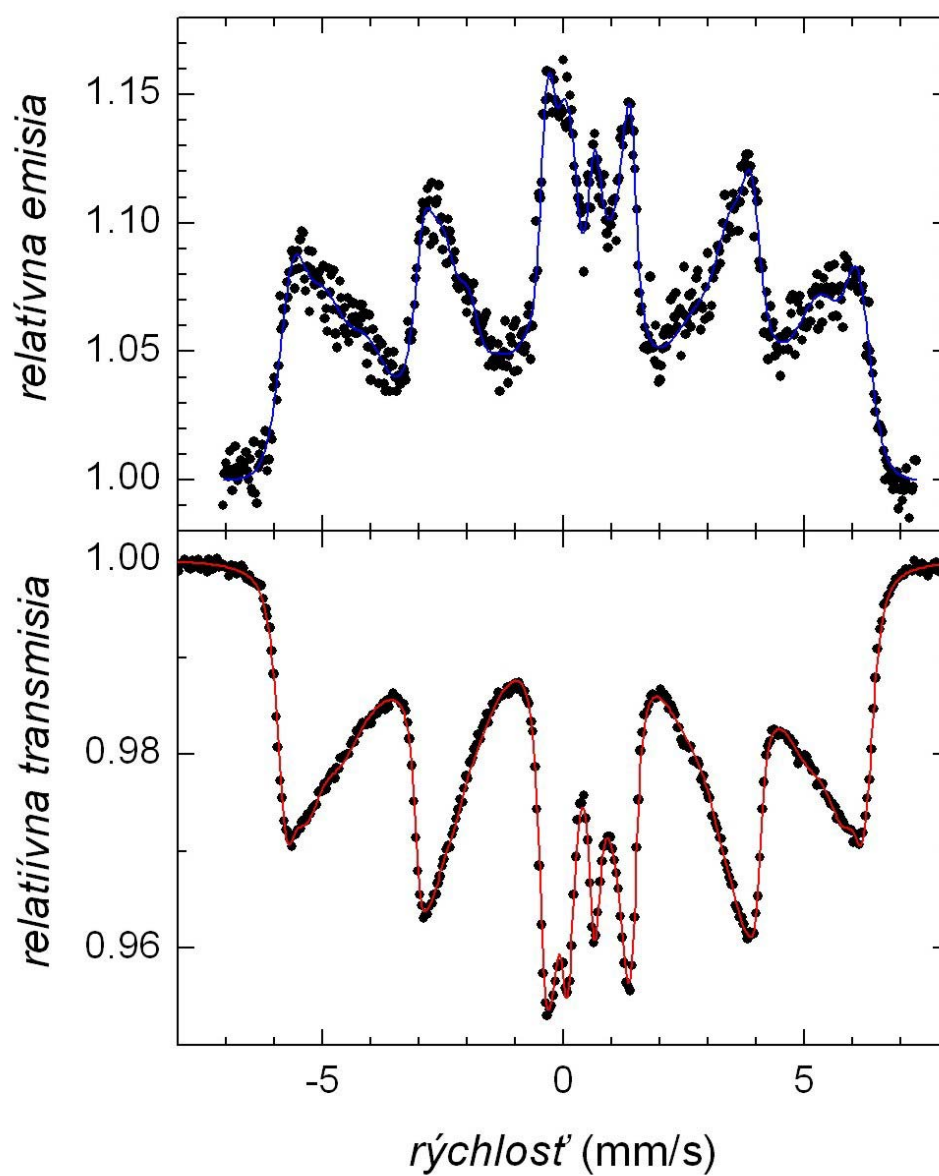
Obr. 12 Borovce, okr. Piešťany, poloha Rakovická ul. Detail na telo sekery približne v strede. Foto M. Novotná

Obr. 13 Fragment osteňu sekerky vyšetovaný Mössbauerovou spektrometriou v odrazovej geometrii



Obr. 14 Úlomok povrchovej vrstvy zo sekery, ktorý bol podrvený na prach a následne meraný transmisnou Mössbauerovou spektrometriou

Obr. 15 Kompaktný kúsok sekery zaliaty v epoxide a meraný Mössbauerovou spektrometriou



Obr. 16 Mössbauerove spektrá vzorky č. 3 (kompaktný kúsok nálepovej hmoty) zosnímané pri izbovej teplote v odrazovej (hore) a transmisnej (dole) geometrii