

# SPIS TREŚCI

## R O Z P R A W Y

JERZY KMIECIŃSKI

Szlaki handlowe jako ponadczasowy nośnik innowacji kulturowych ..... 7

HENRYK PANER, MIROŚLAW FUDZIŃSKI, KRZYSZTOF GODON

Ratownicze badania archeologiczne w obrębie autostrady A-1 na terenie województwa pomorskiego w latach 2003-2004 ..... 37

JUDYTA J. GŁADYKOWSKA-RZECZYCKA

Antropologiczne badania materiałów kostnych ze średniowiecznych i nowożytnych obiektów Pomorza Gdańskiego ..... 105

## M A T E R I A Ł Y

PIOTR A. OLSZEWSKI

Fragment grotu harpuna kościanego z okolic Bydgoszczy na tle znalezisk grotów harpunów jednorzędowych z Niżu Polskiego ..... 169

AGNIESZKA KRZYSIAK

Skarb przedmiotów z brązu z miejscowości Żelazo, gmina Smółdzino, powiat słupski ..... 187

MIROŚLAW FUDZIŃSKI, PIOTR FUDZIŃSKI

Badania ratownicze na stanowisku wielokulturowym we Władysławowie, gmina loco, stanowisko nr 3 ..... 221

MAGDALENA MĄCZYŃSKA, MAREK PAWLIKOWSKI,

JACEK ŻYCHOWSKI

Wyniki badań mineralogicznych i chemicznych grobu 104 i jego otoczenia. Cmentarzysko kultury wielbarskiej Babi Dół-Borcz, powiat Kartuzy ..... 249

MAREK OŁĘDZKI

Śladami Katualdy, młodego arystokraty markomańskiego ..... 263

MIROŚLAW MARCINKOWSKI

Wytwórczość garncarska w Elblągu (na podstawie wybranego zbioru). Część I: Ceramika średniowieczna (1237 - przełom XV i XVI wieku) ..... 271

MAGDALENA MĄCZYŃSKA, MACIEJ PAWLIKOWSKI,  
JÓZEF ŻYCHOWSKI

WYNIKI BADAŃ MINERALOGICZNYCH I CHEMICZNYCH  
GROBU 104 I JEGO OTOCZENIA.  
CMENTARZYSKO KULTURY WIELBARSKIEJ,  
BABI DÓŁ-BORCZ, POWIAT KARTUZY

Wykonano badania mineralogiczne i geochemiczne osadów z grobu 104 (okres rzymski) i jego otoczenia. Dokonano przestrzennej rekonstrukcji grobu oraz oznaczono zawartość fosforu w osadach zapelniających grób i jego najbliższe otoczenie na głębokości pochówku (205 cm). Na podstawie analiz wykonano przekrój przez grób i narysowano izolinie zawartości jonów  $PO_4^{3-}$  pomierzonych w wyciągach wodnych z osadów. Wyniki te wskazują, że produkty dekompozycji osoby pochowanej w grobie migrują pod powierzchnią gruntu w kierunku pobliskiej skarpy i dalej w kierunku rzeki Raduni.

Badania orsztyków występujących w otoczeniu grobu wskazują na sorpcję fosforu wyprowadzanego z grobu przez tlenki żelaza.

Wykonano także badania trzech brązowych zapinek (fot. 1-3) z grobu 104 oraz zapinki (fot. 4) z grobu 112, zwracając szczególną uwagę na produkty korozji brązów. Stwierdzono, że zapinki 1, 2, 3 wykonano z brązów cynowych. Zapinki te nieznacznie różnią się składem pierwiastkowym. Zapinka z grobu 112 także została wykonana z brązu cynowego, posiada jednak znaczną domieszkę ołowiu oraz niewielkie ilości cynku i srebra. Sugeruje to, że pochodzi ona z innego ośrodka wytwarzającego zapinki.

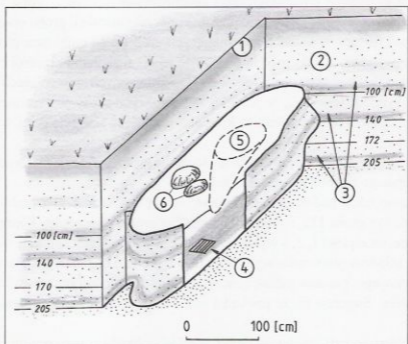
Produktami korozji brązów są tlenki, węglany, chlorki i siarczany miedzi. Część oznaczanych pierwiastków, z których powstały produkty korozji zapinek, pochodzi z dekompozycji pochówku (dotyczy to węgla, fosforu i chloru).

Cmentarzysko kultury wielbarskiej w Babim Dole-Borczu należy do grupy nekropoli z kurhanami i kręgami kamiennymi, zwanej typem Odry – Węsiory – Grzybica (Wołagiewicz 1977; 1986, s. 65-70). Badane jest od 1978 r. (Mączyńska 1995, gdzie starsza literatura; Mączyńska, Dudek 2003). Do tej pory przebadano cztery kurhany,

trzy kręgi kamienne i 115 grobów płaskich, szkieletowych i ciałopalnych, w tym kilkanaście należących do fazy wielkowiejskiej (Wiśniewska 2005). Chronologia przebadanej części cmentarzyska obejmuje fazy B 2 do C 1b/C 2.

W 2005 r. zostały przeprowadzone obserwacje geologiczne jamy grobowej szkieletowego grobu 104, z której pobrano liczne próbki do badań mineralogicznych i geochemicznych.

Jama grobowa ukazała się na głębokości 40 cm od powierzchni; w jej północnej części leżały dwa duże kamienie. Na głębokości 100 cm jama miała zarys prostokątny o zaokrąglonych rogach i wymiarach 310 x 111 cm, o zabarwieniu szarobrunatnym. W centralnej części grobu ukazało się brunatne zaciemnienie, które okazało się śladem po drzewie (?) lub wkopem rabunkowym, niedochodzącym do poziomu zabytków. Na głębokości 205 cm jama grobowa znacznie się wypłynęła, osiągając wymiary 290 x 70 cm. W środkowej partii grobu znaleziono trzy zapinki brązowe, z których dwie: A. II 38 skierowane były główką w dół, natomiast trzecia, środkowa: A. V, s. 8, forma 3b według H. Machajewskiego (1998), główką na wschód. Zapinki otoczone były resztkami tkanin, które tworzyły prostokąt 43 x 30 cm o ciemnoszarym zabarwieniu.



Ryc. 1. Rekonstrukcja grobu 104. 1 – poziom glebowy, 2 – piaski wodno-lodowcowe, 3 – poziomy orsztynowe, 4 – zaciemnienie w obszarze którego występowały badane zapinki, 5 – zarys wkopu rabunkowego, 6 – glazy narzutowe – granitognejs skandynawski

Fig. 1. Reconstruction of grave 104. 1 – soil horizon, 2 – fluvioglacial sands, 3 – hardpan horizons, 4 – darkened area where fibula brooches were found, 5 – cut of robber trench, 6 – erratic boulders – Scandinavian granitic gneiss

Prostokąt ten został wycięty w celu analizy tekstyliów. W jej trakcie znaleziono w wyciętym pasku trzy paciorki bursztynowe obok zapinek.

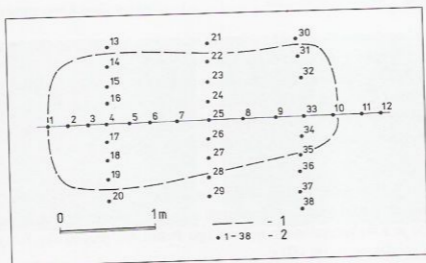
W profilu jama grobowa miała kształt trapezowaty o zaokrąglonych dolnych rogach i wypełnisko jasnobrunatno-szarym. Jama uległa wypłyceniu na głębokości 215 cm.

Wszystkie trzy zapinki z grobu 104 zostały poddane analizie metalograficznej, a dodatkowo także prowincjonalnorzymska fibula z emalią znaleziona w grobie 112. Zapinka z grobu 112 reprezentuje typ 7.13 według E. Riha (Riha 1979, s. 189-190, tabl. 61.1606-1614; Mączyńska, Urbaniak, w druku), a na podstawie dwóch towarzyszących jej fibul A. V 128 można datować ją na fazę B 2b. Na tę samą fazę datowane są także zapinki z grobu 104.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Próbki do badań mineralogicznych i geochemicznych pobrano z grobu 104 (ryc. 1) z głębokości 205 cm, to jest głębokości, na której znajdował się pochówek (według schematu pokazanego na ryc. 2). Próbki te reprezentują średnio- i gruboziarniste zmieszane przez kopanie grobu piaski wodnolodowcowe, zawierające domieszkę tlenków i wodorotlenków żelaza.

Dodatkowo do badań mineralogicznych pobrano próbki ze stref nienaruszonych z otoczenia grobu, w szczególności z występujących w piaskach warstw orsztynowych zawierających tlenki i wodorotlenki żelaza.

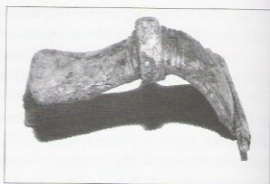


Ryc. 2. Miejsca pobierania próbek do analizy z przekroju grobu 104 i jego otoczenia na głębokości pochówki (205 cm).  
1 – zarys grobu, 2 – numery próbek

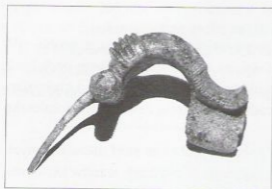
Fig. 2. Location of samples taken for analysis from cross-section of grave 104 and its vicinity at the depth of the burial (205 cm).  
1 – grave cut, 2 – sample numbers



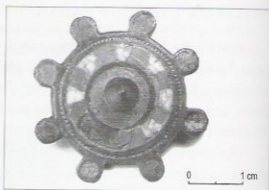
Fot. 1. Zapinka z grobu 104  
Photo. 1. Fibula from grave 104



Fot. 2. Zapinka z grobu 104  
Photo. 2. Fibula from grave 104



Fot. 3. Zapinka z grobu 104  
Photo. 3. Fibula from grave 104



Fot. 4. Zapinka z grobu 112  
Photo. 4. Brooch from grave 112

Materiał do badań (fot. 1–4) stanowiły także trzy brązowe zapinki z grobu 104 (próbki 1, 2, 3) oraz jedna zapinka (nr 4) z grobu 112.

W badaniach mineralogicznych wykorzystano mikroskopię polaryzacyjną (analizy sedymentów) oraz skaningową (analizy orsztyków). Natomiast badania chemiczne prowadzono metodą EDS (analizy orsztyków) oraz metodą spektrofotometryczną (oznaczenia zawartości jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ ) roztworów z wyciągów wodnych osadów.

#### MIKROSKOPIA POLARYZACYJNA

Badania osadów obejmowały analizy mikroskopowe w świetle spolaryzowanym preparatów proszkowych wykonanych z osadu stanowiącego otoczenie grobu. Prowadzono je z wykorzystaniem mikroskopu Polmi A z przystawką fotograficzną. Stosowano powiększenia do 150 x.

#### MIKROSKOPIA SKANINGOWA

Mikroskopia skaningowa obejmowała obserwacje morfologii żelazistych koncentracji (orsztyków) występujących wokół grobu. Metodą tą dokonano także obserwacji produktów korozji brązowych zapinek odkrytych w grobie 104. Badania prowadzono za pomocą mikroskopu Jeol 540 z przystawką do analiz EDS. Stosowano powiększenia do 2000 x.

## OZNACZENIA CHEMICZNE METODĄ EDS

Analizy te prowadzono za pomocą przystawki współpracującej z mikroskopem Jeol 540. Obejmowały one ilościowe analizy składu chemicznego mineralizacji żelazowej występującej wokół grobu oraz analizy produktów korozji powstałych na brązowych zapinkach.

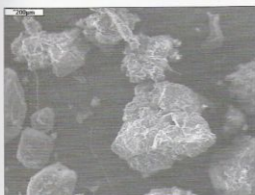
## OZNACZENIA SPEKTROSKOPOWE

Fosfor w próbkach pochodzących z poziomu pochówku oznaczano spektrofotometrycznie, wykorzystując spektrofotometrię w zakresie widzialnym. Wykorzystano w tym wypadku tworzenie przez fosforany kompleksów z wanadem i molibdenem w środowisku kwaśnym i powstawanie kompleksu barwnego kwasu wanadomolibdenofosforowego. Dla oznaczeń zastosowano spektrofotometr Spekol, gdzie użyto fali o długości od 400-420 nm. Uzyskano dokładność na poziomie od 0.01-0.05 mg/dm<sup>3</sup> (0,01-0,05 ppm).

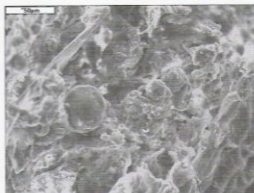
## WYNIKI

## A. WYNIKI OZNACZEŃ FOSFORU W PIASKACH NA GŁĘBOKOŚCI POCHÓWKU

Wyniki badań mikroskopowych osadu stanowiącego zasypisko grobu 104 wskazują, że jest to piasek średnio- i gruboziarnisty zawierający pojedyncze narzutniki skandynawskiego materiału polodowcowego. W materiale tym występują w rozproszeniu lepidokrokit, getyt i limonit, które stanowią zmieszane podczas kopania i zasypywania grobu laminy orsztynowe (fot. 5A). Na powierzchni skorodowanych zapinek zauważono koncentracje wtórnych drobnoziarnistych produktów korozji (fot. 5B).



A



B

Fot. 5. A – fragmenty pokruszonej laminy orsztynowej zawierającej koncentracje tlenków żelaza z zasypiska grobu 104; B – fragment powierzchni skorodowanej zapinki z widocznymi drobnoziarnistymi skupieniami wtórnych produktów korozji. Mikroskop skanujący, powiększenia wg skali

Photo. 5. A – fragments of crushed hardpan lamina containing concentrations of iron oxide from the fill of grave 104; B – fragment of corroded fibula surface with fine-grained concentrations of secondary corrosion products visible. Scanning microscope image, magnification as stated

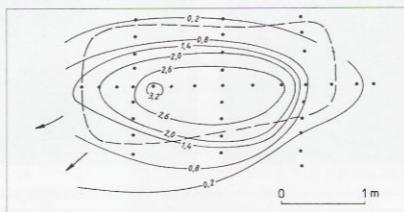
Tabela 1. Zawartość fosforu w przeliczeniu na  $PO_4^{3-}$  (mg/l) w osadach grobu 104 i jego otoczenia. Głębokość 205 cm. Babi Dół-Borcz

Table 1. Phosphorous content calculated as  $PO_4^{3-}$  (mg/l) in sediments of grave 104 and its vicinity. Depth: 205 cm. Babi Dół-Borcz

Próbka nr	$PO_4^{3-}$	Próbka nr	$PO_4^{3-}$
1	1.8	20	1.0
2	2.0	21	0.2
3	2.5	22	0.5
4	2.5	23	2.0
5	3.3	24	2.8
6	2.7	25	3.0
7	2.9	26	3.1
8	3.1	27	2.8
9	2.8	28	2.5
10	0.3	29	1.1
11	0.4	30	0.2
12	0.0	31	0.1
13	0.2	32	0.8
14	0.4	33	0.5
15	1.6	34	0.3
16	2.3	35	0.3
17	2.6	36	0.2
18	2.0	37	0.0
19	1.1	38	0.0

Oznaczenia zawartości fosforu zestawiono w tabeli 1 oraz pokazano na mapce rozmieszczenia fosforu w poziomie pochówku na głębokości 205 cm (ryc. 3).

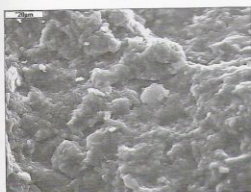
Wyniki oznaczeń fosforu dowodzą, że zarówno osad w otoczeniu grobu, jak i osad zasypiska w poziomie pochówku (205 cm) zawierają znikome ilości fosforu genetycznie związanego z dekompozycją kości (Pawlikowski, Niedźwiedzki 2002).



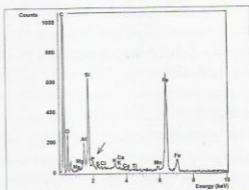
Ryc 3. Mapa zawartości jonu  $PO_4^{3-}$  (w mg/l) w piaskach zasypiska grobu i jego otoczenia na poziomie pochówku w grobie 104 (205 cm). Linia przerywana – zarys grobu. Strzałki wskazują kierunek migracji jonów  $PO_4^{3-}$  w stronę skarpy

Fig. 3. Map of  $PO_4^{3-}$  ion content (mg/l) in the sands of the grave fill and its vicinity in the burial horizon of grave 104 (205 cm). Dashed line denotes grave cut. Arrows indicate migration direction of  $PO_4^{3-}$  ions towards embankment

## B. WYNIKI BADAŃ MINERALOGICZNYCH ŻELAZISTYCH WARSTEWK ORSZTYNOWYCH WYSTĘPUJĄCYCH W NIENARUSZONYCH PIASKACH WOKÓŁ GROBU



A



B

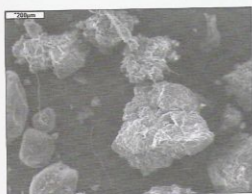
Fot. 6. A – mikroskopowy obraz koncentracji tlenków żelaza z otoczenia grobu; B – widmo EDS koncentracji pokazanej na fotografii 6A. Obok energetycznych pików C, O, Si, Al i Fe, Mn i K widoczny słaby pik fosforowy (strzałka)

Photo. 6. A – microscope image showing concentration of iron oxide in grave surroundings; B – EDS spectrum of concentration shown in Photo. 6A. Alongside the high-energy peaks of C, O, Si, Al and Fe, Mn and K a weak phosphorous peak is visible (arrow)

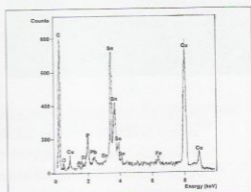
## C. WYNIKI ANALIZ PRODUKTÓW KOROZJI BRĄZOWYCH ZAPINEK

## Zapinka 1

Badania tej zapinki dowodzą, że brąz użyty do jej wykonania, obok miedzi będącej głównym jej składnikiem, posiada istotną domieszkę cyny (Sn). Dodatkowo obserwuje się w brązie niewielką domieszkę ołowiu (fot. 7A, B).



A



B

Fot. 7. A – struktura zapinki nr 1. Widoczne drobnokrystaliczne wydzielania w obrębie jednolitej masy brązowej oraz pierzasty fragment grzybnii; B – energetyczne widmo EDS z powierzchni pokazanej na fotografii 7A

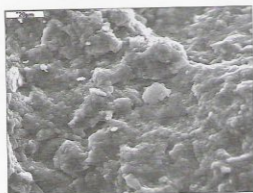
Photo. 7. A – structure of fibula 1. Fine crystalline secretions can be seen within the homogeneous mass of bronze and feathery fragment of mycelium; B – EDS spectrum of surface shown in Photo. 7A



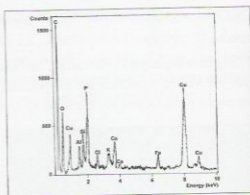
W badanym otoczeniu zapinki występują także śladowe ilości żelaza, które podobnie jak obecność fosforu (P) należy wiązać z rozwijającymi się procesami korozji. W ich wyniku metalowe zapinki, a przede wszystkim podstawowy ich składnik – miedź, reaguje z fosforem. Natomiast krystalizacja śladowych ilości związków żelaza odbywa się podobnie, jak zachodzą procesy prowadzące do powstawania warstwek orsztynowych.

## Zapinka 2

W zapince tej szczególną uwagę zwrócono na produkty korozji brązu. Badania skaningowe dowodzą, że obok stref niekryształicznych w warstewce korozyjnej występują partie o drobnokryształicznym charakterze (fot. 8A). Są to najczęściej miejsca, w których materiał niekryształiczny współwystępuje z drobnokryształicznymi fazami mineralnymi. Analizy chemiczne EDS wykonane dla próbek pobranych z badanej powierzchni (fot. 8B) dowodzą, że w tej zapince produkty korozji to głównie fosforany. W produktach korozji brązu występuje także wapń (Ca), co potwierdza, że fosfor pochodzi z kości pochówku. Domieszki niewielkich ilości Al, Si i K w produktach korozji należy wiązać prawdopodobnie ze śladową domieszką minerałów ilastych. Interesujący jest znaczny udział w produktach korozji węgla i tlenu (fot. 8B).



A



B

Fot. 8. A – bezpostaciowe produkty korozji zapinki zawierające jasne, drobne kryształki wtórnych substancji; B – energetyczne widmo EDS z powierzchni zapinki

Photo. 8. A – amorphous corrosion products of fibula containing pale, fine crystals of secondary substances; B – EDS spectrum of fibula surface

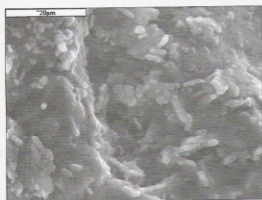
Zawartość tych pierwiastków potwierdza także występowanie węglanów miedzi (malachit ?) w skorodowanym metalu pokazanym na fotografii 8A. Na wykresie z EDS widoczny jest wysoki pik fosforowy. Natomiast występowanie jonów chlorokowych w roztworach wodnych produktów korozji potwierdzają chlorki miedzi. Interesujące jest, że w produktach korozji brak jest związków cyny, która podobnie

jak w pozostałych zapinkach jest jednym z głównych pierwotnych składników brązu. Sugeruje to, że jony cyny oraz czarny proszek odmiany cyny  $\alpha$ , powstały w procesie fizycznym, są usuwane z zapinek w procesie wolno postępującej korozji.

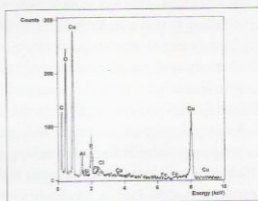
### Zapinka 3

W brązie tej zapinki obserwowano strukturalne niejednorodności. Zauważono w nim wtrącenia nieco zasobniejsze w cynę, ale także zawierające niemal wyłącznie miedź najprawdopodobniej w formie węglanu, malachitu (fot. 9A, B). Dodany minerał jest tu drobnokrystaliczny. Taki sposób występowania miedzi jest zastanawiający i sugeruje, że do już istniejącego stopu dorzucono okruchy minerałów miedzi, które ze względu na niską temperaturę nie uległy przetopieniu i homogenizacji ze stopem. Obecność wspomnianych okruchów nie może wynikać ze złego mieszania stopu brązowego, bowiem brąz otrzymuje się ze stopienia i zmieszania już oczyszczonych metali (w tym wypadku Cu i Sn), a nie minerałów tych metali.

Z obserwacji wynika, że omawiane fragmenty minerałów miedzi dodawane do brązu są porowate. Ich obecność sugeruje niską temperaturę topienia brązu, bowiem w wyższych temperaturach węglany (w tym wypadku najprawdopodobniej malachit) uległyby dysocjacji.



A



B

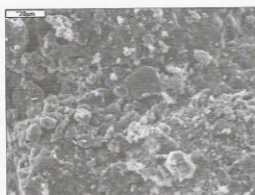
Fot. 9. A – strefa brązu zbudowana z węglanu miedzi (malachit?); B – energetyczne widmo EDS wrostka na powierzchni zapinki z brązu pokazanego na fot. 9A

Photo. 9. A – bronze zone consisting of copper carbonate (malachite?);  
B – EDS spectrum of inclusion on surface of bronze fibula shown in Photo. 9A

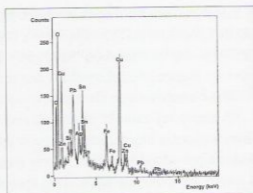
### Zapinka 4

Zapinka ta została wykonana z brązu cynowego i pochodzi z grobu nr 112.

Jest to jednak brąz zdecydowanie inny niż użyty do wykonania poprzednich zapinek (fot. 10A, B). Odmienność ta polega na domieszce ołowiu i cynku oraz srebra. Dowodzi ona, że zapinkę wykonano najprawdopodobniej w innej pracowni produkującej brązy o innych parametrach technologicznych, czyli stosującej inną recepturę.



A



B

Fot. 10. A – morfologia produktów korozji zapinki; B – energetyczne widmo EDS produktów korozji z powierzchni zapinki

Photo. 10. A – morphology of fibula corrosion products; B – EDS spectrum of corrosion products on fibula surface

## DYSKUSJA

Osady otaczające grób oraz samo zasypisko, oprócz pierwotnych minerałów związanych z warunkami polodowcowymi takich jak kwarc, skalenie i inne zawierają wtórne minerały żelazowe tworzące się w strefie oscylacji poziomu wód gruntowych. Reprezentują je getyt, lepidokrokit i limont. Tworzą one smugi orszynowe lub występują jako drobne koncentracje w zasypisku grobu.

Minerały te charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi (Kotlarczyk, Ratajczak 2002). Zawierają one także zmienne ilości fosforu pochodzącego z dekompozycji pochówku (Żychowski, Pawlikowski, Lach, w druku).

Analizy chemiczne osadu pochodzącego z poziomu pochówku dowodzą, że ilości występującego w nich fosforu, pochodzącego z dekompozycji szkieletu pochówku, są małe i nie przekraczają kilku ppm. Wykonane na podstawie oznaczeń izolinie rozmieszczenia jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w przekroju grobu 104 dowodzą, że migrują one wraz z wodami gruntowymi ku pobliskiej rzece Raduni. Przyjmując za wskaźnikowe jony  $\text{PO}_4^{3-}$ , należy przypuszczać, że pozostałe produkty dekompozycji pochówku migrowały setki lat i migrują nadal w tym kierunku.

Badania produktów korozji pokrywających brązowe zapinki z grobu 104 wskazują, że są one słabo krystaliczne. Ich niewielkie ilości oraz zabytkowy charakter zapinek nie zezwalają na wykonanie oznaczeń fazowych, np. metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Obserwacje prowadzone metodą mikroskopii skaningowej oraz analizy chemiczne prowadzone metodą EDS wskazują, że zapinki wykonano z brązów cynowych, przy czym zapinki 1, 2, 3 są pod względem chemicznym do siebie podobne.

Zapinka 4 pochodząca z grobu 112 ma odmienny skład chemiczny i zawiera znaczną ilość ołowiu oraz niewielką ilość cynku i srebra. Sugeruje to jej inną proveniencję, niż to ma miejsce w wypadku zapinek 1, 2, 3.

Produkty korozji zapinek to głównie minerały miedzi, które tworzą połączenia z dwutlenkiem węgla (węglany), chlorem (chlorki) oraz fosforem (fosforany). Ponieważ w naturalnych osadach wokół badanego stanowiska wspomniane składniki nie występują, należy przypuszczać, że pochodzą one z dekompozycji pochówku. Przykładowo,  $\text{CO}_2$  jest produktem utleniania substancji organicznej (Forbes, Stuart, Dent 2004). Chlor prawdopodobnie pochodzi z apatytu kostnego, gdzie zastępuje częściowo jony  $\text{OH}^-$  (Pawlikowski, Niedźwiedzki 2002; Dent, Forbes, Stuart 2004). Natomiast jony fosforanowe występują pospolicie w obszarach objętych aktywnością człowieka i są traktowane jako wskaźniki tej działalności (Brzeziński, Dulinicz, Kobyliński 1983). W produktach korozji badanych zapinek znajdują się także genetycznie związane z apatytem kostnym pierwiastki dekompozycji pochówku.

Stan zachowania zapinek jest wyjątkowo dobry, jak na zmienne warunki panujące w podłożu od setek lat. Małe ilości produktów korozji wskazują na ograniczoną korozję chlorkową, tzw. trąd brązu. Stwierdzono na zapinkach chlorki miedziowe, prawdopodobnie zasadowe, a nie obojętne, gdyż w przeciwnym wypadku rozwinęłyby się korozja. Nawet niewielkie ilości obojętnej chlorku  $\text{CuCl}$  (I) prowadzą do szybkiego rozwoju korozji brązu. Naturalną osłoną zapinek jest patyna, która zapewne powstała jeszcze przed złożeniem do grobu. Patynę tę tworzą, potwierdzone w badaniach, węglany i siarczan miedziowy. Duży udział w brązie cyny nie przekłada się na większe ilości produktów korozji, które w niewielkiej ilości potwierdzono w badaniach. Zapewne wynika to z mało zaawansowanego procesu degradacji chemicznej i fizycznej cyny. Brak białych wykwitów na zapinkach nie wskazuje na utlenianie cyny do tlenku  $\text{SnO}_2$ . Pojawienie się nawet niewielkiej ilości tego tlenku, zarodników utleniania, podobnie jak w wypadku brązu, prowadzi do szybkiego rozwoju korozji. W długim okresie pobytu zapinek w grobie podlegały one zmianom termicznym. Temperatura podczas mroźnych zim, np. podczas małej epoki lodowej w średniowieczu, obniżała się w gruncie znacznie poniżej  $13,2^\circ\text{C}$ . Jest to graniczna temperatura, poniżej której powinna wystąpić przemiana fizyczna cyny z postaci alotropowej  $\beta$  na  $\alpha$ . Brak czarnego proszku w osadach wskazuje z jednej strony na brak tego procesu, a z drugiej na jego migrację z wodą ku Raduni. Ten ograniczony proces jest prawdopodobnie uwarunkowany obecnością między innymi wykazanego w zapinkach ołowiu (fot. 7B, 10B). Nawet małe jego ilości zapobiegają przechodzeniu odmiany  $\beta$  w  $\alpha$ . Wykazane w brązie wtrącenia okruchów minerałów miedzi w postaci węglanów (malachit ?) zawierają także ołów (fot. 9B). Z rozważań tych wynika, że prawdopodobnie celowo wrzucono je do stopu w okresie zastygania. Stosunkowo wysoka jeszcze temperatura doprowadziła do selektywnej dysocjacji niektórych minerałów, stąd porowatość niejednorodnych okruchów. Postacie drobnokrystaliczne produktów korozji (fot. 8A) wskazują na okresową stabilizację warunków sprzyjających krystalizacji. Okresy te nie były jednak długie i nie pozwalały na jej rozwój. Pochówek ten w związku z tym podlegał zmianom warunków atmosferycznych. Produkty korozji odprowadzane

były okresowo. Stwierdzony proces ograniczonej korozji w dużym stopniu ogranicza się do potwierdzonych w podłożu pierwiastków, np. Fe, Al., Si, K oraz pierwiastków pochodzących z dekompozycji człowieka, np. P, Ca (fot. 8B).

Adresy autorów:

prof. dr hab. Magdalena Mączyńska  
Instytut Archeologii  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Pomorska 96  
91-402 Łódź

prof. dr hab. inż. Maciej Pawlikowski  
Zakład Mineralogii  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
al. Mickiewicza 30  
30-059 Kraków

dr Józef Żychowski  
Instytut Geografii  
Akademia Pedagogiczna  
ul. Podchorążych 2  
30-086 Kraków

## BIBLIOGRAFIA

- Brzeziński W., Dulnicz M., Kobyliński Z.  
1983 *Zawartość fosforu w glebie jako wskaźnik dawnej działalności ludzkiej*, „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, nr 31, s. 277-297.
- Dent B. B., Forbes S. L., Stuart B. H.  
2004 *Review of human decomposition process in soil*, „Environmental Geology”, nr 45, s. 76-85.
- Forbes S. L., Stuart R. H., Dent B. B.  
2004 *The effect of the burial environment on adipocere formation*, Forensic Science Int. DTD 5, s. 1-11.
- Kotlarczyk J., Ratajczak T.  
2002 *Ochra karpacka z Czerwonek Hermanowskich koło Tylicza*, Kraków, s. 120.
- Machajewski H.  
1998 *Die Fibeln der Gruppe V, Serie 8, im östlichen Teil Mitteleuropas*, [w:] (ed.) J. Kunow, *100 Jahre Fibelformen nach Oscar Almgren. Forschungen zur Archäologie im Land Brandenburg*, nr 3, Wünsdorf, s. 187-196.
- Mączyńska M.  
1995 *Babi Dół-Borcz, Wojewodschaft Gdańsk, Gemeinde Somonino, Fundstelle 2*, „Recherches Archéologiques de 1991 et 1992”, s. 46-50.
- Mączyńska M., Dudek A.  
2003 *Badania cmentarzyska z wczesnego okresu żelaza i z okresu rzymskiego w Babim Dole-Borczu, powiat Kartuszy, stanowisko 2*, [w:] *XIII Sesja pomorzoznawcza*, (red.) M. Fudziński i H. Paner, vol. 1: *Od epoki kamienia do okresu rzymskiego*, Gdańsk, s. 271-275.
- Mączyńska M., Urbaniak A.  
w druku *Fibula prowincjonalnorzymska z emalią z cmentarzyska kultury wielbarskiej w Babim Dole-Borczu, pow. Kartuszy*.
- Riha E.  
1979 *Die römischen Fibeln aus Augst und Kaiseraugst*, „Forschungen in Augst”, nr 3, Augst.
- Pawlikowski M., Niedźwiedzki T.  
2002 *Mineralogia kości*, Kraków, s. 111.
- Wiśniewska A.  
2005 *Sprawozdanie z badań archeologicznych na stanowisku fazy wielkowiejskiej w Babim Dole-Borczu, pow. Kartuszy w sezonie 2003* [w:] *XIV Sesja pomorzoznawcza*, (red.) M. Fudziński i H. Paner, vol. 1: *Od epoki kamienia do okresu rzymskiego*, Gdańsk, s. 415-423.
- Wołagiewicz R.  
1977 *Kurhany i kręgi kamienne w Grzybnicy*, Koszalin.

Wołagiewicz R.

1986 *Die Goten im Bereich der Wielbark-Kultur*; [w:] „Peregrinatio Gothica. Archaeologia Baltica”, nr 7, Łódź, s. 63-98.

Żychowski J., Pawlikowski M., Lach J.

w druku *Produkty dekompozycji szczątków organicznych na przykładzie masowego grobu w Niepołomicach*.

MAGDALENA MĄCZYŃSKA, MACIEJ PAWLIKOWSKI,  
JÓZEF ŻYCHOWSKI

## RESULTS OF MINERALOGICAL INVESTIGATION OF GRAVE 104 AT THE BABI DÓŁ SITE NEAR GDAŃSK

### SUMMARY

Mineralogical investigation of grave 104 (Roman period) was conducted using polarizing light microscopy, scanning microscopy, spectrometry and EDS.

Attention focused on determining the amount of phosphorus present in the burial horizon (depth: 205 cm). The results obtained were used to prepare a  $\text{PO}_4^{3-}$  map showing the main direction of migration of body decomposition products. It was concluded that the elements in question are carried by groundwater in the direction of the nearby River Radunia.

Analysis revealed that the bronze fibula brooches found in this grave were of diverse chemical composition, suggesting that they were made at various workshops. Analysis was also carried out on the corroded surfaces of the brooches, revealing the presence of secondary phosphates resulting from a reaction between the bronze and body decomposition products.