



Narodowe Centrum Badań Jądrowych
National Centre for Nuclear Research
ŚWIERK

Rozprawa Doktorska

Mikroanaliza wczesnośredniowiecznych zabytków zawierających stopy srebra

Ewelina Agnieszka Miśta – Jakubowska

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Turos

Promotor pomocniczy: dr Aneta Gójska

Otwock – Świerk 2020

PODZIĘKOWANIA

Składam podziękowania mojemu Promotorowi prof. dr hab. Andrzejowi Turosowi za możliwość współpracy, wsparcie i stworzenie płaszczyzny dla rozwoju naukowego. Dziękuję mu za zainteresowanie tematem, cenne wskazówki i poświęcony mi czas, a przede wszystkim za cierpliwość jaką wykazał się w trakcie naszej współpracy.

Chciałabym podziękować dr Anecie Gójskiej za wsparcie naukowe przy pisaniu pracy jak również za pomoc przy rozwiązywaniu zagadek przeszłości przy użyciu narzędzi fizykochemicznych.

Dziękuję Kolegom i Koleżankom archeologom za czas poświęcony na dyskusje, które stanowiły dla mnie podstawę wnioskowania metodologicznego. Na tej płaszczyźnie podziękowania składam głównie dr hab. Władysławowi Duczko prof. AH, dr hab. Grzegorzowi Żabińskiemu prof. AJD, Renacie Czech Błońskiej, Maciejowi Widawskiemu, dr Alaksandrze Rzeszotarskiej – Nowakiewicz oraz Krystianowi Treli.

Dziękuję wszystkim, którzy wspierali mnie w dążeniu do celu, a których nie jestem w stanie tutaj wymienić, gdyż zajęłoby to wiele dodatkowych stron. Niemniej jednak pragnę wymienić kilka osób, których pominąć nie mogę: dziękuję Pawłowi Kalbarczykowi, prof. dr hab. Grzegorzowi Wrochnie, dr Cezaremu Pochrybniakowi oraz dr Jackowi Milczarkowi.

Szczególne podziękowania za ciepło jakim mnie obdarzyli w ciężkich chwilach kieruję Mężowi oraz Teściom. Za wsparcie podczas wyboru ścieżki rozwoju dziękuję Mamie.

Mężowi dodatkowo dziękuję za pomoc przy opracowaniu strony graficznej pracy.

Badania zostały przeprowadzone w ramach realizacji grantu *“Studia nad pochodzeniem i cyrkulacją srebra we wczesnośredniowiecznej Polsce poprzez analizy izotopowe ołowiu”* (NCN UMO-2013/09/B/HS3/03289).

Streszczenie

Nowoczesne badania obiektów zabytkowych korzystają z metod fizykochemicznych w celu udzielenia odpowiedzi na pytania spoza obszaru zainteresowań konwencjonalnego warsztatu historyka. Dotyczy to badań z pogranicza dziedzin, w tym badań materiałowych opartych na określaniu składu pierwiastkowego i izotopowego. Wyniki takich analiz umożliwiają badanie proveniencji geologicznej oraz przybliżanie technologii wykonania obiektu w oparciu o interpretację rejestrowanych zjawisk fizykochemicznych, rozpatrywanych w odniesieniu do danych historycznych. Niniejsza rozprawa przedstawia propozycję metodologii i wyniki prac badawczych nad srebrem wczesnośredniowiecznym realizowanych w ramach grantu *“Studia nad pochodzeniem i cyrkulacją srebra we wczesnośredniowiecznej Polsce poprzez analizy izotopowe ołowiu”* (NCN UMO-2013/09/B/HS3/03289). W efekcie całych prac projektowych przebadano około 220 obiektów pochodzących z ośmiu skarbów polskich, przy czym w niniejszej pracy, w celu pokazania metody transformacji danych, opracowano wybrane wyniki. Mikroinwazyjna technika spektrometrii mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej z ablacją laserową została użyta do oznaczenia stosunków izotopowych ołowiu w próbkach. Uzyskane dane uwzględniające niejednorodność obiektów opracowano statystycznie przy użyciu modelu Liniowej Analizy Dyskryminacyjnej i porównano z danymi złożowymi, przeprowadzając analizę proveniencyjną. Wyniki badań izotopowych dla poszczególnych grup zabytków wsparło obszerną analizą zmienności składu pierwiastkowego w mikroobszarach wykonaną przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską. Wyniki badań pozwoliły na odkrycie istnienia rdzeni na bazie stopu miedzi w monetach typu denary krzyżowe, co dotychczas było jedynie przypuszczeniem wśród

numizmatyków. W przypadku ozdób pozwoliły na wytypowanie grup technologicznych w oparciu o analizę zmienności składu pierwiastkowego na powierzchni. Analizy izotopowe, uwzględniające niejednorodność surowca, pokazały, że ozdoby i monety zostały wykonane ze złóż niemieckich i polskich ze znacznym dodatkiem kruszczu wschodniego, pochodzącego z przetopu dirhemów. Dla srebra lanego typu placki udowodniono, iż jest to produkt rodzimy powstały z bezpośredniej ekstrakcji złóż polskich i czeskich. Ze względu na liczebność i unikatowy charakter skarbów srebrnych z Polski i Skandynawii badania będą pogłębiane w oparciu o wypracowaną w pracy metodologię.

Spis treści

I. WSTĘP.....	1
II. STOPY SREBRA W ZABYTKACH DATOWANYCH NA WCZESNE WIEKI ŚREDNIE. ZARYS TECHNOLOGII.....	7
II.1. Techniki wytwarzania.....	8
II.1.1. Przygotowanie i pozyskanie surowca stopowego.....	12
<i>II.1.1.1. Charakterystyka pierwiastkowa europejskich złóż srebronośnych eksploatowanych w dobie wczesnego średniowiecza.....</i>	<i>12</i>
<i>II.1.1.2. Sposoby pozyskiwania srebra ze złóż w dawnych czasach.....</i>	<i>17</i>
II.1.2. Mennictwo.....	22
II.1.3. Złotnictwo.....	25
II.3. Znaleziska na terenie Polski.....	26
III. STAN WIEDZY O ZABYTKACH ZAWIERAJĄCYCH STOPY SREBRA.....	31
IV. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA Z MATERIAŁ.....	54
IV. 1. Oddziaływanie elektronów z materiałem.....	55
IV.2. Promieniowanie rentgenowskie.....	64
IV.3. Ablacja laserowa.....	66
V. EKSPERYMENT I ANALIZA DANYCH.....	68
V.1. Podstawy zastosowanych technik analizy składu.....	68
V.1.1. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM).....	68
V.1.2. Mikroanaliza rentgenowska EDX.....	72

V.1.3 Spektrometria Mas.....	74
V.2. Obiekty badań.....	81
V.3. Metodologia.....	83
V.3.1. Aparatura i sposób próbkowania.....	84
<i>V.3.1.1. SEM – EDX.....</i>	<i>84</i>
<i>V.3.1.2. LA – ICP - QMS.....</i>	<i>86</i>
V.3.2. Model liniowej analizy dyskryminacyjnej LDA.....	88
VI. WYNIKI BADAŃ.....	91
VI.1. Analiza składu pierwiastkowego.....	91
VI.1.1. Monety.....	91
VI.1.2. Srebro surowe.....	125
VI.1.3. Ozdoby.....	137
VI.2. Analiza składu izotopowego ołowiu.....	155
VI.2.1. Monety wschodnie. Dirhemy.	
Test wiarygodności metody.....	158
VI.2.2. Złoża.....	166
VI.2.3. Obiekty archeologiczne.....	172
<i>VI.2.3.1. Srebro lane. Placki.....</i>	<i>172</i>
<i>VI.2.3.2. Monety polskie i niemieckie.....</i>	<i>176</i>
<i>VI.2.3.3. Ozdoby.....</i>	<i>182</i>
VI. DYSKUSJA.....	187
PODSUMOWANIE.....	192
Literatura.....	193

I. WSTĘP.

Wczesne średniowiecze jest okresem tworzenia się Europy, a w tym procesie od początku X wieku brali udział Piastowie, rodzinna grupa, która w ciągu jednego stulecia zbudowała nowe państwo, Polskę. W związku z niewystarczającą ilością źródeł pisanych na temat działalności Piastów archeologia zawsze była główną dostarczycielką materiałów służących do oświetlania początków polskiego państwa. Obok ceramiki, jedynym masowym materiałem zabytkowym z Polski, jaki badacze mają do dyspozycji dla studiowania tego strategicznego okresu, są przedmioty srebrne – monety, ozdoby, sztabki – znajdujące się w skarbach, czyli zbiorach srebra zakopywanych w ziemi. Jest ich obecnie ok. 600. Jest to duża ilość, która pokazuje, że zwyczaj chowania skarbów przyszedł do Polski Piastów (w połowie X wieku) ze Skandynawii, gdzie tradycja deponowania przedmiotów ze szlachetnych kruszców była w epoce wikingów (początek VIII do XII wieku) już bardzo stara, i gdzie liczba odkrytych skarbów jest bardzo wysoka (na małej wyspie Gotlandii odkryto ponad 700 skarbów). Do tej samej strefy chowania srebra, i czasami złota, należała Europa Wschodnia, w której większość skarbów jest także pochodzenia skandynawskiego, co było związane ze szwedzką kolonizacją: Szwedami byli Rusowie w IX i X wieku. Jeszcze jednym obszarem, na którym występują skarby było słowiańskie Połabie. Poza nim, skarby występują bardzo rzadko i mają inny charakter niż te, znane ze wspomnianych części Kontynentu. Polskie skarby były obiektem zainteresowań głównie numizmatyków, natomiast dla archeologów były to przede wszystkim zbiory ozdób, najczęściej podzielonych na większe lub mniejsze kawałki. Ozdoby te uporządkowano stosując metodę typologiczną, poddawano je badaniom fizykochemicznym w bardzo małym stopniu, i to najczęściej w sposób zbyt uproszczony, aby ich rezultaty mogły być wykorzystywane do zdobywania wiedzy, niezbędnej do dokonywania rekonstrukcji studiowanego okresu. Określanie składu chemicznego, w tym pierwiastkowego i izotopowego, umożliwia zbadanie pochodzenia surowca, ale również zdefiniowanie warsztatu technologicznego, a tym samym wyróżnienie działań pracowni, między innymi złotniczych. Porównywanie konkretnych przedmiotów i ich składu chemicznego pozwala na stworzenie kompleksowej wizji historycznej.

Badania archeometryczne zabytków, w tym wykonanych ze stopów, stanowią element badań materiałowych. Wyniki tych badań pozwalają na odtworzenie procesów, jakim podlegał zabytek zarówno technologicznych jak i wtórnych, depozycyjnych. Poprzez dobór odpowiednich materiałów odniesienia, w tym złożowych i grup technologicznych, możliwa jest analiza pochodzenia surowca, a tym samym, dzięki znajomości historycznego użytkowania złoża lub technologii, względne datowanie obiektów. Ze względu na niejednorodność surowca, będącej efektem procesów jakim podlegał zabytek, w badaniach archeometrycznych istotne jest zachowanie odpowiedniej statystyki pomiarowej. Pozwala to na dokładną analizę zmienności surowcowej będącej efektem przemian materiałowych zabytku. Badanie obiektów kultury i sztuki wymaga postępowania nieniszczącego. Stosuje się często badania powierzchniowe, których wyniki stanowią wypadkową procesów technologicznych i postdepozycyjnych, jakim podlegał surowiec wyjściowy. Pomimo tego, tak uzyskane wyniki są użyteczne w kontekście badania technologii wytwarzania zabytku. W badaniach pochodzenia surowca, w tym stopowego, korzysta się z analiz izotopowych, gdzie przemiany takie nie wpływają na zawartość oznaczanych izotopów. W przypadku badania składu pierwiastkowego powierzchni, jako uzupełnienia dla badań proveniencji geologicznej, powinno się odnosić skład do próbek referencyjnych rozumianych jako próbki stopowe postarzane w warunkach kontrolowanych laboratoryjnie, dla których możliwe jest wykonywanie badań niszczących. Jednak nadal brak jest takich materiałów odniesienia. W nawiązaniu do powyższego optymalne wydaje się wykonywanie badania zabytków na ich przekrojach w celu uchwycenia składu i struktury surowca. Niestety, ze względu na niszczący charakter preparatyki, nie zawsze jest to możliwe. Stąd wnioskowanie technologiczne i surowcowe, na podstawie wyników analiz nieniszczących, dla zabytków charakteryzujących się dużym stopniem niejednorodności surowca, jest utrudnione i słuszne wyłącznie w przypadku analizy dużej grupy zabytków w odniesieniu do danych historycznych.

Pomimo wielu zmiennych, jakie należy uwzględnić podczas analizy wyników badań fizykochemicznych zabytków, te specjalistyczne analizy będące elementem fizyki aplikacyjnej, są na świecie nierozłącznym elementem badań archeologicznych. W Polsce, ze względu na rozproszony charakter ośrodków zajmujących się tego typu analizami, nadal są traktowane pobocznie, pomimo ich istotnego wkładu do wiedzy historycznej.

Niniejsza praca stanowi przedstawienie podejścia metodologicznego, w oparciu o użycie narzędzi fizykochemicznych i statystycznych, do analizy niejednorodnych próbek stopowych w odniesieniu do wiedzy historycznej. Celem pracy było zbadanie pochodzenia kruszcu srebrnego zabytków na podstawie analiz izotopowych ołowiu oraz zbadanie składu pierwiastkowego w grupach zabytków.

Wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie zostały uzyskane w trakcie realizacji grantu “Studia nad pochodzeniem i cyrkulacją srebra we wczesnośredniowiecznej Polsce poprzez analizy izotopowe ołowiu” (NCN UMO - 2013/09/B/HS3/03289) i były przedmiotem następujących publikacji:

1. Miśta - Jakubowska E, Czech Błońska R, Duczek W, Gójska A, Kalbarczyk P, Turowski T, Żabiński G (2019): Origin and production of silver in early medieval Poland. *Archaeologia Polona* 57 (w druku).
2. Miśta - Jakubowska E, Czech Błońska R, Duczek W, Gójska A, Kalbarczyk P, Żabiński G, Trela K (2019): Archaeometric studies on early medieval silver jewellery from Central and Eastern Europe. *Archaeological and Anthropological Science*, doi: 10.1007/s12520-019-00935-z.
3. Gójska AM, Miśta - Jakubowska E, Banaś D, Kubala - Kukuś A i Stabrawa I (2019): Archaeological applications of spectroscopic measurements. Compatibility of analytical methods in comparative measurements of historical Polish coins. *Measurement* 135: 869-874.
4. Gójska AM i Miśta - Jakubowska E (2018): Calibration and detection limits of homemade ED - XRF system in the analysis of silver - copper alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Vol. 433: 28-33.
5. Miśta E, Gójska A i Kalbarczyk P (2016): *Badania proveniencyjne i technologiczne obiektów archeologicznych wykonanych ze stopów srebra i miedzi*, [w:] Nauki Ścisłe i Zabytki, Materiał pokonferencyjny, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. s. 91, ISBN 978-83-7638-802-1.

6. Miśta E, Gójska A, Kędzierski A i Wyczółkowski D (2015): W poszukiwaniu źródeł srebrnego kruszcu we wczesnośredniowiecznej Polsce. *Warszawski Pamiętnik Numizmatyczny*, t. 4: 63-78.

a także były prezentowane na następujących konferencjach naukowych:

Prezentacje ustne

1. (12/2017): International Conference Silver In Early Medieval Central Europe, Warszawa, **Referat zaproszony:** Archaeological face of the surface non-invasive analysis, Gójska A, Miśta – Jakubowska E, Sibczyński P.
2. (05/2017) TECHNART 2017 Non - destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage, Bilbao, Hiszpania, **Tytuł:** Non-invasive studies on technological provenance of medieval silver jewelry from Baltic sea region, Miśta – Jakubowska E, Czech Błonska R, Duczek W, Gójska A, Ciepielewski P, Gaca J.
3. (05.2017): TECHNART 2017 Non - destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage, Bilbao, Hiszpania **Tytuł:** Study of applicability of non-destructive analyses methods in archaeology, Gójska A, Miśta – Jakubowska E, Sibczyński P.
4. (09/2015): *Nauki Ścisłe i zabytki*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków , Poland. **Tytuł:** *Badania proveniencyjne i technologiczne artefaktów archeologicznych wykonanych ze stopów srebra i miedzi:* Miśta E A, Gójska A, Kalbarczyk P.

Postery

1. (05/2016): International Symposium of Archaeometry ISA 2016, Kalamta, Grecja. **Tytuł:** *Origins of silver and production of coins and jewelry in early medieval Poland.* Miśta EA, Gójska AM, Duczek W, Turows A, Kalbarczyk P, Kosiński T, Kędzierski A, Wyczółkowski D, Czech Błonska R, Widawski M.
2. (06/2016): Inspiration and features of prehistoric and early medieval art Conference, Biskupin. **Tytuł:** *Origins of silver and production of coins and jewelry in early medieval Poland.* Miśta EA, Gójska AM, Duczek W, Turows A,

Kalbarczyk P, Kosiński T, Kędzierski A, Wyczółkowski D, Czech Błńska R, Widawski M. Dodatkowo wystawa prac malarskich Tomasza Jakubowskiego inspirowanych zdjęciami SEM ozdób skandynawskich (prace W. Duczko) wykonanych w technice granulacji.

Inne publikacje z dziedziny:

1. Mišta - Jakubowska E, Diduszko R, Gójska AM, Kontny B, Łozinko A, Oleszak D i Żabiński G (2019): Material description of the unique relief fibula from Poland. *Archaeological and Anthropological Sciences* 11/3: 973-983.
2. Mišta - Jakubowska E, Diduszko R, Gójska AM, Kalbarczyk P, Milczarek JJ, Trela K, Żabiński G i Fijał-Kirejczyk I (2019): A silvered shield grip from the Roman Period: a technological study of its silver coating, *Archaeological and Anthropological Sciences* 11/7: 3343-3355.
3. Sołtysiak A, Mišta - Jakubowska E, Milczarek J, Tulik P, Fijał - Kirejczyk I (2019): Neutron radiography as a diagnostic tool in human osteology. *HOMO-J. Comp. Human Biol.* doi: 10.1127/homo/2019/1115.
4. Żabiński G, Biborski M i Mišta - Jakubowska E (2018): A late medieval or early modern light gun barrel from the Castle Museum in Malbork - typology, technology of manufacture and identification of the smelting process. *Archaeological and Anthropological Sciences* Vol. 18/3, doi: 10.1007/s12520-018-0653-3.
5. Sołtysiak A, Mišta – Jakubowska E, Dorosz M, Kosiński T, Fijał-Kirejczyk I (2018): Estimation of collagen presence in dry bone using combined X-ray and neutron Radiography. *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 139: 141-145. doi: 10.1016/j.apradiso.2018.03.024.
6. Gójska AM i Mišta - Jakubowska E (2016): Analysis of the elemental composition of the artefacts from the Kosewo archaeological site, *Acta Phys. Pol. A* Vol. 130 No 6: 1415-1419.
7. Mišta EA, Gójska A, Kalbarczyk P, Bojarczuk J, Rzeszotarska - Nowakiewicz A i Nowakiewicz T (2016): *Analiza składu pierwiastkowego i opracowanie zabytków kruszcowych (An Analysis of the Elemental Composition and a Study of*

Precious Metal Artefacts) [w]: Starożytne miejsce ofiarne w dawnym jeziorze Nidajno na Mazurach. Wyniki badań laboratoryjnych wybranych zabytków (Ancient Sacrificial Place in Former Lake Nidajno in Masuria. Results of Laboratory Analyses of Selected Finds) (red.) T. Nowakiewicz, s. 17-66, ISBN: 978-83-61376-07-1.

8. Miśta EA, Milczarek JJ, Tulik P i Fijał – Kirejczyk IM (2016): X - ray and neutron radiography studies of archeological objects. Adv. In Intelligent Systems and Computing Vol. 393, Springer Switzerland s. 187-192, doi: 10.1007/978-3-319-23923-1.

9. Miśta EA, Turos A, Gaca O, Gaca J, Kalbarczyk P i Dudek J (2016): *Analiza i opracowanie składu izotopowego ołowiu zabytków kruszczowych* (An Analysis and Processing of Isotopic Composition of Lead in Bullion Artefacts), [w]: Starożytne miejsce ofiarne w dawnym jeziorze Nidajno na Mazurach. Wyniki badań laboratoryjnych wybranych zabytków. (Ancient Sacrificial Place in Former Lake Nidajno in Masuria. Results of Laboratory Analyses of Selected Finds) red. T. Nowakiewicz, s. 67-83, ISBN: 978-83-61376-07-1.

10. Miśta E, Stonert A, Korman A, Milczarek JJ, Fijał-Kirejczyk I i Kalbarczyk P (2015): Materials reserach on archaeological objects using PIXE and other non - invasive techniques. Acta Phys. Pol. A (15) 128/5: 815, doi: 10.12693/APhysPolA.128.815.

II. STOPY SREBRA W ZABYTKACH DATOWANYCH NA WCZESNE WIEKI ŚREDNIE. ZARYS TECHNOLOGII.

Badanie zabytków, ich opis, porównywanie oraz uzupełnianie wiedzy metodami wychodzącymi poza techniki konwencjonalnej archeologii pozwala na pogłębienie wiedzy na temat funkcjonowania dawnych kultur, ich myśli technologicznej, związków handlowych i systemu wierzeń. Stąd nowoczesna wiedza historyczna opiera się w dużym stopniu na informacjach uzyskiwanych przy użyciu analiz fizykochemicznych obiektów kultury materialnej.

Decydujący wpływ na wyniki analiz składu pierwiastkowego i strukturalnego archeologicznych stopów srebra (i w ogóle stopów metali) ma: dobór techniki badań, sposób preparatyki próbki, procesy technologiczne, jakim poddawany był najpierw surowiec (techniki ekstrakcji złożowej) a potem obiekt, a także zabiegi konserwatorskie. Wszystkie te zmienne powinny być uwzględniane podczas wykonywania analiz laboratoryjnych i interpretacji ich wyników.

II.1. Techniki wytwarzania.

Srebro w postaci metalicznej otrzymywane było w wiekach średnich w dwojaki sposób: z przetopu wtórnego tzn. poprzez stopienie pozostającego poza obiegiem złomu oraz w procesie wytopu naturalnego srebra złożowego. Srebro złożowe pozyskiwano głównie z zawierających znane domieszki srebra rud galenowych PbS i sfalerytu ZnS. Tak uzyskane srebro w procesie przetopu było półfabrykatem do produkcji innych przedmiotów. Formowanie wytopionego obiektu uzyskiwano przez odlewanie i obróbkę plastyczną.

Odlewanie ma na celu otrzymanie przedmiotu metalowego o zadanym kształcie poprzez odpowiednio wymodelowaną formę odlewniczą. Metal przed wylaniem do formy stapia się w temperaturze ok. 1100°C.

Obróbka plastyczna odbywa się poprzez odkształcanie przerabianego metalu pod wpływem odpowiednio przyłożonej siły zewnętrznej. Dzięki swoim właściwościom plastycznym metal ulega odkształceniu i przyjmuje pożądaną trwałą formę. Rozróżnia się *obróbkę / odkształcanie plastyczne na zimno i gorąco* (zabieg ze wstępnym podgrzaniem metalu). *Obróbka plastyczna na zimno* pozwala na trwałe odkształcanie materiału bez jego wstępnego podgrzewania. Ten proces powoduje zmianę struktury stopu. Następuje pogorszenia właściwości plastycznych przez pojawienie się w strukturze naprężeń i sieci dyslokacji prowadzących do utwardzenia stopu. Zmiany te można usunąć dzięki procesowi rekrytalizacji czyli wyżarzenia obiektu w podwyższonej temperaturze. Wynosi ona dla czystego stopu srebra około 200°C. Obecność składników stopowych w zakresie od 0.03 do 1.8% wagowo to jest miedzi, cynku, złota, cyny, ołowiu, antymonu i bizmutu podnosi temperaturę do około 300°C (Koziorowska 2002). Najmniejszy wpływ na podwyższenie temperatury rekrytalizacji ma dodawanie złota, największy – miedzi (Wesołowski 1974, Melišev 1987). Przykładami obróbki na zimno są: cięcie nożycami, walcowanie na zimno, wycinanie, ciągnięcie drutów i prętów, wciskanie, wytłaczanie, gięcie, wywijanie i wgniatanie.

Obróbka plastyczna na gorąco prowadzona jest w temperaturze wyższej od temperatury rekrytalizacji np. kucie na gorąco, stemplowanie gdzie kształt uzyskuje się serią uderzeń następujących po podgrzaniu stopu. Stemplowanie na ogół wykonuje się po podgrzaniu powierzchni stemplowanej do odpowiedniej temperatury nadającej plastyczność warstwie. Ciepłą obróbkę plastyczną w postaci stemplowania można scharakteryzować

poprzez oględziny mikroskopowe powierzchni. Uzyskujemy w ten sposób informacje o charakterystyce rys stemplowania oraz o specyfice stosowanych stempli. Jest to głównie przydatne w badaniach numizmatycznych.

Ponadto można *łączyć ze sobą stopy metali na zimno* (np. zwijanie, nitowanie czy zawijanie) *lub na gorąco* (tj. lutowanie, skuwanie, zgrzewanie). *Na gorąco* (poprzez zgrzewanie) mocuje się na przykład granulki i inne ornamenty zewnętrzne na podłożu bazowym (jak to ma miejsce w omawianych w dalszej części pracy ozdobach). Łączone elementy podgrzewane są do temperatury poniżej temperatury topnienia materiałów zgrzewanych, kolejno dociskane do siebie albo delikatnie nanoszone na powierzchnię bazową, na której umieszczono spoiwo – dalej podgrzewane w różnej temperaturze w atmosferze redukcyjnej (np. na poprzez położenie na rozżarzonych węglach drzewnych) lub utleniającej (bezpośrednio w płomieniu paleniska). W celu łączenia ze sobą osobnych elementów stopów metali stosowane są różne rodzaje lutów, w tym metaliczne i chemiczne (m.in. Duczko 1985). Istnieją podstawowe techniki łączenia metali (lutowania) stosowane już w klasycznej Grecji i okresie hellenistycznym. Pierwsza z nich polegała na montowaniu fragmentów, następnie obróbce metalurgicznej poprzez lutowanie z mającym niższy punkt topnienia kolejnym fragmentem (tzw. lutowanie termiczne, fizyczne). Stosowano także metodę łączenia opartą na wlewaniu roztopionego metalu o jednakowym składzie do złącza, co umożliwiało dostarczenie energii do stopienia ze sobą dwóch fragmentów dzięki procesowi dyfuzji, tzw. lut chemiczny. Lutem chemicznym nazywa się również mieszaniny związków miedzi z żywicami organicznymi (Pliniusz 1929, Duczko 1984, Wolters 1983). Jako lutu używa się stopów metali charakteryzujących się niższą temperaturą topnienia niż stopy łączone. Wśród lutów metalicznych, rozróżnialne są luty miękkie o temperaturze topnienia poniżej 450°C oraz luty twarde topiące się powyżej tej temperatury, dodatkowo wysokotemperaturowe powyżej 900°C. Ze względu na parametry fizyczne¹ począwszy od starożytności stosowano z powodzeniem stopy srebra, miedzi, cyny, ołowiu i rtęci². Współcześnie

¹ Parametry fizyczne oznaczają tu niskie temperatury topnienia lub możliwość tworzenia mieszaniny przez komponenty lutu (mającej niższą temperaturę topnienia niż surowce), dodatkowo znaczną plastyczność, wytrzymałość mechaniczną i pasywność chemiczną spoiwa w warunkach stosowania lutu.

² Rtęć rozpuszcza metale tworząc amalgamaty z wszystkimi metalami prócz żelaza, platyny, wolframu i molibdenu. Dlatego z powodzeniem może być stosowana w lutach. To jedyny metal występujący w warunkach normalnych w stanie ciekłym, w przyrodzie występuje w złożach cynoberu (HgS), kalomelu (Hg₂Cl₂) i rtęci rodzimej. Można ją pozyskiwać w trakcie ogrzewania rudy lub w procesie redukcyjnego

używa się lutów z dodatkiem indu³, bizmutu, kadmu i antymonu eliminując stosowanie toksycznych ołowiu i rtęci.

Granulowanie srebra polega na stopieniu metalu w temperaturze ca. 1100°C i wlaniu go cienkim strumieniem do wody mającej temperaturę ok. 25°C. Wodę miesza się podczas czynności (Zastawnik 1956, Koziorowska 2002). Proces ten stosowano już w V w. p.n.e. w mennictwie ateńskim. Był on pomocny w odliczaniu odpowiedniej ilości srebra użytej do produkcji drachmy (Koziorowska 2002). Granulki są również elementem dekoracyjnym ozdób uzyskiwanym w procesie nazywanym granulacją. Granulki można otrzymywać na dwa sposoby (Kropidłowski 1955, Duczko 1985, Banies 2005). Pierwszy polegał na ułożeniu pociętego na drobne kawałki drutu na zdobione podłoże – zwane dalej podłożem bazowym. Kolejno nadtapiano krawędzie drutu używając dmuchawy kierującej strumień rozgrzanego powietrza na element stapiany. Drugi sposób wymagał wylania roztopionego metalu przez sito, na którym znajdował się rozżarzony węgiel. Tak uformowane granulki można było nakładać na stop bazowy lub wykorzystać jako jednostkę miary menniczej. W przypadku ozdób wczesnośredniowiecznych jako spoiwa na linii stop bazowy – granulaty możliwe było stosowanie lutów chemicznych na bazie żywic, w tym z dodatkiem chrysocolli (niebiesko - zielony minerał o wzorze chemicznym $Cu_{2-x}Al_x(H_{2-x}Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($x < 1$)⁴ lub $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$)⁵) (Duczko 1985, Stawicki 1987, Untracht 1985) lub innych związków miedzi, w tym jej domieszek korozyjnych, też z innych metali głównie miedzi i cyny (jak wykazały wyniki badań przedstawione w rozdziale VI - również niskotopliwego antymonu) jako tak zwany dodatek asem (Demortier et al. 1999, Pliniusz 1929). Proces prowadzono w różnych warunkach: utleniających z użyciem dmuchawek (Banies 2005) i redukcyjnych, co może być rozpoznawalne poprzez uzyskiwanie odmiennych kształtem granulek i odmiennej morfologii powierzchni styku. Jak wykazały wyniki badań (patrz rozdział VI.)

ogrzewania w obecności np. żelaza. Bogate złoża rtęci występują w regionie basenu Morza Śródziemnomorskiego, na Słowenii, w Niemczech oraz śladowo na Dolnym Śląsku (Bode 1997).

³ W przyrodzie ind występuje w minerałach tj. rokezycie $CuInS_2$, indycie $FeIn_2S_4$ i gallindycie $In(OH)_3$. Często towarzyszy rudom cynku, żelaza, miedzi i cyny. Współcześnie stosowane w jubilerstwie spoiwo srebrowo-indowe o symbolu przemysłowym 3156 charakteryzuje się temperaturą topnienia 600-710°C (lut twardy) i ma skład odpowiadający $Ag_{56}In_{15,5}Cu_{27}Ni_{2,5}$ z domieszkami Zn i Mn.

⁴ <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Chrysocolla> z dnia 18.04.2017r..

⁵ <http://rruff.info/doclib/hom/chrysocolla.pdf>. Z dnia 18.04.2017r.

w ozdobach w obszarze granulacji możliwa jest obecność warstw tlenkowych. Może być to efektem zastosowania podczas lutowania wyższych temperatur, osiąganych dzięki użyciu dmuchawek lub efektem lutowania metalicznego w warunkach utleniających.

Opisane powyżej zabiegi metalurgiczne pozostawiają również swój ślad w zmianach składu pierwiastkowego i chemicznego stopu, zwłaszcza gdy jest mowa o składnikach niskotopliwych takich jak cynk, ołów, rtęć czy cyna. Niewielkie, pomijalne metodologicznie w analizach izotopowych, frakcjonowanie zachodzi również na poziomie izotopowym dla ołowiu (Stos - Gale 2009). Podczas topienia lub odlewania niskotopliwe pierwiastki ulatniają się ze stopu. Mniejszą stratę powoduje walcowanie, kucie na gorąco i zgrzewanie. Taki ubytek jest zauważalny jedynie na powierzchni obrabianych przedmiotów (zwłaszcza w przypadku oznaczania rtęci i cynku) (Koziorowska 2002). Badania wykazały (Zastawnik 1956, Koziorowska 2002), że zawartość srebra, złota i niklu nie ulega zmianie podczas obróbki plastycznej i cieplnej stopu. Dodatkowo obróbka plastyczna na zimno, nawet w temperaturze rekrytalizacji zanieczyszczonego srebra tzn. przy 300°C, nie powoduje zmian w składzie stopu. Lutowanie wprowadza zmiany w obszarze lutu, który jest wykonany z innych pierwiastków niż stop bazowy czy ornament. Dodatkowo w przypadku użycia lutu chemicznego w ozdobach, w temperaturach do 1600°C następuje dyfuzja składników lutu do bazy stopowej (Walters 1983, Duczko 1985).

Wszystkie opisane powyżej zmiany plastyczno - temperaturowe spowodowane obróbką zmieniają na trwałe parametry fizyczne stopu (Wesołowski 1974). Powodują one zmiany twardości stopu (Askahenazi 2012, Moreira 2016: fig.5) oraz zmianę struktury krystalicznej i uziarnienia stopu (Scott 1991). Mają wpływ również na rozkład pierwiastkowy w obrębie przekroju obiektu wynikający z procesów dyfuzyjnych. Dyfuzja pierwiastków w stopie to efekt metalurgicznych działań temperaturowych związanych z pozyskiwaniem surowca i jego obróbką plastyczną, dalej wiąże się ze zjawiskiem korozji (Condamin i Picon: 1964, 1965, 1972) i procesem konserwatorskim, który powoduje powierzchniowe zmiany składu pierwiastkowego (Ślesiński 1995).

II.1.1. Przygotowanie i pozyskanie surowca stopowego.

II.1.1.1. Charakterystyka pierwiastkowa europejskich złóż srebronośnych eksploatowanych w dobie wczesnego średniowiecza.

Informacje na temat starożytnych pokładów geologicznych srebra oraz procesów jego ekstrakcji ze złoża zawierają wczesne prace Agricoli (1950) i Theophilus'a (1979) oraz późniejsze współczesne opracowania historii metalurgii Tylecota (1992) i Lawrence'a (1950). Złożami galeny eksploatowanymi w Polsce w okresie średniowiecza zajmuje się D. Rozmus prowadzący badania archeologiczne na stanowiskach w okolicy Dąbrowy Górniczej (Rozmus 2013). Poniższy opis stanowi kompendium wiedzy na temat sposobów pozyskiwania srebra, jego obróbki i występowania począwszy od czasów antycznych. Już wtedy wchodzące w obieg srebro mogło stanowić, jako złom przetopowy, surowiec metalurgiczny w wiekach późniejszych.

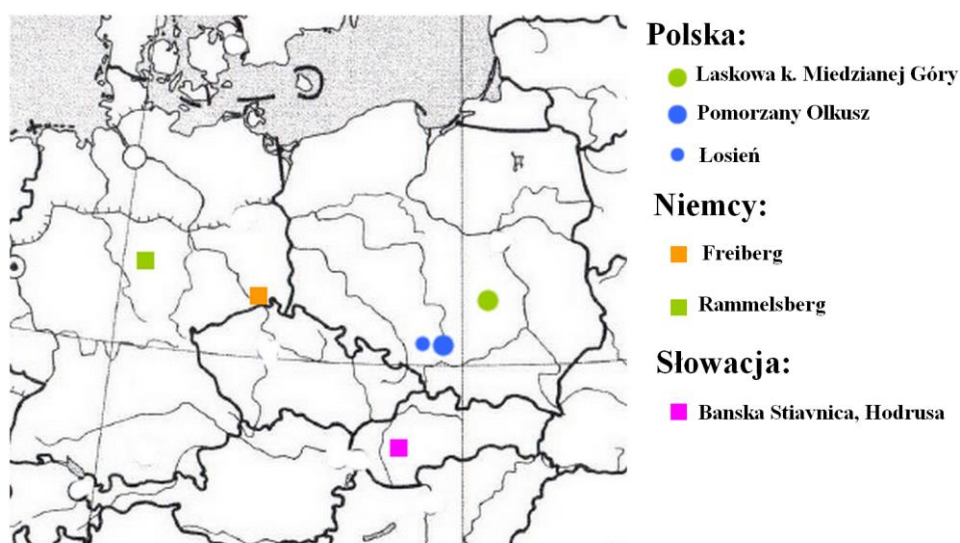
Srebro występuje w minerałach w koncentracji poniżej 0.5% wagowego. Srebro występuje w złożach zawierających związki siarki z ołowiem, miedzią i cynkiem. Niewielkie ilości srebra występują w popiele roślinnym, wulkanicznym i koralach. Znane jest tzw. *srebro rodzime* o dużym stopniu czystości. Występuje ono w regionach górskich, gdzie jest osadzone w żyłach minerałów. Poza złożami w Kongsberg (Norwegia), gdzie rodzime srebro przyjmuje postać bryłek i grudek, ma ono postać delikatnych włókien i folii powstałych w procesie utlenienia i rozpadu złóż ołowiu i srebra. Srebro rodzime rzadko występuje na powierzchni czy przy wychodniach żył mineralnych. Jest to spowodowane tym, iż w kontakcie z wodą powstają chlorki srebra, które łatwo ulegają wymyciu. Występuje ono w bardzo małych ilościach i nie jest możliwe otrzymanie z niego większych brył poprzez wytopienie. Srebro krystalizuje w strukturach kubicznych o bardzo dużej czystości jednak często stapiane jest ze złotem, arsenem, miedzią, rtęcią, antymonem i żelazem. Ponieważ występuje w małych ilościach nie miałyby zastosowania w złotnictwie czy mennictwie bez stapiania go z innym metalem.

Poza rzadkim srebrem rodzimym wyróżnia się następujące złoża srebra:

- argentyt (Ag_2S , tzw. czarne srebro),
- pirargiryt (Ag_3SbS_3 , pirargiryt – srebro ciemnoczerwone czy rubinowe, w Polsce spotykany na Dolnym Śląsku w Kowarach),
- prustyt (arsenowa sól srebra Ag_3AsS_3 – barwa jasnoczerwona, w Polsce spotykany na Dolnym Śląsku),
- chlorargiryt (AgCl_2 , inaczej srebro rogowe).

Wszystkie te minerały współwystępują ze złożami galeny (PbS) i sfalerytu (ZnS) jako ich produkt dekompozycji geologicznej. Złoża srebrne eksploatowane w czasach antycznych do około VII w. p.n.e. zlokalizowane były głównie na Bliskim Wschodzie (Lawrence 1950).

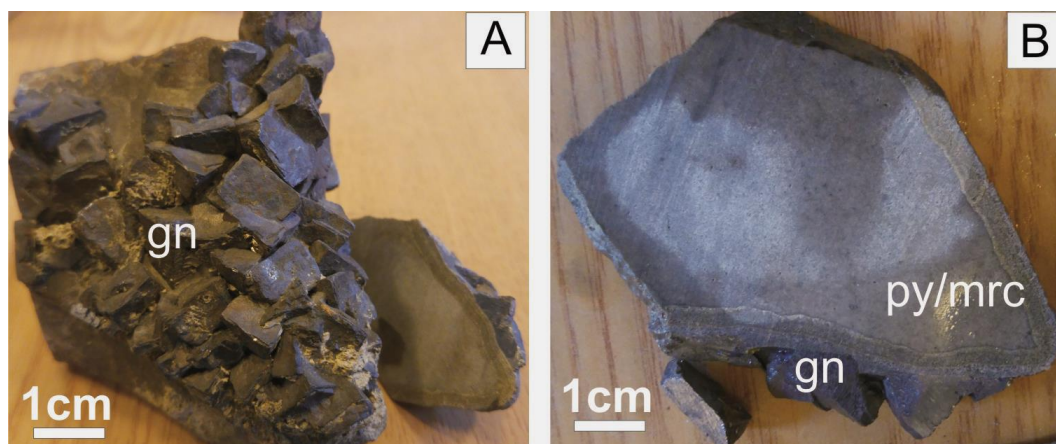
Rysunek 1 przedstawia lokalizację złóż srebronośnych oraz złotonośnych, które mogły być w obiegu w Polsce w okresie wczesnego średniowiecza.



Rysunek 1. Lokalizacja europejskich złóż srebra, które było w obiegu w Polsce oraz na terenie Europy we wczesnym średniowieczu⁶.

⁶ Materiały niepublikowane z realizacji grantu NCN OPUS UMO-2013/09/B/HS3/03289. Raporty nr 4 i 5: S. Z. Mikulski „Złoża rud srebronośnych eksploatowane w okresie wczesnego średniowiecza, obszary górnicze w Polsce” z dnia 10.12.2016r oraz „Złoża rud srebronośnych eksploatowane w okresie wczesnego średniowiecza, obszary górnicze Banská Štiavnica i Hodruša (Słowacja) oraz Freiberg (Niemcy)” z dnia 15.12.2016r.

W Polsce były to złoża siarczkowe Pb i Pb - Zn zlokalizowane w okolicy Miedzianej Góry (kopalnia Laskowa) i Dolnego Śląska (kopalnie Pomorzany k. Olkusza i Łosień k. Dąbrowy Górniczej). Rys. 2 przedstawia złożę galenowe z terenu kopalni Pomorzany (Olkusz).

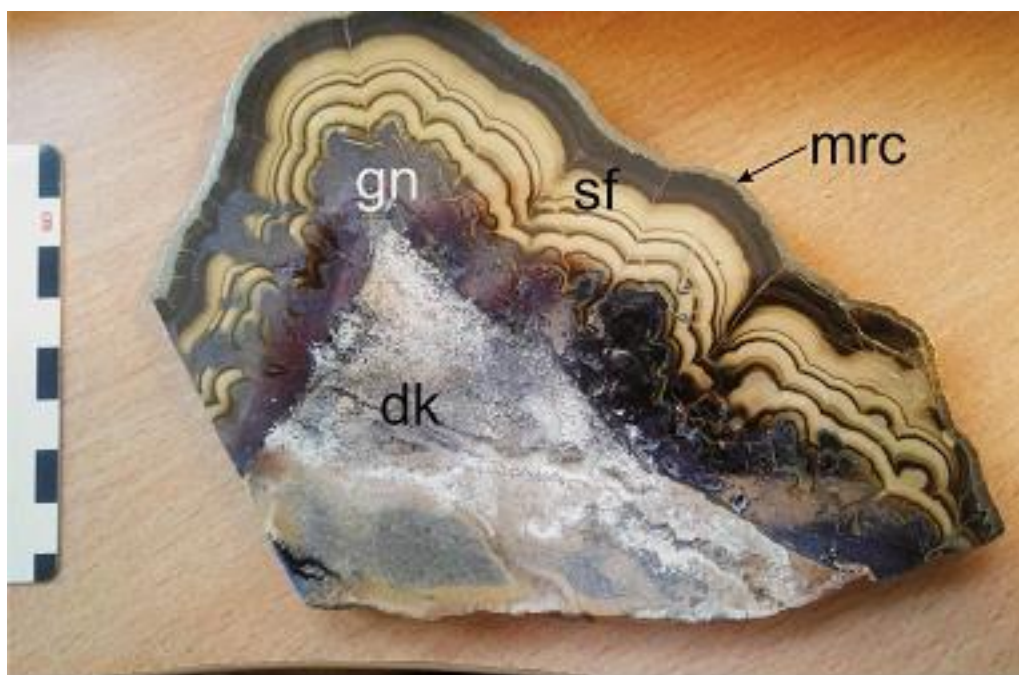


Rysunek 2. Kryształy galeny narosłe na markasycie i dolomicie. B - powierzchnia cięcia próbki przedstawionej na zdjęciu A⁷.

Galena srebronośna z *kopalni Pomorzany* charakteryzuje się (podobnie jak ruda z kopalni Łosień k. Miedzianej Góry) brakiem lub śladową zawartością Ag na poziomie do 0.058%wg.

Galena zawiera dodatek Au do 0.115%wg. oraz Hg maks. do 0.125%wg. Zaobserwowano brak Se i Bi. Sfaleryt charakteryzuje się zawartością Fe: od 0.12 do 1.6%wg., Cd: od 0.25 do 1.1 %wg., Au: do 0.094%wg. oraz Ag: do 0.064%wg. Piryt zawiera z kolei dodatek Co, Cd, Au i Ni.

W *złożach olkuskich* proporcja Zn/Pb wynosi 3/1 (Rys.3). Galena charakteryzuje się brakiem Ag. Zawiera natomiast stały dodatek śladowy Au (od 0.03 do 0.089%wg.). Ponadto stwierdzono domieszki As (0.6-0.9%wg.), Ni (do 0.11%wg.), Co (do 0.1%wg.) i Hg (do 0.03%wg.). W cerusycie odnotowano brak srebra oraz dodatek Au do 0.084%wg., As (ok. 0.07%wg.), Co i Ni poniżej 0.06%wg. Sfaleryt zawiera około 65%wg. Zn oraz około 32%wg. S. Charakteryzuje się następującymi dodatkami: Fe: <0,1 % wg, Cd: do 1.03%wg., Au: do 0.097%wg., oraz Ag: do 0.046%wg.



Rysunek 3. Przekrój fragmentu rudy Pb-Zn, tzw. blenda cynkowa z kopalni Olkusz. Widoczna jest strefowa (kolomorficzna) zmienność sfalerytu (sf), galeny (gn) oraz markasytu (mrc) na dolomicie kruszconośnym (dk)⁷.

Łosień to osada koło Dąbrowy Górniczej, gdzie odkryto wczesnośredniowieczne (druga połowa XI w. do XII/XIII w.) ośrodki produkcyjne srebra i ołowiu (Rozmus 2013). Przeprowadzono analizy składu materiału geologicznego (dwie próbki dolomitów srebronośnych o mineralizacji galenowo - sfalerytowej) pobranego z tego stanowiska archeologicznego. Galena z tego obszaru charakteryzuje się praktycznie brakiem Ag (w niektórych ziarnach jedynie na poziomie od 0.023 do 0.044%wg.). Dodatki Au są częstsze w zakresie od 0.053 do 0.167%wg. Złoże zawiera również Bi (do 0.046 %wg.), Cu (do 0.16%ag.), Ni (do 0.1 %wg.), Co (do 0.065%wg.), Cd (do 0.03%wg.), Fe (do 0.12%wg.) oraz Te (do. 0.165%wg.). Sfaleryt odznacza się dodatkami Fe (do 1.15%wg.), Cd (do 0.7%wg.), Au (do 0.105%wg.) i Ag (do 0.033%wg.). Piryt zawiera Co (<0.1%wg.), As (do 1.4%wg.), Ag (<0.02%wg.) oraz Bi (<0.07%wg.).

Inne złoża srebronośne, prawdopodobnie eksploatowane w dobie wczesnego średniowiecza, pochodziły z kopalni *Laskowa k. Miedzianej Góry*. Galena z tego obszaru praktycznie nie zawiera Ag (<0.05%wg.) natomiast zawiera Au na poziomie do 0.157%wg. W tym przypadku można zauważyć, iż galena wykazująca najwyższe domieszkowanie Au zawiera dodatek Sb (do 0.009%wg.), ślady Ni, Cu i Co (poniżej

0.04%wg.) oraz nie zawiera Ag. Dalej - galena o śladowej zawartości Ag zawiera dodatek Sb (poniżej 0.1%wg.), Cd (poniżej 0.7%wg.) i Hg (poniżej 0.06%wg.). Sfaleryty z kopalni Laskowa charakteryzuje dodatek Fe (poniżej 0.9%wg.), Cd (do 1%wg.), Cu, Co, Ag i Au (do 0.15%wg.) przy czym tutaj zawartość Ag jest znacznie wyższa niż w galenie (od 0.05 do 0.1%wg.).

Na Słowacji i w Niemczech występuje głównie srebronośny sfaleryt i galena, w przypadku złóż z okolic Freibergu występuje tam dodatkowo minerał rodzimy - freibergit ($\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$). Złoża słowackie zawierają w galenie i sfalerycie dodatek Ag (0.02-0.05%wg.). Zawartość Au w galenie z regionu Bańskiej Szczawnicy i Hodruszy odpowiada maksymalnie 0.15%wg natomiast w przypadku sfalerytu 0.1%wg. Dla galen słowackich charakterystyczny jest dodatek Tl, Hg i Sb podczas gdy sfaleryty odznaczają się zawartością Fe poniżej 1.4%wg. oraz Cd około 0.5%wg.

Zawartość Ag i Au jest wyższa w galenach i sfalerytach pochodzących ze złóż występujących w kopalni Löffelberg (Freiberg) w Niemczech. Dla galeny zawartość Ag jest na poziomie około 0.227 %wg., dla sfalerytów maksymalnie do 0.072 %wg. Odnotowano również zawartość w złożu własnych minerałów srebra - freibergit, który charakteryzuje się zawartością Ag około 30 %wg. Dodatki Au występują w trzech typach mineralogicznych: galenie (maks. do 0.173%wg.), sfalerycie (maks. do 0.124 %wg.) oraz pirycie (maks. 0.06 %wg.) i chalkopirycie (maks. do 0.1 %wg.). Dodatkowo galeny i sfaleryty z tego obszaru zawierają dodatki Bi (maks. do 0.0229 %wg.) i Tl (maks. 0.16 %wg.). Sfaleryty charakteryzuje zawartość Fe na poziomie od 0.34 do 8.47 %wg. oraz dodatek Cd (ok. 0.3-0.6 %wg.).

W rozważaniach na temat pochodzenia kruszcu srebrowego w Polsce wczesnośredniowiecznej należy brać pod uwagę również złoża eksploatowane na Bliskim Wschodzie gdzie pozyskiwano srebro już od starożytności (Lawrence 1950: s. 296: fig. 37). We wczesnym średniowieczu docierało ono na tereny europejskie głównie w postaci dirhemów, które bywały często stosowane jako złom w przetopie (m.in. Merkel 2016).

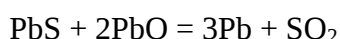
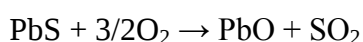
II.1.1.2. Sposoby pozyskiwania srebra ze złożeń w dawnych czasach.

Przystępując do opisu procesów ekstrakcji srebra ze złożeń w czasach dawnych należy stwierdzić, że już od starożytności do produkcji srebra na skalę masową używano złóż ołowiu w postaci siarczku srebra tzw. galeny ołowianej (PbS). Zawartość srebra w galenie plasuje się od 0.56g do 5.6 kg/tonę ołowiu. Za bogate złożo uważano zawierające 0.5%wg. Ag co jest równe 4.2 kg Ag/tonę Pb (Lawrence 1950: s.205-207). W związku z powyższym niezbędne było ekstrahowanie srebra z rudy ołowianej. Odbywało się to na kilka sposobów. Zawsze było to związane z procesem rafinacji ołowiu z rudy ołowianej. Ten ołów był później wykorzystywany przy pozyskiwaniu srebra jako dodatek obcy do ekstrakcji (Merkel 2016). Ołów jest pozyskiwany z galeny w trzech etapach:

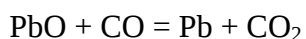
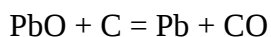
- I. przetapianie galeny;*
- II. oczyszczanie surowego ołowiu i produkcja miękkiego ołowiu;*
- III. odsrebrzanie czyli pozbywanie się srebra z lekkiej frakcji ołowiu (tlenków).*

W przypadku *przetapiania galeny (I)* istnieją trzy sposoby prowadzenia procesu (Rozmus 2014):

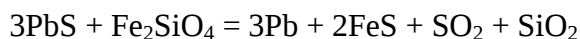
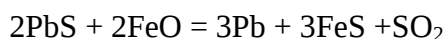
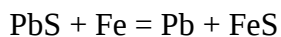
1. Galena jest delikatnie ogrzewana na powietrzu. PbS rozkłada się w procesie redukcji w atmosferze tlenowej i prażenia. Większość siarczków ulatnia się jako tlenki siarki (SO₂), część pozostaje jako siarczany ołowiu (PbSO₄) oraz niezmieniony PbS natomiast większość ołowiu jest utleniana do tlenków ołowiu PbO tzw. glejty ołowianej. Kiedy właściwy proces odsiarczania zostaje osiągnięty temperatura wzrasta. Glejta, siarczany ołowiu oraz galena przechodzą w postać metalicznego ołowiu, który jest zbierany na dnie pieca podczas gdy pozostała siarka ulatnia się w formie tlenków:



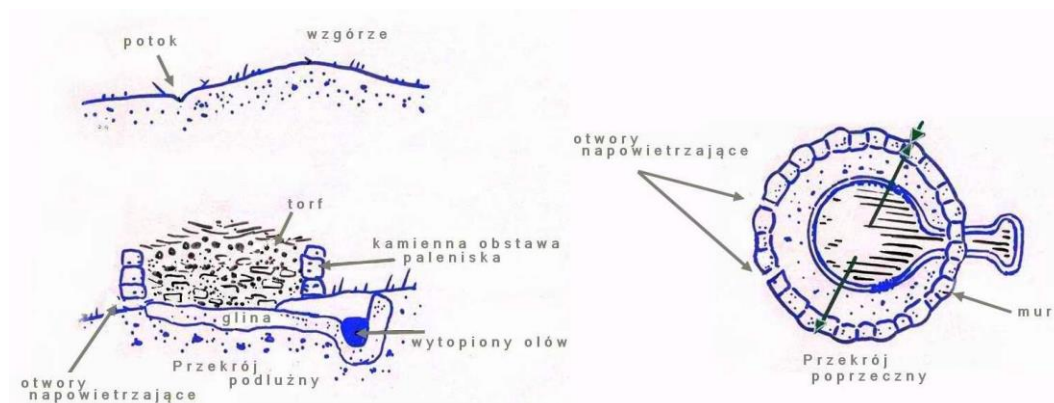
2. W procesie redukcji galena jest wstępnie wyprażana do momentu aż praktycznie zostanie przerobiona na glejtę, kolejno poprzez redukcję w środowisku redukcyjnym (węgiel drzewny, koks, drewno) otrzymuje się ołów:



3. Ołów powstaje w *procesie wytrącania*, zwanego *procesem wytapiania z materii*. Galena jest stapiana z metalicznym żelazem (Lawrence 1950). Poniżej opisano chemizm procesów:



Produkt uzyskiwany z przetopu galeny nazywany jest *surowym ołowiem* czy *roboczym ołowiem*. Zawiera on od 1.3 do 5.0 kg Ag/tonę Pb ale mogą się zdarzyć złoża bogatsze. Wczesne piece do wytopu były to jamy w ziemi (Rys. 4), później zastąpiły je piece budowane z cegły (Rys. 5).



Rysunek 4. Schemat wczesnego pieca do wytopu ołowiu typu piec wiatrowy (Tylecote 1992: s. 90).



Rysunek 5⁷. Proces upłynniania złoża ołowiu oraz proces przetapiania ołowiu w piecu ceglany (wizualizacja wg. G. Agricoli z XV w.) (Agricola 1950).

Kolejnym etapem w produkcji ołowiu jest *oczyszczanie surowego ołowiu i produkcja miękkiego ołowiu (II)*. Surowy ołów uzyskiwany w trakcie wyżarzenia rudy jest zanieczyszczony dodatkami metali m.in. antymonem, arsenem, miedzią i cyną. Te dodatki, ze względu na ich zbliżony chemizm, są przeszkodą w uzyskiwaniu srebra. W związku z tym ołów na tym etapie poddawano dwóm procesom – upłynnieniu (Rys. 5) i utlenieniu.

Podczas *upłynniania* wykorzystywane jest to, iż ołów ma niższą temperaturę topnienia od zanieczyszczeń. Ołów jest oddzielany od roztworu przez powolne stapianie masy w niskiej temperaturze. Stopiony ołów odpływa, pozostawiając krople będące stopieniem innych dodatków metalicznych. Srebro pozostaje w ołowiu. Proces ten był również stosowany w średniowieczu (Theophilus 1979 s. 96) do ekstrakcji srebra ze złóż miedziowych. Metale szlachetne ekstrahowano przez stapianie z ołowiem i ogrzewanie do temperatury pomiędzy ich punktem topnienia i punktem topnienia miedzi. Dzięki temu ołów przechodzi w stan ciekły i można go mieszać ze złotem i srebrem.

⁷<http://www.alamy.com/stock-photo-lead-smelting-from-agricola-de-re-metallica-basel-1556-woodcut-57309443.html> z dnia 11.03.2019 r.

Utlenienie polegało na stapianiu ołowiu w piecach płomieniowych z płytkim łóżem i wystawianiu powierzchni metalu na działanie strumienia powietrza. Zanieczyszczenia pozostawały w upłynnionych tlenkach a uformowany żużel był w kolejnych etapach uszlachetniany aż do uzyskania optymalnych cech.

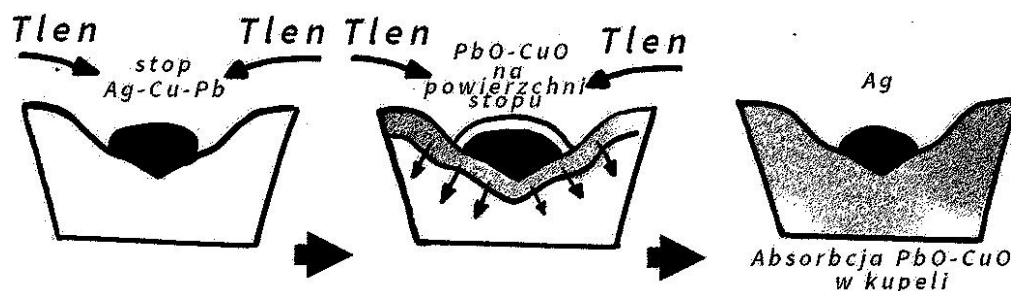
Kolejny etap to *odsrebrzanie (III)* czyli pozbywanie się srebra z frakcji ołowiu. Obecnie robi się to na trzy sposoby, z czego pierwsze dwa nie były stosowane w średniowieczu:

- elektrolitycznie, gdzie metal szlachetny wydziela się na anodzie;
- w procesie Parkesa (Tylecote 1992: s. 158⁸, Lawrence 1950: s. 237);
- w procesie Pattinsona;
- w procesie kupelacji.

Metoda Pattinsona (patinsonowanie) znana była od czasów rzymskich. Poprzez kilkukrotne topienie stopu wydzielano kryształki ołowiu w procesie powolnego chłodzenia w temperaturze ok. 320°C. Proces wykorzystuje właściwości fizyczne stopu Pb - S. Podczas stapiania i studzenia pierwsze kryształy są wzbogacane w czysty ołów i usuwane ze stopu. Proces jest powtarzany aż pozostały roztwór Pb - S zawiera 2.4% wg. srebra (Lawrence 1950: s. 238).

Srebro z ołowiu można ekstrahować również w *procesie kupelacji*, którego efektem jest oddzielenie srebra i innych metali szlachetnych od stopu ołowiu poprzez utlenienie ich w roztopionym srebrze (Tylecote 1992, Lawrence 1950). Rys. 6 obrazuje schemat kupelacji prowadzonej dla stopu srebro – miedź - ołów.

⁸ W: *Britannica Online Encyclopedia*. Britannica Online Encyclopedia, 11.03.2019r : Proces znany od 1850 roku (patent). Zastąpił w dużej mierze metodę kupelacji. Wykorzystuje on właściwości ciekłego cynku to jest. nie tworzy on ciekłego roztworu z ołowiem, srebro jest znacznie bardziej rozpuszczalne w cynku niż w ołowiu. Wobec tego po dodaniu ciekłego cynku do roztworu ołowiu i srebra (czy złota), srebro roztwarza się w cynku i jako frakcję lżejszą łatwo go zebrać z powierzchni. Dodatkowo podgrzewa się roztwór Zn/Ag po to, żeby łatwo - topliwy cynk odparował.



Rysunek 6. Proces kupelacji srebro-miedź-ołów (Martinon – Torres et al. 2008).

W procesie kupelacji rozdrobniona ruda jest mieszana z tlenkiem ołowiu (II), z substancją redukującą taką jak sadza, węgiel, mąka oraz z topnikiem. Tak uzyskana mieszanina jest ogrzewana. W wyniku redukcji powstaje metaliczny ołów, w którym rozpuszczone jest srebro (lub inny metal szlachetny). Płynna mieszanina stopowa spływa na dno naczynia/formy. Kolejno jest zlewana do tzw. kupeli czyli porowatego naczynia – tygla i ogrzewana w atmosferze tlenowej. Prowadzi to do ponownego utlenienia Pb do PbO oraz innych metali będących zanieczyszczeniami. W efekcie srebro osadza się na dnie tygla.

Z definicji proces kupelacji to proces pirometalurgiczny będący odmianą prażenia. W wyniku procesu uzyskuje się małe ilości metali szlachetnych z rud, minerałów, koncentratów matrycowych zawierających takie pierwiastki jak miedź, ołów, cynk, arsen, antymon czy bizmut. Na rozdzielenie pozwalają odmienne właściwości chemiczne metali szlachetnych, które są bierne chemicznie i nie utleniają się w warunkach prowadzenia procesu. Metale nieszlachetne natomiast w wyniku utlenienia tworzą żużle i inne związki tlenowe. Metoda ta do dziś jest stosowana w celach probierczych i menniczych do analizy metali szlachetnych (Nriagu 1985).

II.1.2. Mennictwo.

Wczesne mennictwo polskie datowane jest na ostatnie lata X wieku i związane jest z początkowym okresem panowania Bolesława Chrobrego. Znamy około 250 egzemplarzy monet Bolesława i jego syna Mieszka II (Suchodolski 2012a & 2012b). W okresie tym mennice usytuowane były najpewniej w Wielkopolsce. Krajowe emisje monet były niewielkie i miały najpewniej charakter reprezentacyjny. Po wydarzeniach z lat 30-tych XI wieku (tzw. powstanie ludowe i najazd Brzetysława czeskiego) i upadku pierwszej monarchii piastowskiej, dopiero około 1070 r. nastąpiła restytucja polskiego mennictwa. W Krakowie powstała mennica, emitująca początkowo denary Bolesława Szczodrego jako księcia – do 1076 r., a potem jako króla – do 1079 r. Nowo powstała mennica była już wyspecjalizowanym warsztatem produkującym monety na dużą skalę. Szacunkowo ocenia się, że w ciągu okresu królewskiego (1076 - 1079) wybito około dwóch milionów denarów. Kolejny władca Władysław Herman kontynuował produkcję monet w mennicy krakowskiej. Za czasów jego panowania emitowany był jeden typ monety. Prawdopodobnie w tym czasie w Polsce rozpoczyna się na wielką skalę produkcja naśladowniczych denarów krzyżowych tzw. krzyżówek. Początki ich produkcji związane były z saskimi mennicami kościelnymi ale w ostatnich dwóch dekadach XI wieku były one emitowane w kraju, między innymi w Kaliszu i we Wrocławiu oraz, prawdopodobnie, w Gnieźnie. Ten typ monety był podstawowym rodzajem pieniądza na ziemiach polskich w drugiej połowie XI i początkach XII stulecia i jest obecnie masowo odnajdywany w skarbach jako materiał archeologiczny.

Manufaktura mennicza w późniejszym średniowieczu (brak opisów technologicznych wczesnośredniowiecznej techniki) była oparta na następujących technikach:

- *puncowaniu* czyli wybijaniu powierzchni przedmiotów za pomocą tzw. Punc, celem nadania wyrazistości ornamentom,
- *repusowaniu*, inaczej trybowaniu, co oznacza kucie na zimno młotkiem lub puncami właściwej formy na przedmiocie,
- *grawerowaniu* na powierzchni cyfr i innych form,
- *cyzelowaniu* czyli ostatecznym wykończeniu powierzchni, usunięciu nieregularności metalicznych, wygładzeniu miejsc pozbawionych ornamentu/stempla, w efekcie nadanie przedmiotowi finalnego kształtu poprzez użycie palników i dłut.

Harmonogram średniowiecznej pracy menniczej składał się z pięciu podstawowych zadań:

- I. przygotowania materiału;
- II. sporządzenia krążków menniczych;
- III. przygotowania stempli;
- IV. bicia monet;
- V. sprawdzenia gotowych monet i wprowadzania ich po zatwierdzeniu jakościowym do obiegu.

Cykl produkcyjny poprzedzony był uzyskaniem stopu metalu, surowca, z którego później wybijano monety. Pozyskany kruszec podlegał oczyszczeniu z dodatków. Surowiec stopowy mógł pochodzić z wycofanych z obiegu przedmiotów srebrnych (tzw. złomu) i surowca złożowego. Zawsze był zatem zanieczyszczony. Pokruszone srebro mieszano z ołowiem, mieszaninę stopową prażono w glinianych naczyniach. Ich dno pokrywano uprzednio przepalonymi kośćmi i popiołem bukowym na których to kładziono dodatkowo warstwę węgla drzewnego. Każdy cykl prażenia był poprzedzony pobraniem próby. Proces prażenia powtarzano aż do momentu uzyskania w miarę czystego kruszcu w formie kuleczek. Kolejno uzyskany stop srebra mieszano z miedzią śrutowaną, zgodnie z bieżącą ordynacją pod nadzorem urzędnika zwanego *wardajnem* oraz mincerza. Dodatek miedzi powyżej 2.6% wagowego w stopie uważany jest za intencjonalny (Ashkenazi et al. 2017) Właściwie materiałem menniczym powinien być czysty kruszec srebrowy⁹ ale ze względów ekonomicznych (emitent zmuszony byłby dopłacać do czystych stopowo monet) dopuszczano ustawowe domieszki miedzi w surowcu menniczej. Stosunki stopowe Ag/Cu czy Au/Cu były jasno regulowane w ordynacji menniczej. Pomimo tego odnajduje się monety fałszywe ze znacznie zmienionymi stosunkami kosztem ubytku kruszcu droższego. Fałszerstwo jest nierozłącznie związane z mennictwem. Według prawa, za fałszerza uznawano każdego, kto produkował i posługiwał się nielegalnie bitą monetą, zmniejszał wartość legalnej

⁹ Podstawową jednostką wagi, podstawą do ustalenia stopy menniczej dla srebra była marka i równa jej grzywna. Ordynacja mennicza określała, ile monet można wybić z jednej marki/grzywny. Grzywna odpowiadała 16-tu łutom, zatem była to miara czystego srebra. Odpowiednio srebro 15-łutowe to 15/16 srebra czyli 937,5%, 14-łutowe to 14/16 srebra czyli 875% etc.

monety. Zmniejszenie wartości monety mogło się odbywać na drodze obróbki mechanicznej – opiłowywanie i odcinanie oraz chemicznej - poprzez płukanie w kwasach (np. winnym) w celu oczyszczenia powierzchni z metali będących dodatkiem do srebra. Monety fałszywki posiadały niewyraźny, schematyczny stempel i co najważniejsze, odznaczały się zubożeniem kruszcu w srebro.

Płynny stop o zadanym składzie odlewano i formowano w sztabki tzw. ceny. Proces odbywał się na ogół poza mennicą. Sztabki kolejno rozklepywano uzyskując blachę o odpowiedniej grubości. Z niej wycinano prostokąciki, które rozklepywano młotkiem aż do zaokrąglenia (w przypadku monet bitych z blachy). Ewentualnie wycinano za pomocą przebijaka regularne krążki mennicze. Niewykorzystane śinki surowca kierowano ponownie do pieca. Wycięte krążki były poddawane mechanicznemu oczyszczeniu poprzez bębnowanie w znajdującej się na osi beczce z mokrym popiołem i drobnym piaskiem, następnie czyszczone chemicznie w kwasach organicznych. Niektóre krążki, ze względu na wygodę, odlewano w przeznaczonych do tego formach wielokrotnego użytku. Taki typ procesu był zarezerwowany dla monet grubych i dużych, dla których proces wycinania z blachy był utrudniony. Średniowieczne prace mincerskie obszernie opisane zostały w pracach Suchodolskiego, w tym w „Mennictwo Polskie w XI i XII w.” (1973).

II.1.3 Złotnictwo.

Techniki wytwarzania ozdób wczesnośredniowiecznych, odnajdywanych obecnie w grobach i częściej jako element skarbów, zostały dobrze opisane w pracy W. Duczko (1985). Prace złotnicze zawsze związane są z plastyczną obróbką metali, o której wspomniano powyżej w kontekście zmian składu chemicznego i struktury. Głównymi motywami zdobniczymi (ornamentem powierzchniowym) w badanych ozdobach są filigran i granulacja (Gradowski 1984). Filigran jako technika złotnicza polega na wykonaniu ornamentu albo całego przedmiotu z cienkich złotych czy srebrnych drucików tworzących delikatną ażurową siateczkę. Druciki skręca się ze sobą i rozklepuje. Fragmenty formuje się w ornament i mocuje do podłoża przy pomocy lutu fizycznego czy specjalnego kleju żywicznego (lutu chemicznego). Granulacja polega na przymocowywaniu za pomocą lutu czy kleju do powierzchni zdobionej tzw. granulek czyli kulek wykonanych ze srebra czy złota (patrz Rozdział II.1.). Technika filigranu łączona często z granulacją stosowana była już w kraju Etrusków, od ok. VII p.n.e. do I w. n.e. (Duczko 1985, Banies 2005, Demortier et al. 1999). Ozdoby z granulacją i filigranem odnajdywane masowo w skarbach polskich, skandynawskich i czeskich datowanych na wczesne średniowiecze są ostatnim przejawem sztuki mającej swe początki w Antyku.

II.3. Znaleziska na terenie Polski.

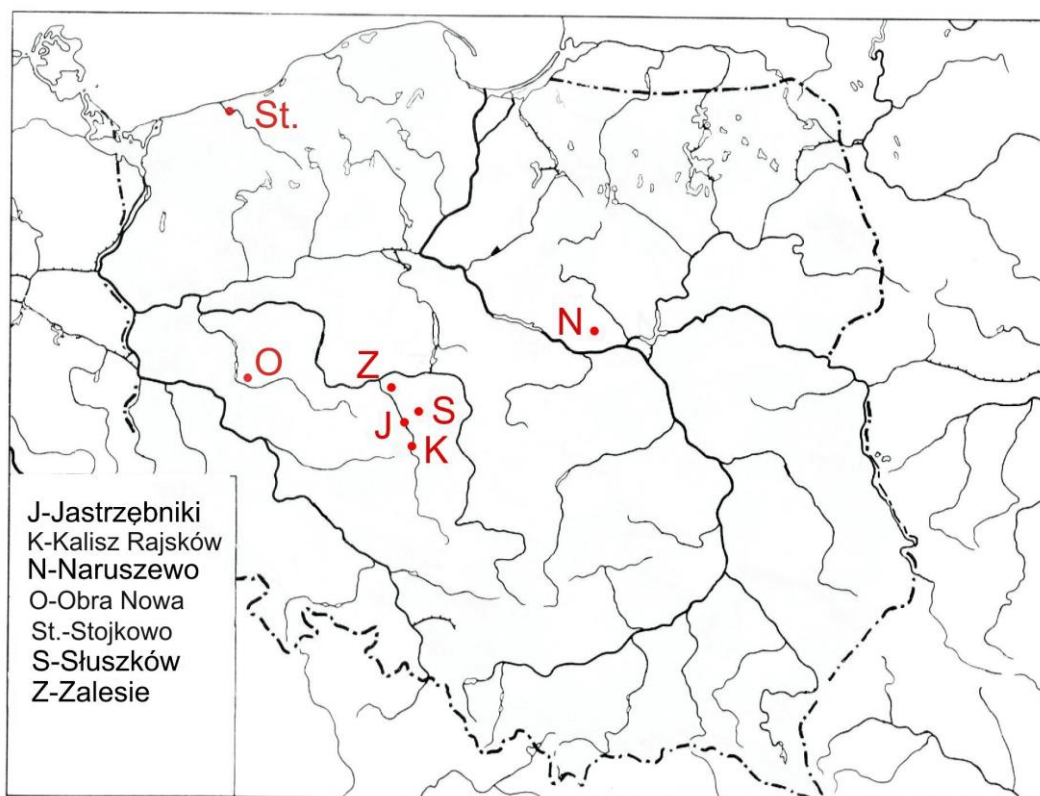
Ukryte głęboko w ziemi średniowieczne skarby srebrne są obiektami archeologicznymi odnajdywanymi masowo na terenie Polski. Zawierają one monety, ozdoby, ich fragmenty oraz srebro bezpostaciowe tzw. placki srebra czy sztabki. Przykładowy skarb srebrny przedstawia Rys. 7. W Polsce depozyty srebra odnajdywane są głównie na terenie Wielkopolski i Pomorza. Podobne skarby jednak z nieco odmiennym wyposażeniem odkrywane są również w Skandynawii, Czechach i na terenach dawnej Rusi Kijowskiej. Tylko na samej wyspie Gotlandii odkryto jak dotąd około 1000 tego typu depozytów. Wyposażenie skarbów stanowi cenną informację historyczną i kulturową. Studia nad analogiami technologicznymi obiektów wchodzących w ich skład pozwalającą śledzić szlaki handlowe i przybliżyć konteksty kulturowe (Tabaczyński 1957, Bogucki 2004).



Rysunek 7. Przykładowy skarb srebrny z terenu Polski składający się głównie z ozdób¹⁰.

Rysunek 8 przedstawia lokalizację odnalezienia skarbów, z których wybrane obiekty poddano analizie strukturalnej opisaną w niniejszej pracy. Poniżej przedstawiono pokrótce ich charakterystykę archeologiczną.

¹⁰ <https://www.wykop.pl/wpis/7879280/wczesnosredniowieczny-skarb-z-borucina-zostal-znal/>
z dnia 02.08.2019 r.



Rysunek 8. Mapa lokalizacji wybranych skarbów srebrnych.

Skarb z Jastrzębnik odkryty został w 2007 r. podczas badań archeologicznych Instytutu Archeologii i Etnologii PAN (prowadzonych ze środków Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego oraz Wojewódzkiego Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu). Depozyt zakopany był na terenie wczesnośredniowiecznej osady, położonej na terasie zalewowej rzeki Prosny. Był częściowo zrabowany przez nielegalnych poszukiwaczy skarbów. Zachowana w zbiorach państwowych część zespołu liczy 901 zabytków: monet, tzw. placków srebra oraz ozdób. W depozycie zachowały się monety niemieckie, czeskie, węgierskie oraz duńska, jednak jego największą część stanowią tzw. denary krzyżowe. Monety te początkowo, od drugiej połowy X wieku, wybijane były w Saksonii, a od co najmniej lat 80-tych XI stulecia także na obszarze Polski, gdzie były podstawowym rodzajem używanego pieniądza kruszcowego. W skarbie z Jastrzębnik znalazły się krzyżówki odmiany CNP 858 - 30 sztuk i CNP 860 - 1 sztuka. Skarb został ukryty w ostatniej dekadzie XI stulecia¹¹.

¹¹ T. Szczurek, *Inwentarz wczesnośredniowiecznych skarbów z Wielkopolski*, w druku.

Depozyt ze Słuszkowa jest największym znanym skarbem denarów. Został odkryty w podkaliskim Słuszkowie w 1935 r. Skarb pierwotnie mógł liczyć nawet około 20000 zabytków, jednak w czasie wojny zaginął. W 1958 r. zespół został wykupiony od znalazców przez Komitet Obchodów XVIII wieków Kalisza i przekazany do Muzeum Okręgowego Ziemi Kaliskiej. Zachowana część skarbu liczy 13061 srebrnych zabytków o wadze 10 kg. W jego składzie zachowały się monety, ozdoby, placki srebra, a przede wszystkim monety: angielskie, skandynawskie, niemieckie, czeskie, węgierskie oraz polskie tj. Sieciecha – palatyna Władysława Hermana. Najliczniejszą częścią skarbu są denary krzyżowe typów VI i VII. Część z nich odmian: CNP 858, 851-860/843, CNP 860, CNP 813 oraz CNP 867-868 była produkowana najpewniej w Polsce. Skarb ukryto około połowy pierwszej dekady XII wieku.

Skarb z Zalesia został odkryty w 1922 r. W zbiorach Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie zachowały się 154 całe monety, ponad tysiąc fragmentów monet i około 170 fragmentów ozdób. Większość monet ze skarbu to arabskie dirhemy, około 330 monet całych i ich fragmentów pochodzi z Niemiec, a 21 z Bizancjum. Skarb ukryto po 980 r.¹²

Skarb z Obry Nowej odkryto w 1930 roku. W zbiorach Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie jest obecnie 46 całych monet, ponad dwa tysiące ułamków monet i prawie tysiąc fragmentów srebrnych ozdób, a także dwa naczynia gliniane, w których ukryto skarb. Wśród monet najwięcej jest fragmentów dirhemów arabskich. Skarb ukryto po 1020 r.²²

Depozyt w Naruszewie został odkryty w 1985 r. podczas prac wodociągowych. W zbiorach Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie znajdują się 872 monety ze skarbu, 16 fragmentów monet i 6 fragmentów placków lanego srebra. Zdecydowaną większość monet stanowią denary krzyżowe z XI w. Skarb ukryto ok. 1100 r.¹³

¹² PSW I – J. Słaski, S. Tabaczyński, *Wczesnośredniowieczne skarby srebrne Wielkopolski*, Wrocław 1959.
PSW – Polskie Skarby Wczesnośredniowieczne – Inwentarz.

¹³ PSW III – A. Gupieniec, T. i R. Kiersnowscy, *Wczesnośredniowieczne skarby srebrne z Polski środkowej, Mazowsza i Podlasia*, Wrocław 1964.

Skarb z Kalisza - Rajskowa został odkryty w początkach ostatniej dekady XX w., przy kopaniu fundamentów domu na terenie dawnej osady wczesnośredniowiecznej. Jego część znajduje się w zbiorach Muzeum Okręgowego Ziemi Kaliskiej w Kaliszu i zawiera monety arabskie, niemieckie, czeskie oraz fragmenty ozdób. Najcenniejszym zabytkiem depozytu, ukrytego po 992 r., jest denar Bolesława Chrobrego z przedstawieniem strzałki, symbolizującej drzewo życia. Jest to prawdopodobnie pierwsza polska moneta.

Wczesnośredniowieczny skarb placków srebra z Kalisza - Dobrzec został odkryty przypadkowo w 2009 roku na polach w dzielnicy Dobrzec, kilkaset metrów na zachód od nowo powstałego osiedla mieszkaniowego. Opracowany został przez Kędzierskiego i Wyczółkowskiego (2017). Badania poszukiwawcze miejsca ukrycia depozytu z użyciem detektorów metali, a także dalsze prace eksploracyjne prowadził Instytut Archeologii i Etnologii PAN oraz Narodowy Instytut Dziedzictwa, z pomocą Muzeum Okręgowego Ziemi Kaliskiej. Częściowo rozproszony przez orkę depozyt ukryty został w naczyniu, zniszczonym w górnej partii przez lemiesz pług na peryferiach dawnej wsi Dobrzec, wzmiankowanej w średniowiecznych źródłach, niedaleko bezimiennego cieku. W skład depozytu weszły 584 srebrne zabytki, w tym 579 placków, dwie monety z XI stulecia i trzy blaszki – zapewne części ozdób. Większość zabytków (438 sztuk) została odkryta w dwóch wykopach, o powierzchni 1/3 ara. Łączna waga pozyskanych zabytków wynosi 3,8 kg, co stawia nowo odkryty zespół wśród większych wczesnośredniowiecznych depozytów kruszcowych z ziem Polski. Skład, ukrytego najpewniej w końcu XI w. skarbu z Dobrzec jest wyjątkowy. Zdecydowana większość wczesnośredniowiecznych skarbów składa się głównie z monet, z domieszką fragmentów ozdób i placków. Skarb z Kalisza - Dobrzec zawiera prawie wyłącznie placki srebra. Jest to dopiero czwarty tego rodzaju depozyt z terenów Polski (piąty odkryto niedawno podczas prac przy budowie autostrady). Sposób przechowywania srebra w postaci placków srebra jest znany przede wszystkim z terenu Polski (pojedyncze egzemplarze placków zdarzają się w skarbach szwedzkich, m.in. w skarbie z Lumelundy na Gotlandii). W Czechach czy Skandynawii srebro niemonetarne było przechowywane najczęściej w postaci sztabek.

PSW III (reedycja) – M. Bogucki, P. Ilisch, S. Suchodolski, *Frühmittelalterliche Münzfunde aus Masowien, Podlachien und Mittelpolen*, Warszawa 2015

Wielkość i wagi placków z dobrzeckiego skarbu srebra wynoszą od 0,68 g. po prawie 38 g, jednak zdecydowana większość zabytków nie przekracza wagi 10 g (479 sztuk). Prawie wszystkie odkryte srebrne placki zostały przycięte. Jedynie 13 sztuk nie zostało rozkawałkowanych, chociaż część z nich nosi ślady dłuta. W zespole 83 zabytki mają jedno cięcie, zaś aż 483 po dwa i więcej, przy czym są w zbiorze fragmenty o śladach pięciu i sześciu cięć. Świadczy to o intensywnym podziale części srebrnych odlewów. Nietypowy skład opisywanego depozytu może świadczyć o, być może, innym pochodzeniu srebra i jego przeznaczeniu. Odkryte dwie łączące się połówki srebrnego placka wskazują, że przynajmniej część kruszcu pochodzić mogła z miejsca jego wytwarzania a skarb miał być przeznaczony na surowiec dla kaliskiej mennicy denarów krzyżowych.

III. STAN WIEDZY O ZABYTKACH ZAWIERAJĄCYCH STOPY SREBRA.

Analiza fizykochemiczna znalezisk archeologicznych należy do interdyscyplinarnego obszaru badań archeologicznych zwanych archeometrią. Główną zaletą stosowanych technik spektroskopowych jest ich nieinwazyjny charakter, co sprawia, że są one często stosowane w badaniach nad dziedzictwem kulturowym. Ze względu na dużą dostępność i stosunkowo łatwy pomiar często wykorzystuje się w archeometrii skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską SEM - EDX (ang. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) i spektroskopię fluorescencyjną *XRF* (ang. X-ray fluorescence analysis). Przy czym techniki te często sprzęga się z innymi metodami analitycznymi. Badania dziedzictwa kulturowego oparte na pomiarach fizykochemicznych są stosowane w badaniach numizmatycznych (m.in. Calliari et al. 1999, Daraban et al. 1995, Constantinescu et al. 2005, Abd El Aal1 et al. 2012, Kumar et al. 2014, Parreira et al. 2009, The Quynh et al. 2004, Baldassarri et al. 2014, Gójska et al. 2019), w analizie archeometalurgicznej przedmiotów metalowych, (m.in. Ashkenazi et al. 2012, Ingo et al. 2004, Constantinescu et al. 2012, Chiojdeanu 2011, Gójska & Mišta 2015, Mišta et al. 2016a i 2016b; Mišta – Jakubowska et al. 2019a i 2019b, Gójska & Mišta – Jakubowska 2016 i 2018, Mišta et al. 2015, Żabiński et al. 2018a i 2018b), w analizie składu pierwiastkowego ceramiki (m.in. Hunt & Speakman 2015, Żmuda - Trzebiatowska et al. 2016), malowideł (m.in. Duran et al. 2011, Schreiner et al. 2010) i szkła (m.in. García – Heras et al. 2005, Carmona et al. 2010, Schreiner et al. 1998, Lahlil et al. 2008).

Techniki *XRF* i *EDX* związane są z rejestracją charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, co opisano szczegółowo w Rozdziale IV i V. Wśród technik rentgenowskich stosowanych w badaniach zabytków wykorzystuje się pomiar dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego *XRD* (dyfrakcja proszkowa). Pomiar *XRD* pozwala na wykonanie analizy fazowej jako uzupełnienie do danych pierwiastkowych uzyskiwanych dzięki analizie *EDX* czy *XRF*.

Uzupełnieniem tych badań jest obrazowanie rentgenowskie, w tym tomografia komputerowa. Dzięki odmiennej absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez poszczególne pierwiastki tworzące badany obiekt, radiografia pozwala analizować detale konstrukcyjne oraz określić właściwy kształt zabytku, gdy uwięziony jest on w warstwie korozyjnej. To z kolei umożliwia dalej przeprowadzenie właściwego procesu konserwacji oraz rekonstrukcje zabytku. W przypadku obrazowania obiektów, w skład których wchodzi elementy wykonane z lekkich pierwiastków uzupełniając stosuje się radiografię neutronową (m.in. Mišta et al. 2016, Deschler - Erb et al. 2004, Stanojev Pereira et al. 2013, Sołtysiak et. al. 2018, Mišta – Jakubowska et al. 2019a).

Literatura dotycząca zabytków stopowych, w tym srebrnych skupia się na zagadnieniach analizy składu za pomocą różnych technik. Dzięki możliwości obrazowania powierzchni poprzez sprzężenie mikroskopii optycznej i elektronowej, analiza powierzchniowa umożliwia wnioskowanie odnośnie technologii wykonania (Rozdział VI) i badania stanu zachowania zabytku.

Lata 60-te XX wieku to początek rozwoju badań nad zabytkami srebrnymi. Głównym obszarem zainteresowania były monety. Skupiono się na składzie pierwiastkowym i chemicznym stopu, procesach korozyjnych i menniczych, braku jednorodności składu na powierzchni obiektów oraz na doborze odpowiednich materiałów odniesienia. Na początku badano możliwości wykorzystania metod niszczących tj. spektrografia (OES – optyczna analiza emisyjna) czy atomowa analiza emisyjna (ASA) i tych nieniszczących: analiza fluorescencyjna (XRF), instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna (INAA) i metody laserowe rozumiane obecnie jako mikroniszczące. Prace jako pierwsi publikowali m.in. J. Condamin (1964, 1965, 1972), Hall (1960, 1961), Carter (1964, 1974), Gordus (1972), Metcalf (1972) czy Gałązka (1963). Już wcześniej określaniem składu surowca srebrnego zajmował się Cope (1972a, 1972b) uznając, iż złoto jest znaczącym markerem złożowym. W roku 1987 prace na temat dyfuzji składników złożowych podczas obróbki metalurgicznej opublikowała Koziorowska. Gale i inni (1980) wykorzystując technikę NAA przebadali serię monet greckich porównując oznaczony skład ze składem srebronośnych pokładów Laurionu. W oparciu o analizę zawartości srebra i złota uzyskali informację zbieżności ich składu ze wspomnianym depozytem geologicznym. Innymi badaczami opierającymi swe badania proveniencyjne na zawartości srebra i złota w XVI- i XVII- wiecznych monetach amerykańskich i meksykańskich oraz monetach

europejskich byli Gordus i Gordus (1980). Oznaczeniami pierwiastkowymi w celu badania proveniencji zajmowała się w owym czasie również Koziorowska (1989, 1992, 1993) koncentrując się głównie na antycznym materiale monetarnym i złożami. Studia nad monetami bizantyńskimi datowanymi na 976 - 1078 n.e. przeprowadził Morrisson (1978), analizując wyłącznie srebro, miedź i złoto. Badania archeometryczne nad mennictwem są kontynuowane do dziś i mimo ich intensyfikacji nadal nie powstały certyfikowane materiały odniesienia stopów starożytnych, tak jak to się stało dla szkła, gdzie aparaturę wzorcuje się w oparciu o tzw. Corningi wykonane w oparciu o procesy starożytne (Vicenzi 2002, Adlington 2017). Stąd porównywanie wyników jako wartości bezwzględnych uzyskanych różnymi technikami jest utrudnione, pomimo iż postęp technologiczny pozwolił na wykorzystywanie w badaniach nowych metod, głównie o charakterze nieinwazyjnym.

Wiedza na temat pochodzenia i technologii wytwarzania, odnajdowanych m.in. w skarbach polskich, obiektów srebrnych datowanych na okres wczesnego średniowiecza (IX - XII w.) jest niewystarczająca. Prócz materiału ceramicznego i kościanego artefakty srebrne stanowią liczna grupę zabytków mówiących o funkcjonowaniu ówczesnych społeczeństw. Do dziś rozwiązano jedynie podstawowe kwestie dotyczące atrybucji licznych kategorii zabytków.

W przypadku oznaczeń składu pierwiastkowego powierzchni zabytków skupia się często na wynikach analiz obarczonych błędem wynikającym ze złej preparatyki próbki (brak doczyszczania powierzchni, niewystarczająca statystyka pomiarów) lub złego doboru techniki analizy lub jej parametryzacji. Wnioskowanie o pochodzeniu surowca w oparciu o wyniki wyłącznie analiz powierzchniowych jest często mylące. Daje wyłącznie informację o powierzchni, której skład jest wypadkową składu pierwotnego surowca wytopowego, procesów dyfuzyjnych i frakcjonowania pierwiastkowego zachodzącego podczas obróbki cieplnej (patrz Tab.1) i procesów korozyjnych oraz zabiegów konserwatorskich (Costa 2001, Ślesiński 1995). Te problemy są poruszane w literaturze tematycznej w kontekście wykorzystania technik takich jak XRF, EDX czy PIXE (m.in. Linke et al. 2000, Beck et al. 2004 i 2008, Klockenkamper et al. 1999, Ager et al. 2013, Deraisme et al. 2006, Mass i Matsen 2012, Keturakis et al. 2016).

Tabela 1 przedstawia niepublikowane dotychczas wyniki badań własnych nad frakcjonowaniem pierwiastkowym zachodzącym podczas wytopu ołowiu z rudy CuS/PbS. Badania przeprowadzono dla trzech etapów procesu wytopowego i metalurgicznego: I – surowiec (CuS/PbS) przeprażony, II – właściwy surowiec wytopowy tj. ołów, III – żużel, IV – moneta bita z surowca wytopowego. Wytopowe prace rekonstrukcyjne przedstawia Rys. 9.

Tabela 1. Badania własne niepublikowane. Wyniki badań makro XRF (błąd $\pm 10\%$, LLD=0.1%wg., średnica plamki 2.1 cm) próbek technologicznych powstałych z olkuskiego ołowionośnego siarczku miedzi, z którego wytopiono ołów dla czterech etapów procesu (I-IV).

%wg. wzgl.	Ruda CuS+PbS (próbka I)	Żużel (próbka III)	Właściwy surowiec wytopowy: Pb (próbka II)	Moneta bita z Pb (próbka IV)
Cu	32.4	32.7	0.2	<0.1
Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	6.0	3.9	1.2	1.2
Pb	58.0	59.1	98.4	98.3
Ni	2.2	2.1	<0.1	<0.1
Sn	0.6	2.1	0.2	0.4



Rysunek 9. Prace rekonstrukcyjne. Wytop ołowiu i bicie monety według średniowiecznej receptury chęcińskiej, Skansen Kultury Ludowej Tokarnia, wrzesień 2017.

Jak wynika z danych zawartych w Tab. 1. podczas całego procesu cieplnego zauważalna jest zmiana składu na każdym jego etapie. Zachodzi tzw. frakcjonowanie pierwiastków. Po wytopie wysokotopliwe pierwiastki dodatkowe takie jak miedź i nikiel całkowicie pozostają w żużlu natomiast do właściwego surowca wytopowego częściowo przechodzą niskotopliwe ołów, antymon i cyna. To, w jaki sposób w trakcie procesu cieplnego przebiega podział pierwiastkowy, zależy od rozkładu temperatur w piecu oraz surowca wyjściowego. Wyciekami i frakcją zbieraną w tym przypadku był ołów, który wyciekł z pieca razem z pierwiastkami o podobnych temperaturach topnienia. Jednak patrząc na skład monety bitej niemożliwe by było na podstawie analiz składu stwierdzenie, że surowcem wyjściowym było złożo bogate w związki miedzi. W myśl powyższego, przy wytopie srebra z rudy zanieczyszczonej wieloma pierwiastkami możemy jedynie założyć, podobnie jak w pracach wspomnianych powyżej, iż we frakcji właściwej będziemy mieć znaczny udział pierwiastków o temperaturze topnienia zbliżonej do srebra, takich jak złoto, nikiel czy miedź. Jednak, w związku z wieloma zmiennymi technologicznymi takimi jak: rodzaj surowca wytopowego, warunki wytopu, dodatek topników czy ogólnie zastosowanie przetopu wtórnego, nigdy nie będzie możliwe, na podstawie analizy składu pierwiastkowego obiektu archeologicznego, dokładne określenie składu surowca wyjściowego. W związku z powyższymi wynikami badań proveniencji złożowej oparte wyłącznie na wynikach analiz składu pierwiastkowego mogą być obarczone dużym błędem i mieć sens jedynie w przypadku względnego porównywania bardzo dużej liczby zabytków.

Pomimo swoich ograniczeń, wynikających z właściwości oddziaływania medium wzbudzającego (tu promieniowanie rentgenowskie, elektrony i protony) z materiałem, a co za tym idzie niewielkiego zasięgu w głąb materiału badanego (Gójska et. al. 2019), metody powierzchniowe pozwalają na uzyskanie wstępnych danych, zawierających informację o sposobie wytwarzania artefaktów, co wykazano w rozdziale VI niniejszej pracy. W celu badania pochodzenia surowca muszą one być uzupełnione badaniami o charakterze objętościowym (to jest NAA: Gordus 1967, Mayers 1969, Brown 1979) i/lub inwazyjnym oraz badaniami izotopowymi.

W niniejszej pracy skupiono się na analizie pierwiastkowej i izotopowej (Pb) obiektów srebrnych pochodzących z wybranych wczesnośredniowiecznych skarbów polskich. Analizowano skład różnego rodzaju *monet i ozdób*, w tym ich fragmentów oraz *srebro*

bezpostaciowe tzw. *placki srebrne i sztabki*. Dlaczego warto badać tego typu depozyty? W badaniu dziejów państwowości istotny jest związek pomiędzy władzą polityczną a dystrybucją kruszcu. Stosowalność charakterystycznego stopu srebra w okresie średniowiecza jest przyporządkowana do danego władcy. Sztaby, monety i ozdoby to oznaka zdobywania oraz utrzymania władzy już w okresie poprzedzającym ukształtowanie się państw Europy Północnej i Środkowej. Bicie srebrnej monety, ze względu na ornamentykę herbową na awersie i rewersie, pozostało wciąż czytelnym znakiem posiadanej władzy w okresie późniejszym stąd łatwiej materiał monetarny przyporządkować chronologicznie bazując wyłącznie na wiedzy z zakresu konwencjonalnej metodologii numizmatycznej.

W Polsce we wczesnym średniowieczu można wyróżnić trzy okresy dystrybucji *monet*. Pierwszy obieg związany jest z napływem od IX do połowy X stulecia monety orientalnej tzn. dirhemów z Bliskiego Wschodu (Rys. 10), gdzie pozyskiwano kruszec już w VII wieku (Merkel 2016).



Rysunek 10. Dirhemy z Bliskiego Wschodu datowane od IX do X wieku.

Dodatkowo w tym okresie, ze względu na odkrycie złóż srebrnych w górach Harz (Niemcy, Dolna Saksonia, Saksonia - Anhalt i Turyngia) zaczęły masowo pojawiać się monety saskie, tzw. denary Ottona i Adelajdy oraz denary krzyżowe określonych odmian CNP (Rys. 11). W obiegu były również inne monety niemieckie, również emisje skandynawskie, angielskie, węgierskie oraz czeskie.



Rysunek 11. a) denar Ottona i Adelajdy oraz b) denar krzyżowy (tzw. krzyżówka) odmiany CNP 858 (IX-XI wiek) z widocznymi śladami po ablacji laserowej.

Od II połowy XI stulecia rozpoczyna się okres dystrybucji na rynek pieniądza polskiego. Produkcja denarów Bolesława Śmiałego datowana jest na około 1070 rok, potem kolejni władcy Polski biją swoje monety. W okresie panowania Władysława Hermana (1079 - 1102) w obiegu dominują denary krzyżowe natomiast za panowania Bolesława Krzywoustego (1102 - 1107) następuje ich wycofanie na rzecz pieniądza bitego w lokalnych książęcych mennicach (Kiersznowski 1962, Suchodolski: 1967, 1973, 2012, Wojtowicz 2003).

Zagadnienia związane z pochodzeniem młodszych typów denarów krzyżowych są nadal nie wyjaśnione. Początki pojawienia się tych monet w obiegu związane są prawdopodobnie z mennictwem saskim. Wiadomo natomiast, iż emisje z końca XI i początków XII stulecia częściowo wybijane były w Polsce. Niewątpliwie jednym z ich emitentów był Sieciech będący palatynem na dworze Władysława Hermana, a zapewne także sam książę i jego syn Zbigniew, książę Wielkopolski, Mazowsza i Kujaw w latach 1102 - 1107. Rysunek 12 przedstawia denary bite przez palatyna Sieciecha.



Rysunek 12. Denar palatyna Sieciecha, emisje datowane od końca XI do początku XII wieku.

W świetle dotychczasowych prac wydaje się, że jedynie analizy specjalistyczne mogą pomóc w zrekonstruowaniu polskiej produkcji srebra. Będzie to miało duże znaczenie w dalszych badaniach nad mennictwem krajowym, mennictwem rozpoczętym za czasów Bolesława Chrobrego, ale rozwiniętym na dużą skalę dopiero od czasów panowania Bolesława Śmiałego po połowie XI wieku. Znaczna produkcja monet w okresie królewskich rządów Bolesława Szczodrego określana w opracowaniach nawet na ponad dwa miliony sztuk (Suchodolski 1973), zmuszała emitenta do dysponowania dużymi zasobami srebra. Formułowane są przy tym różne hipotezy i rozpatrywane są różne możliwości. Przyjmuje się, że srebro mogło pochodzić z zewnątrz jako trybut, mogło być przetapiane z monet orientalnych bądź saskich lub sztabek. Można przypuszczać także, że rozpoczęto już wtedy wydobycie srebra (występującego w formie półfabrykatu zwanego plackami srebra) w ośrodkach na granicy Śląska i Małopolski, gdzie w średniowieczu srebra tego używali władcy piastowscy. Celem niniejszej rozprawy jest zbadanie pochodzenia kruszcu monetarnego we wczesnym państwie piastowskim.

Istotną pracą z punktu widzenia prezentowanych w rozprawie wyników analiz monet typu denary krzyżowe (patrz Rozdział VI) jest praca Chabrzyk i Młodeckiej (2013), w której za pomocą analiz XRF wykazano w monetach odmiany CNP 858 podwyższoną w stopie srebrzawym zawartość cynku (do 6%wg.). Bazując na wynikach tych analiz powierzchniowych zinterpretowano ją wstępnie jako dodatek do surówki wytopowej.

Wyniki prac przedstawione w rozdziale VI wskazują jednak na istnienie rdzeni Cu - Zn w monetach krzyżowych. W tym kontekście cynk w warstwie powierzchniowej może pochodzić z dyfuzji tego niskotopliwego pierwiastka do powierzchni zachodzącej w procesie cieplnym związanym z procesem menniczym, który do tej pory nie został opisany szczegółowo w literaturze. Denary krzyżowe posiadają bowiem charakterystyczne podwinięte brzegi i na pewno nie były bite z krążków. Podobne wyniki wskazujące na istnienie rdzenia Cu - Zn a tym samym na wzbogacenie w srebro na powierzchni opublikował Kędzierski (1998). Badania dotyczyły analiz metaloznawczych denarów palatyna Sieciecha i monet krzyżowych ze skarbu Słuszków, przy czym wyniki tych analiz zostały szczegółowo omówione w Rozdziale VI. Wyniki prac Pańczyk et al. (2015) nad monetami będącymi w obiegu w średniowiecznej Polsce są również istotne. Poprzez wykonanie analiz SEM – EDX w kraterze po ablacji laserowej w pracy tej wykazano wzbogacenie w miedź w głębi monet. Jednakże w tym przypadku nie widać wzbogacenia w cynk. Wzbogacenie w miedź w głębi krateru wynikać może tutaj z powierzchniowego wzbogacenia w srebro będącego efektem konserwacji i/lub celowego zabiegu metalurgicznego (kąpieli w kwasie winnym usuwającym miedź z powierzchni). Należy dodać, iż dodatek Cu w stopie powyżej 2.6%wg. jest intencjonalny (Ashkenazi et al., 2017). Polskie monety, w przypadku istnienia rdzenia, odznaczają się dodatkiem znacznie wyższym w warstwie przy powierzchni (na głębokości ok. 10µm). W trakcie analiz należy również zwrócić uwagę na staranne oczyszczenie obiektów bowiem zdarzają się na ich powierzchni korozyjne wysięki miedziowe, które fałszują wyniki mikroanalizy. Przytoczone powyżej prace na temat monet są niestety pozbawione jednoznacznej interpretacji technologicznej a wyniki analiz składu zostały zinterpretowane wyłącznie jako niejednorodność surowca. Istnienie rdzeni w monetach bitych w Polsce wczesnośredniowiecznej nie było do tej pory obserwowane, nie istnieje w związku z tym również ich interpretacja historyczna i ocena zasięgu zjawiska. Możliwość taka była jedynie brana pod uwagę w teoretycznych rozważaniach numizmatyków. Potwierdzenie takiego faktu zmienia postrzeganie cyrkulacji surowca srebrowego w kontekście ekonomicznym początków państwa polskiego. Dotychczas uważano, iż w Polsce w dobie wieków średnich było na tyle dużo surowca, iż nie były potrzebne zabiegi dodatkowe. Wyniki przedstawionych w rozprawie badań i jednoznaczne wykrycie rdzeni jest jedynie wstępem do dalszych badań nad dużym zbiorem monet. Pozwoli to na poprawną ocenę skali występowania monet rdzeniowych i interpretację historyczną tego zjawiska.

W literaturze dotyczącej analizy monet spoza terenu Polski badacze skupiają się, podobnie jak w Polsce, na badaniu składu monet wraz z dopracowaniem do tego celu metodologii badań nieniszczących z użyciem takich technik jak PIXE, XRF, NAA czy EDX. Przykładowe wyniki prac dotyczących wykorzystania analizy opartej o detekcję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zamieścili Linke et al. 2000, Sándor et al. 2000 i 2002, Flament et al. 2004, Krantarelou et al. 2011, Romano et al. 2012, Del Hoyo - Meléndez et al. 2015, Lekki et al. 2017. Bardzo często sprzęga się ze sobą kilka technik w celu ukazania możliwości analitycznych. Przykładowe wyniki prac opisuje m.in.: Linke et al.: 2000, 2003, 2004a i 2004b, Ingo et al. 2004, Guerra et al. 2000, Mišta et al. 2015, Mišta et al. 2016b, Mišta – Jakubowska et al. 2019.

Właściwości fizyczne stopów związane z zastosowaną w procesie temperaturą wytopu, są również badane. Warto tu przytoczyć prace Copa (1972a) analizującego twardość monet rzymskich w zależności od zawartości srebra. Zależność twardości stopu od tego czy proces był prowadzony na zimno czy gorąco opisał Deraisme (2006). Jest to fakt znany i opisany w publikacjach metalograficznych (Wesołowski 1974, Scott 1991). Zjawisko wzbogacenia w srebro powierzchni monet (tzw. silver enrichment) jest znane i opisane w literaturze zagranicznej. Jest to czynnik powodujący, iż analizy powierzchniowe są obarczone znacznym błędem w kwestii wnioskowania o surowcach (Linke et al. 2000, Beck et al. 2004 i 2008, Klockenkamper et al. 1999, Ager et al. 2013, Deraisme et al. 2006, Mass i Matsen 2012). Używając dosyć drastycznych warunków reakcji (110°C/1h) Linke et al. (2000), dokładnie opisuje jak trawienie w roztworze H_2SO_4 wpływa na proces wzbogacenia powierzchni w srebro. Beck et al. (2008) zastosowała roztwór tiomocznika $(NH_4)_2CS$ z roztworem kwasów działający na powierzchnię monety w temperaturze pokojowej, przy czym zmienną był czas trawienia. Istotne wyniki prac dotyczących segregacji Ag-Cu na powierzchni opublikowane zostały przez Mass i Matsen (2012), gdzie zbadano wpływ wyżarzania, trawienia, polerowania oraz warstw korozyjnych na zmiany składu powierzchniowego stopu Ag/Cu.

W obszarze badań polskich zabytków wczesnośredniowiecznych, pozostawiono obszerny materiał jakim są **ozdoby** jedynie ze wstępną próbą rozpoznania fizykochemicznego (m.in. Koziorowska 2000, Zoll – Adamikowa et al. 1999). Znajomość technik wykonania i badanie pochodzenia surowca, z jakiego zostały wykonane ozdoby wczesnośredniowieczne, odnajdywane w skarbach polskich, skandynawskich i czeskich, jest bardzo ważnym zagadnieniem historycznym (Duczko 2016). Ze względu na różnicowanie składu chemicznego wynikające ze skomplikowanego warsztatu złotniczego stanowi również problem analityczny. Metodyka ta została opisana w pracy Duczko (1985), Woltersa (1983) i Theophilusa (1979) odnośnie używania lutu metalicznego i chemicznego. Na powstające w X wieku państwo Piastów oddziaływało wiele wpływów, tworząc po stuleciu nową, specyficzną jakość kulturową. Jednym z elementów wczesnej kultury piastowskiej, obok architektury pochodzącej z Saksonii, były wyroby sztuki złotniczej, a zwłaszcza ozdoby przeznaczone dla kobiet. Ozdoby są w archeologii traktowane w bardzo prosty sposób - ustala się ich typologię oraz określa chronologię – i zwykle na tym kończy się badawcza strona zainteresowania nimi (m.in. Dekówna 1974, Gupieniec et al. 1965, Jakimowicz 1933, Kostrzewski 1962, Kóčka - Krenz 1993, Malinowska 1970). Niewątpliwie mamy tu przypadek niedoceny całej, do tego bogatej, grupy zabytków. Przede wszystkim należy zrozumieć, że ozdoby nie były tylko przedmiotami mającymi zdobić nosiciela. Miały one także, a właściwie przede wszystkim, inne funkcje (Duczko 2016). Ozdoby były zaopatrywane głównie w treści religijne, zwykle przedchrześcijańskie, nawet kiedy były używane już w społeczeństwach po chrzcie. Stosowane motywy należące do stałego repertuaru pochodziły z odległej starożytności. Materiał złotniczy pochodzący z okresu pierwszego państwa piastowskiego, czyli z X i początków XI wieku, został już w większości typologicznie opracowany, natomiast nie zostały przeprowadzone studia nad jego technologią i ideologicznym znaczeniem (Musianowicz 1949, Kóčka - Krenz 1993, Zoll – Adamikowa et al. 1999). Korzenie tej sztuki złotniczej znajdują się w post antycznym środowisku bizantyńskim, które w X wieku przeżyło gwałtowny rozwój w pierwszym państwie słowiańskim - Wielkiej Morawie. Wypracowany tam styl został przejęty po upadku Moraw w konsekwencji najazdu Węgrów (906 r.) przez Przemyślidów w Kotlinie Czeskiej a stamtąd dotarł do Polski, jeszcze zanim Mieszko I doszedł do władzy. Wczesne pojawienie się czeskich ozdób nie zostało docenione przez badaczy, co jest poważnym błędem. Zwrócił na to uwagę prof. Władysław Duczko. Wykonał on podobne studia nad duńskimi ozdobami okresu

wikingów osiągając bardzo ciekawe rezultaty. Pierwsze jego prace zostały opublikowane w latach 70 – 80 - tych XX wieku (studia nad ozdobami z Birki), nie zawierały one jednak dokładnej analizy fizykochemicznej użytej techniki złotniczej (Duczko: 1972, 1984, 1985, 1986). Obecnie możliwe jest prowadzenie nowoczesnych analiz nieniszczących (m.in. Ingio et al. 2004, Linke et al. 2000, Linke et al. 2004, Ashkenazi et al., 2017 i 2018, Scrivano et al. 2013 i 2017, Ontalba Salamanca et al. 1998, Demortier et al. 1999) i temat badania technologii produkcji i proveniencji ozdób z terenu Polski wymaga kontynuacji. Uzyskane wyniki mogą być sukcesywnie porównywane z badaniami warsztatu złotniczego prowadzonymi przez Czechów (m.in. Čáp et al. 2011, Ottenwelter et al. 2014, Macháček et al. 2016).

Rysunki 13 i 14 przedstawiają poglądowo materiał analizowany w niniejszej pracy podzielony na typy według pochodzenia (na podstawie wizualnej charakterystyki).



Rysunek 13. Ozdoby - paciorki srebrne: część skarbu odnalezionego we wsi Słuszków (woj. wielkopolskie, pow. kaliski, gm. Mycielin).

Wszystkie powyższe paciorki ze zbioru Słuszków są typowe dla ozdób zachodniosłowiańskich.

W depozycie z Rajskowa (Rys. 14) znajdują się ozdoby należące do innej grupy post - morawskich złotników, którzy zaczęli pracować dla Węgrów i dalej na wschodzie dla Rusów, czyli potomków szwedzkich Wikingów (Rys. 14: A). Sztuka ich wytwarzania

różni się od tej, która dominowała w Kotlinie Czeskiej. W skarbach polskich mamy dominację wyrobów czeskich, z niewielkim wkładem elementów grupy wschodniej.



Rysunek 14. Ozdoby i ich fragmenty: część skarbu odnalezionego w miejscowości Rajsków (k. Kalisza) wraz z wyróżnieniem archeologicznych grup złotniczych: A) post - morawska wschodnia, B). zachodniosłowiańska, grupa czeska, C). skandynawska.

W Rajskowie są też fragmenty ozdób skandynawskich (Rys. 14: C). To, co charakteryzuje srebro ze Skandynawii, to nacięcia na nich czyli tzw peksy, które występują również na analizowanych w pracy sztabkach. Ze względu na wizualną analogię z ozdobami z historycznego regionu zachodniosłowiańskiego (Wielkiej Morawy) odnajdowanymi w skarbach na terenie Polski, Czech i Skandynawii temat ten wymaga opracowania. Analogie te mogą świadczyć o ciągłości technologicznej w obrębie grupy etnicznej oraz o kontaktach wczesnopiastowskich (900 - 1035) z ludami północy - Wikingami (793 - 1066). Poza tym, skarby srebrne z licznym depozytem złotniczym z terenów Polski wczesnopiastowskiej, obok skarbów skandynawskich, stanowią najbogatszy materiał z wczesnośredniowiecznej Europy. W związku z czym opracowanie materiału złotniczego może stanowić podstawę rekonstrukcji wczesnych dziejów Polski i Szwecji.

Podczas, gdy temat analiz archeometrycznych srebrnych monet (w tym wczesnośredniowiecznych) jest pogłębiany, ozdoby ze skarbów polskich, jak już wspomniano, nadal wymagają ich uzupełnienia. Skarb ze wsi Stojkowo (woj. zachodniopomorskie, pow. kołobrzeski, gm. Dygowo) w postaci 19 i 44 innych

obiektów został orientacyjnie opracowany pod względem składu (analizy spektrograficzne). W trakcie prac badano zawartość m.in. złota, ołowiu, cyny i miedzi (Kiersnowscy 1955). W pracy z 1961 dotyczącej analizy wczesnośredniowiecznego skarbu z Sejkowic (woj. mazowieckie, pow. gostyniński, gm. Pacyna) przedstawiono wyniki spektrograficznych oznaczeń koncentracji m.in. złota, bizmutu, miedzi, niklu, ołowiu, cyny i rtęci (Dekówna 1961). W tym przypadku badany zbiór składał się z 64 ozdób. Również 68 ozdób ze skarbu odnalezonego w Zalesiu przebadano spektrograficznie (Hilczer 1974). Wykorzystując technikę ASA Koziorowska określiła, iż dodatki stopowe do polskiego srebra złotniczego wynoszą odpowiednio (w %wg.): Cu – od 5 do 8,5%, Pb – od 0,2 do 1,5%, Zn – od 0,1 do 2,1%, Bi – od 0,08 do 0,5%. Jako tzw. ślady (0,1%) oznaczyła m.in. złoto, nikiel oraz kobalt (Koziorowska 2002). Wczesnośredniowiecznymi ozdobami skandynawskimi (IX – X w.) zajmowała się Hårdh (1976) oraz Duczko. Duczko wykorzystując analizę SEM - EDX (jakościowe analizy składu bez wystarczającej statystyki pomiarowej) obszernie opisuje technologie wykonania i różnicuje jakościowo skład w obrębie mikroobszarów SEM wybranych ozdób ze stanowiska archeologicznego Birka V w Szwecji (Duczko 1985). Obecnie jego prace są pogłębiane, a przykładowe wyniki opisane w Rozdziale VI. Badaniem technik wytwarzania ozdób wczesnośredniowiecznych zajmowała się również Dekówna (1982, 1985) i Kropidłowski (1955). W studiach tych dominują zagadnienia związane z obróbką plastyczną lecz pozbawione są one analiz fizykochemicznych, co może być istotne w przypadku chociażby wnioskowania na temat temperatury obróbki czy rodzaju stosowanych lutów (Mišta et al. 2016b) w przypadku wykonywania ozdób w technice granulacji czy filigranu.

Prócz monet i ozdób, trzecim typem obiektów odnajdywanym w polskich skarbach średniowiecznych jest *srebro bezpostaciowe*, inaczej *srebro lane* lub *surowe*. W archeologii można wyróżnić tutaj placki i sztabki srebrne. Placki występują masowo w skarbach polskich natomiast sztabki w skandynawskich. Rysunek 15 przedstawia przykłady placków. Tak jak już wspomniano w rozdziale II, przy okazji opisu skarbu z Kalisza - Dobrzeca, srebro lane jest charakterystyczne dla obszaru Polski i występuje jako materiał masowy w formie skarbów. Niewielkie jego zostały odnalezione w skarbach szwedzkich m.in. w Lumelundzie na Gotlandii. Liczne w Szwecji są natomiast formy sztabek, często z peksami. Z badań własnych (niepublikowanych)

wynika, iż sztabki zawierają m.in. miedź natomiast placki srebra to stopy bez miedzi. Porównanie sztabek i placków przedstawiono w Rozdziale VI niniejszej pracy.



Rysunek 15. Srebro lane: tzw. placki, fragment skarbu z Kalisza - Dobrzeca.

Dotychczasowe analizy składu pierwiastkowego srebra lanego pozwoliły jedynie potwierdzić ich duże zróżnicowanie (Rozmus: 2009, 2013, 2014, Garbacz – Klempka et al.: 2013, 2015a, 2015b, Chabrzyk et al., 2012). Zakłada się, iż placki mogą być półfabrykatem do produkcji obiektów powstałym z wytopu srebra z rudy. Należy również brać pod uwagę, że dotychczas panował pogląd, że materiał ten może pochodzić z przetopu będących już w obiegu obiektów (Kiersnowscy 1955, Eniosova 2009, Eniosova i Mitoyan 2011, Merkel 2016), co wykluczono dzięki wynikom badań przedstawionych w niniejszej rozprawie. Rys. 16 przedstawia obiekt srebrny dotychczas interpretowany jako placek z uwięzioną w środku monetą (Kiersnowscy 1955) będący prawdopodobnie wstępnym etapem pozyskania surowca srebrowego z przetopu istniejących już w obiegu monet. Dodatkowo uważa się, że mamy tu do czynienia ze złotniczym etapem wytwórczym. Wnioskowanie na temat charakteru obiektu odbywa się wyłącznie na podstawie cech wizualnych, brak jest do tej pory przeprowadzonych analiz materiałowych zabytku.



Rysunek 16. Obiekt typu placek srebrny. Zbiory Muzeum Narodowego w Szczecinie.

W świetle najnowszych odkryć, na podstawie analizy wyników badań archeologicznych na stanowiskach z XI i XII wieku z okolic Dąbrowy Górniczej (Rozmus 2013), postawiono hipotezę o wczesnym wydobywaniu rud srebronośnych z okolic. Pozwala to na wnioskowanie, iż pozyskiwanie krajowego kruszcu srebra rozpoczęło już w XI wieku (Rozmus i Bodnar 2004, Rozmus 2013). Ten fakt, w zestawieniu z wynikami analiz przedstawionymi w Rozdziale VI (gdzie wykazano m.in. że placki to bez miedziowy stop srebra) wskazywałby raczej na pochodzenie złożowe placków. Określenie charakterystyki fizykochemicznej srebra lanego jest istotne ze względu na jego masowe odnajdywanie na terenie Polski, zatem musiał to być nierozdzielny element wczesnośredniowiecznej państwowości naszego kraju.

W kwestii badania archeometrycznego całych skarbów srebrnych na uwagę zasługują, publikowane od lat 70 - tych XX wieku, prace Longiny Koziorowskiej. Bazowała ona głównie na wykorzystaniu metody spektrograficznej odnosząc jej wyniki do oznaczeń wykonanych innymi technikami fizykochemicznymi takimi jak NAA czy XRF (Cope et al. 1972a, Gale et al. 1980). Ze względu na odmienną charakterystykę wspomnianych technik takie porównanie ma wyłącznie sens jakościowy. Odmienność technik przejawia się nie tylko w ich charakterze fizycznym (inne medium wzbudzające i mierzone jako sygnał) ale także w preparatyce i sposobie próbkowania w trakcie analizy. Spektrografia wymaga pobrania i zniszczenia próbki (homogenizacja i spalanie). NAA jako wariant instrumentalny jest techniką nieniszczącą objętościową, dla której próbkowanie poprzez odcięcie fragmentu obiektu może przybrać również wariant inwazyjny. XRF to technika nieinwazyjna, dla której sygnał otrzymujemy z warstw powierzchniowych, do głębokości kilkudziesięciu μm w zależności od stopu (Gójska et al. 2019). Zatem techniki różnicuje to, z jakiej głębokości czy objętości rejestrujemy sygnał analityczny. Poza tym materiał archeologiczny jest niejednorodny stopowo toteż skład w mikro a nawet makroobszarach może się różnić. Dokonując porównania z danymi z literatury dotyczącej wcześniejszych badań tego samego obiektu, rzadko uzyskujemy informację o miejscu próbkowania. Tego typu porównania są dopuszczalne i często stosowane w archeometrii, jednak należy tu pamiętać o podstawie fizycznej techniki użytej w odniesieniu do zmiennych archeologicznych tj. proveniencji technologicznej czy surowcowej. Nadal nie wydano zbiorczej pracy pozwalającej na porównanie poszczególnych technik instrumentalnych w odniesieniu do specyfikacji technologicznej badanego zabytku. Jest to problem trudny wymagający uwzględnienia

wielu zmiennych, przy czym wymaga stworzenia obszernej bazy właściwości fizyko - chemicznych obiektów archeologicznych wytworzonych w oparciu o warsztat archeologii eksperymentalnej czy rekonstrukcyjnej. Obecnie tą problematyką zaczęło zajmować się Centrum Badania Nawarstwień Historycznych Akademii Górniczo - Hutniczej.

W pracy opublikowanej w 2002 celem badań było określenie pochodzenia surowca oraz dokonanie klasyfikacji wybranych srebrnych obiektów (Koziorowska 2002). Zbiór badanych zabytków stanowił zbiór mieszany, odnaleziony w różnych miejscach. Zawierał 40 przedmiotów, w tym ozdoby i srebro lane (sztabki oraz placki, badane współcześnie głównie przez Rozmusa: 2009, 2013, Chabrzyk 2012, Garbacz - Klempkę 2013, 2015a, 2015b) z wczesnośredniowiecznych (IX - XII w.) skarbów z terenu Polski i Węgier. Przebadano również ozdoby pochodzenia północno - kaukaskiego z różnych okresów oraz monety wczesnośredniowieczne i antyczne emitowane na terenie Europy, Azji i płn. Afryki w okresie od V w. p.n.e. do XV w. n.e. Monety te, jako dobrze datowane, dla których pochodzenie surowca jest znane, stanowiły materiał referencyjny. W pracy punktem wyjścia do wnioskowania na temat pochodzenia surowca i procesu produkcji są wyniki analiz składu połączone z opracowaniem statystycznym danych na poziomie podstawowym. W pracy zastosowano wyniki badań z użyciem proszkowej spektrografii emisyjnej w UV. Pobór próbek do analizy był inwazyjny (z tego względu obecnie ta technika jest rzadko stosowana), z każdego obiektu pobierano reprezentatywną próbkę, a jeśli zabytek posiadał odmienne technologicznie elementy, to po jednej próbce z każdego (Koziorowska 1976, 1982). Procedura pomiarowa umożliwiła oznaczenie trzynastu pierwiastków, w tym ilościowo: arsenu, złota, bizmutu, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, niklu, ołowiu, antymonu, cyny, talu, cynku, jakościowo rtęci. Srebro, jako główny komponent stopu, oznaczono jako brakującą część do 100%. W efekcie kilkuletniej pracy (od 1972 do 1985) określono skład pierwiastkowy (w pracy błędnie nazywany „składem chemicznym”) 14 sztuk srebra surowego (srebro lane), 207 sztuk ozdób (wczesnośredniowieczne z terenu Polski i Węgier oraz kaukaskie), 155 sztuk monet (liczne -greckie, rzymskie i bizantyńskie, 15 arabskich, 12 czeskich; 3 morawskie, 6 węgierskich, 3 niemieckie oraz tylko 2 denary krzyżowe), na których to opracowaniu głównie skupiła się autorka. Otrzymane rezultaty nie zostały dotychczas opublikowane (opracowanie M. Dekówny 2000).

Tabela 2 przedstawia uogólnione wyniki prac Koziorowskiej (2002) świadczące, iż badany zbiór to obiekty wykonane z czystego srebra, stopu srebra i miedzi lub rzadziej stopu srebra, miedzi, ołowiu, cyny i cynku.

Tabela 2. Przedziały zawartości (%wg.) pierwiastków w badanych obiektach wg. ich typów (Koziorowska 2002).

	Monety (155 szt.)	Ozdoby (207 szt.)	Srebro lane (14 szt.)
Ag	17.5 – 99.9	25.00 – 99.69	57.32 – 99.86
Cu	0 – 80.0	0.32 – 60.0	0 – 40.0
Bi	0 – 0.22	0.0008 – 0.20	0.0003 – 0.052
Pb	0.027 – 10.0	0.006 – 12.0	0.015 – 15.0
Sn	0 – 1.0	0.0008 – 6.5	0.001 – 0.23
Zn	0 – 10.0	0 – 15.0	0 – 1.0
Au	0.0001 – 0.55	0.0001 – 0.50	0.0001 – 0.14
Ni	0 – 0.23	0 – 0.18	0.0005 – 0.023

Uzyskane wyniki przedstawiono w zależności od koncentracji w stopie srebra, złota i niklu jako pierwiastków wysokotopliwych i nie mogących opuścić stopu podczas obróbki technologicznej. Ponadto uwzględniono zawartość bizmutu, cyny, ołowiu, cynku i miedzi. Dane w %wg. przedstawiono jako iloraz stężenia danego pierwiastka do stężenia składnika głównego (Ag) dla każdej mikropróbki. Takie zestawienie pozwoliło na wytypowanie siedmiu grup składowych w zależności od koncentracji powyższych pierwiastków stopowych (Koziorowska 2002: Tab. 3: s. 113). Dodatkowo, uwzględniając błędy pomiarowe, wyniki analiz przedstawiono jako przedziały ufności z prawdopodobieństwem 0.9. Analiza grupowa przedstawiona w opracowaniu Koziorowskiej jest obszerną analizą, być może nie do końca przejrzystą graficznie, licznej grupy obiektów wykonanych ze stopu srebra o odmiennym datowaniu i pochodzeniu. Obecnie postęp narzędzi statystycznych umożliwia przejrzyste przedstawienie serii wyników (Baxter 2016, Šmit et al. 2006). Punktem odniesienia były dla Koziorowskiej monety, co dało podstawę do opracowania klasyfikacji obiektów według ich pochodzenia - na obiekty wykonane z surowca podobnego oraz zbliżonego do surowca monet i te wykonane z surowca mieszanego.

Analizy składu pierwiastkowego i chemicznego, ze względu na powyżej opisane zmienne związane z zastosowaną techniką, niejednorodnością surowca/złoża i obiektu, różnym sposobem preparatyki próbki, jej obróbką metalurgiczną pierwotną i wtórną, wprowadzają zbyt wiele zmiennych w kontekście wnioskowania na temat pochodzenia surowca, z którego wytworzono obiekt (analizy składu pierwiastkowego rozpoczęte były w 1934: Noddack 1934). Występuje proces frakcjonowania pierwiastkowego podczas prymitywnego wytopu ze złoża pomiędzy rudą, żużlem a metalem (Gale 1982 i Stos-Gale 2000, badania własne - patrz Tab. 1). Badanie pochodzenia surowca jest kluczowe gdyż niesie informacje o przebiegu historycznych szlaków i rozchodzeniu się myśli technologicznej. Analizy składu pierwiastkowego/chemicznego pozwalają jedynie na przybliżanie technologii wykonania obiektu oraz porównywanie zabytków w pewnych grupach z uwzględnieniem zmiennych metodologicznych. Wobec tego poszukiwano innej mniej zawodnej metody badania pochodzenia surowca. W latach 60-tych opublikowano niezależnie dwie nowatorskie prace na temat analiz izotopowych ołowiu (Pb) (Brill i Wampler 1965, Grögler, 1966). Prace Brill'a skupione były wokół analizy izotopowej (Pb) szkła, monet i innych zabytków jednak nie uwzględniały analiz złóż geologicznych, z których wytapiano metale. Od lat 70-tych XX wieku na Uniwersytecie w Oxfordzie i w innych ośrodkach współpracujących rozwijano technikę spektrometrii mas pozwalającą na oznaczenie izotopów ołowiu w próbce (m.in. Chamberlain i Gale 1980, Gale 1979, Muller i Gentner 1979, Wagner 1979 i późniejsze prace opublikowane w latach 1980 - 1988, współczesne – Baker 2006, Balcaen 2010). Inicjatorem tych prac był Max – Planck - Institut für Kernphysik w Heidelbergu. Stosunki izotopowe ołowiu są tzw. odciskiem palca złoża i pozostają w zabytku niezmiennie (Albarède 2012, Brill 1962). Takie założenie opiera się na znajomości szeregów rozpadu promieniotwórczego w efekcie których powstaje ołów. Wykorzystanie izotopów promieniotwórczych, i efektów związanych z ich rozpadem w badaniach geologicznych i archeologicznych umożliwia oznaczanie wieku bezwzględnego oraz pochodzenia próbek i obiektów (Dziunikowski 1998, Polański 1979, Bogucki i Lis 1966). Badanie pochodzenia złóż zawierających ołów, w tym galeny oraz obiektów wykonanych z ich wytopu, polega na określeniu w nich zawartości radiogenicznych izotopów ołowiu o liczbach masowych 206, 207, 208 oraz pochodzącego bezpośrednio z nukleosyntezy izotopu 204.

Ołów radiogeniczny w pokładach geologicznych powstaje z rozpadów promieniotwórczych uranu i toru:

- (1) $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + 8\alpha$ - szereg Uranowy,
z okresem połowicznego rozpadu $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ lat
- (2) $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{207}_{82}\text{Pb} + 7\alpha$ - szereg Aktynowy,
z okresem połowicznego rozpadu $T_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$ lat.
- (3) $^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{208}_{82}\text{Pb} + 6\alpha$ - szereg Torowy,
z okresem połowicznego rozpadu $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ lat.

Abundancja poszczególnych izotopów w przyrodzie wynosi odpowiednio: 204 – 1.4%, 206 – 24.1%, 207 – 22.1% oraz 208 – 52.4%. Dodatkowo najrzadziej występujący izotop 204 jest metastabilny o okresie połowicznego zaniku rzędu 10^{17} lat. Zawartość poszczególnych izotopów ołowiu jest charakterystyczna dla danego złoża ze względu na określony czas jego powstania, stanowi tzw. izotopowy odciska palca złoża.

Stosunki izotopowe ołowiu nie ulegają znacznemu dysproporcjonowaniu podczas produkcji zabytku, nawet podczas jego drastycznej obróbki. Jednak w niektórych wypadkach proces metalurgiczny może zainicjować subtelne, pomijalne metodologicznie, zmiany. Zagadnienie przybliżyła Stos - Gale (2002) pokazując wartości liczbowe $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ uzyskane podczas własnego eksperymentu z wytopem ze złoża galenowego pochodzącego z Rammelsbergu (Niemcy). Różnica wyniosła tu 0.01% tylko dla stosunku $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Inne stosunki pozostały niezmiennie podczas procesu. Inne tego typu eksperymenty przeprowadzili: Barnes 1978 i 1973 wraz z analizą izotopową; Pollard i Heron (2008), gdzie ubytek ołowiu podczas eksperymentu Barnes'a (1978) nie przekroczył wartości błędu techniki. Inne tego typu badania pokazały, że brak jest frakcjonowania: m.in. Pernicka i Bachmann 1983, Budd 1995, Stos-Gale 2009.

Problematyczne metodologicznie może być to, iż w obrębie jednego pokładu geologicznego eksploatowanego podczas danego okresu mogą być różnie datowane utwory geologiczne oraz te powstałe w innych procesach geochemicznych, charakteryzujące się odmiennymi stosunkami izotopów ołowiu (Stos-Gale 2000; Gale i Stos-Gale 2000). Wtedy w trakcie kompletowania danych izotopowych złoża należy uwzględnić jego niejednorodność izotopową. Zabytki również mogą pochodzić z przetopów, zwłaszcza te późniejsze w tym wczesnośredniowieczne, co powoduje,

iz ich „odcisk palca” złożowego nie jest jednorodny. To wszystko komplikuje sposób przedstawienia wyników liczbowych, w momencie kiedy chcemy uwzględnić te wszystkie zmienne. Obecnie sensowne wydaje się wykorzystywanie w analizie zbioru danych zaawansowanej analizy statystycznej. Jest to możliwe tylko w przypadku znacznej serii danych pomiarowych czyli w przypadku wykonywania pomiarów spektrometrycznych z ich wariantem mikroniszczącym jakim jest ablacja laserowa jako metoda pobierania próbek. Wtedy możliwe jest uwzględnienie niejednorodności izotopowej zarówno złoża jak i obiektu. Niestety, w przypadku stosowania technik inwazyjnych, odznaczających się mniejszym błędem pomiarowym, ze względu na homogenizację materiału badanego podczas próbkowania, uzyskujemy jeden uśredniony wynik z pomiaru. Przez to tracimy informację o ewentualnej niejednorodności naturalnej próbki.

W analizach izotopowych stosuje się kilka wariantów spektrometrii mas różniących się sposobem preparatyki i jonizacji próbki oraz typem analizatora mas (opis w Rozdziale V). Prac dotyczących określania stosunków izotopowych ołowiu w zabytkach wykonanych ze stopów srebra wraz z próbami określenia ich pochodzenia złożowego jest wiele. Przy czym artykuł Stos - Gale (2009) jest kluczowy. Stanowi podsumowanie 27 lat pracy badaczki (1975 - 2002) nad stosowalnością metodologii oznaczeń izotopowych do badania pochodzenia surowca stopowego. Wynikiem tych prac jest baza danych izotopowych OXALID, która niestety nie zawiera danych na temat złóż europejskich mających udział w obiegu srebra w dobie wczesnego średniowiecza na terenie Polski. Dane zawarte w niej skupiają się nad archeologią epoki brązu i nie obejmują obszaru centralnej Europy. Zofia Stos - Gale (2009) porusza temat różnicowania oznaczeń w zależności od zastosowanej techniki spektrometrii mas. Omawia problem frakcjonowania izotopowego w trakcie obróbki metalurgicznej oraz pokazuje stosowność użycia modeli statystycznych dla serii uzyskanych danych liczbowych (tj. Scaife 1999, Baxter 2000 i 2003, Pollard i Heron, 2008). I tak początkowo stosowano technikę spektrometrii mas z jonizacją termiczną TIMS (Faure 1986). Technika ta wymaga pobrania ok. 1 mg., a dokładność jej wynosi $\pm 1\%$. Udoskonalono metodę uzyskując dokładność $\pm 0.1\%$ (Cameron 1969, Arden i Gale 1974). Kolejno wprowadzono certyfikowane materiały odniesienia np. NIST 610, NIST813 (Catanzaro 1967a, Catanzaro et al. 1968) co ułatwiło pomiary między laboratoryjne i umożliwiło wzorcowanie metody. W połowie lat 90- tych XX w. zaczęto stosować spektrometrię mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej z multikolektorem magnetycznym MC – ICP - MS (Hirata 1996, Belshaw

1998). Hirath (1996) wykazał, iż w technice tej uzyskuje się dokładność 0.01% przy użyciu nanograma próbki. Technikę stosuje się również do oznaczania izotopów cyny (Nowell 2002) i miedzi (Gale 1999) w zabytku i złożu. Chcąc optymalizować technikę poprzez polepszenie m.in. jej rozdzielczości masowej, rozwijano także wariant spektrometrii mas z kolektorem kwadropolowym ICP - QMS (Hirata 1996). Na początku XXI w. wprowadzono ablację laserową LA (ang. Laser Ablation) jako mikroniszczącą metodę pobierania próbki (na Rys. 11b widoczne ślady po LA w formie kresek na powierzchni monety). Podczas tego typu uwalniania materii w zestawieniu z ICP - MS mogą powstawać efekty matrycowe (Rehkämber 2000), które można wyeliminować przez odpowiednie odprowadzanie materiału ablacyjnego do plazmy i wzorcowanie po seriach pomiarowych (Pointing 2003, Baker 2006). Wariant metody z LA jest odpowiedni do materiałów bogatych w ołów. Baker (2006) porównał wyniki uzyskane za pomocą objętościowych niszczących technik TIMS i MC – ICP - MS z mikroniszczącą LA – MC – ICP - MS. Zauważył, iż dla próbek z koncentracją ołowiu większą niż 500 ppm (z takimi obiektami pracowała autorka) nie ma znaczących różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi trzema technikami. Jednak w przypadku koncentracji poniżej 100 ppm wyniki dla wariantu LA są znacznie przesunięte w stosunku do technik objętościowych, co wynika z niedokładnej korekty masy podczas używania szkła NIST610 jako zewnętrznego wzorca. Może to być spowodowane znacznym efektem matrycowym w stosunku do koncentracji izotopów ołowiu, co daje zmienny ładunek przestrzenny w plazmie.

W Polsce dotychczas podjęto próby badań izotopowych sreber i ich złóż. Analizowano średniowieczne monety srebrne wraz ze złożami jednakże projekt (grant MNiSW: NN507427239) nie wywołał zainteresowania, być może ze względu na niejasną formę prezentacji wyników izotopowych (Pańczyk et al. 2016) czy inne czynniki. Wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie są wynikami otrzymanymi z użyciem tej samej aparatury co w pracy powyższej, jednakże zostały rozwinięte o analizę statystyczną, uwzględniającą wszystkie (bez błędów grubych) pomiary uzyskane z LA – ICP - MS. Niemniej jednak są rozbudowaniem projektu grupy Pańczyk et al. W przyszłości warto będzie zestawić uzyskane przez obie grupy wyniki badań nad polskim srebrem.

Dla niniejszego studium istotna jest również rozprawa doktorska Lehmana (2011) oraz Merkela (2016). Lehmann analizował obiekty pod względem struktury (używając rtg -CT), składu pierwiastkowego i izotopowego. Zajmował się analogicznym okresem i studiował izotopowo złoża (z Górnego Hartz'u), z których mogły być wykonane również zabytki pojawiające się na ziemiach polskich we wczesnym średniowieczu. Do oznaczenia stosunków izotopowych stosował dwie techniki: spektrometrię mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej z ablacją laserową i kwadropolowym analizatorem mas LA – ICP - QMS (czyli tą samą, która była używana przez zespół Pańczyk oraz w przedstawianych studiach) i spektrometrię mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej z ablacją laserową i analizatorem wielokolektorowym LA – MC - ICP - MS. Uzyskane dane liczbowe zestawiał na diagramach 2d. Przy czym od 2001 zaobserwowano postęp w stosowaniu bardziej zaawansowanych narzędzi statystycznych do obróbki danych liczbowych w dziedzinie badań izotopowych (Sayre 2001). W obecnej literaturze stosowana jest między innymi metoda jądrowego estymatora gęstości i metoda analizy dyskryminacji liniowej do celów analiz składu pierwiastkowego (Šmit 2006) i do wyników liczbowych oznaczeń izotopów Pb (m.in. Mišta et al. 2015, 2016, 2016c, Stos - Gale et al. 2009, Scaife et al. 1999, Baxter: 2000 i 2003; Pollard i Heron 2008).

Podsumowując, archeometria, w tym jej gałąź archeometalurgia (badanie materiałowe starożytnych stopów metali), jako interdyscyplinarna dziedzina wykorzystująca mierzalne zjawiska fizyczne i chemiczne, jest dyscypliną odznaczającą się bogatym dorobkiem publikacyjnym. Analizom poddawane są nowo pozyskane z ziemi obiekty, jak i te, które już kiedyś zostały przebadane a obecnie są poddawane nowym badaniom z użyciem nowoczesnych technik analitycznych. Na bieżąco, za pomocą nowoczesnej aparatury badawczej dokonuje się weryfikacji i uzupełnia uzyskane wcześniej wyniki. Pozwala to na udzielenie odpowiedzi na pytania spoza zakresu możliwości badawczych konwencjonalnej archeologii.

IV. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA Z MATERIAŁ.

Badania zabytków metodami spektroskopowymi wymagają podstawowej wiedzy oraz zrozumienia mechanizmów oddziaływania promieniowania z materiałem. Termin promieniowanie stosuje się gdy następuje emisja i propagacja energii w przestrzeni lub ośrodku materialnym.

Wyróżnia się następujące rodzaje promieniowania:

- *Promieniowanie elektromagnetyczne*: sposób rozchodzenia się energii w zjawiskach takich jak fale świetlne, promieniowanie rentgenowskie, promieniowanie gamma itp.
- *Promieniowanie korpuskularne*: energia propagowana jest przez poruszające się cząstki, które mają niezerową masę spoczynkową i określony pęd w dowolnym momencie. Do tych cząstek zalicza się: elektrony, protony, neutrony, pozytony, neutrino i mezony.

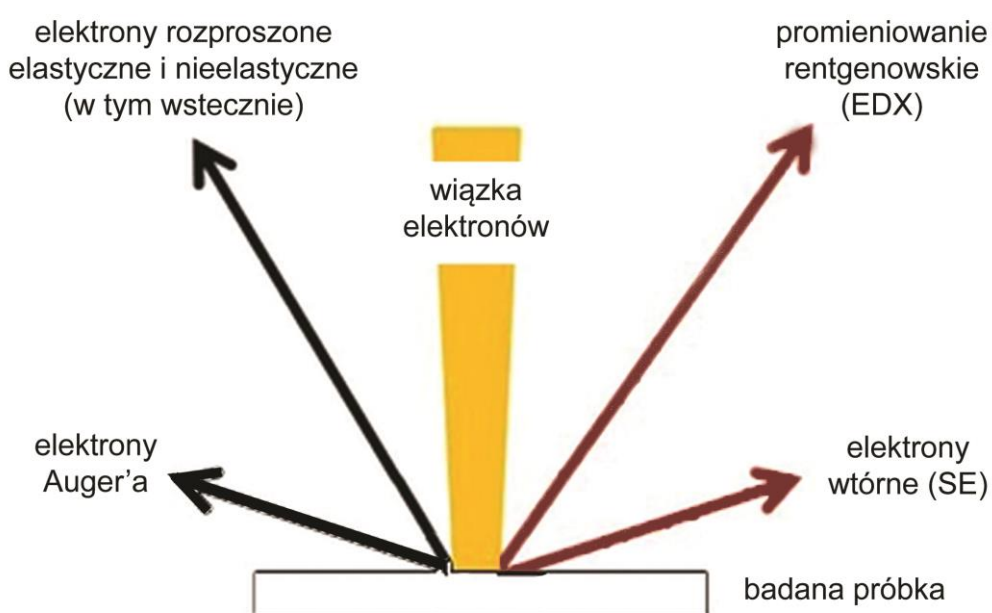
Tabela 3 przedstawia typy promieniowania, z wyróżnieniem tych, które mają znaczenie w badaniach opisywanych w niniejszej pracy.

Tabela 3. Główne typy promieniowania.

Promieniowanie	Symbol	Ładunek
Neutronowe	n	0
Protonowe	p	1
Alfa	α	1
Elektronowe	e^-	-1
Beta	β^-	-1
Promieniowanie gamma	γ	-
Promieniowanie rtg.	X	-

IV. 1. Oddziaływanie elektronów z materią.

Elektron, e^- , jest cząstką elementarną, niosącą ładunek ujemny. Jego masa stanowi około $1/1836$ protonu. Podczas bombardowania materii elektronami może dojść do różnego rodzaju oddziaływań elektron - materia. Formy oddziaływania przedstawione są na Rys. 17, przy czym kolorem czerwonym zaznaczono oddziaływanie mające zastosowanie w badaniach wykonanych w niniejszej pracy.



Rysunek 17. Schemat oddziaływania elektronów z materią pochodzących z bombardowania próbki wiązką elektronów.

Cząstka naładowana poruszająca się w ośrodku, oddziałuje z elektronami i jądrami atomowymi tego ośrodka. Jeśli energia kinetyczna cząstek poruszających się w ośrodku jest mniejsza niż energia bariery kulombowskiej jądra oddziaływanie cząstek padających z atomami ośrodka prowadzi do:

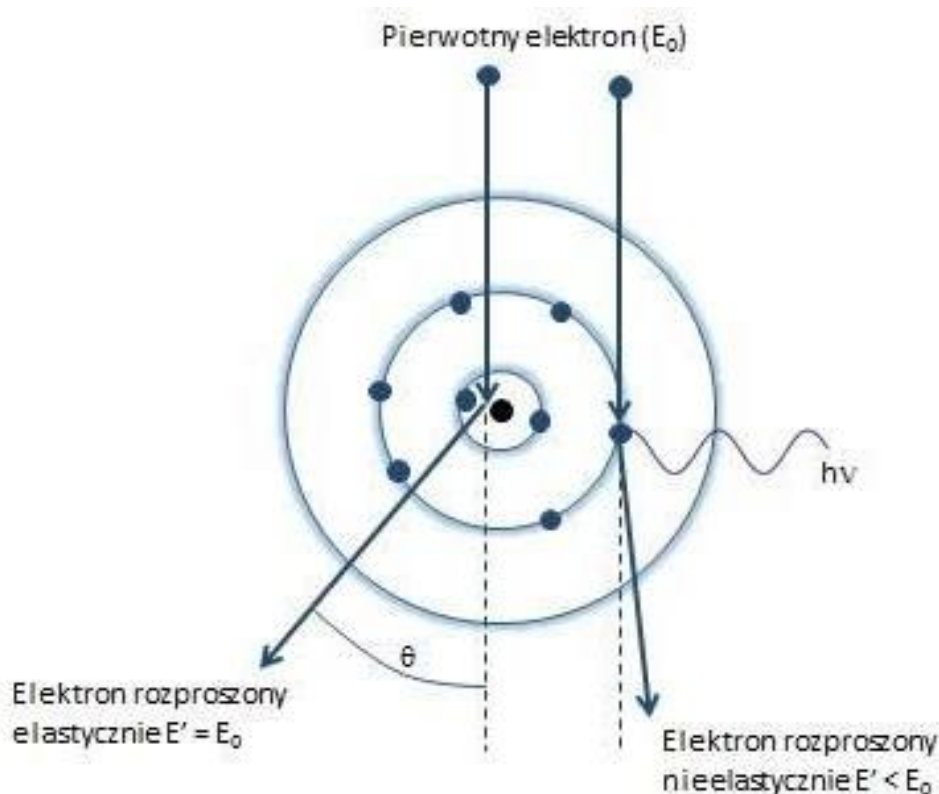
- zmian parametrów ruchu cząstki padającej,
- wzbudzenia i jonizacji atomów.

Wobec powyższego mamy dwa rodzaje sygnałów: rozproszone elektrony i promieniowanie rentgenowskie.

Zmiany parametrów ruchu cząstki padającej związane są z:

- rozproszeniem sprężystym na jądrach,
- promieniowaniem hamowania, które powstaje podczas hamowania cząstki w polu jądra atomowego,
- promieniowaniem Czerenkowa, które powstaje, gdy prędkość cząstki jest większa niż prędkość światła w danym ośrodku materialnym.

Podczas rozpraszania następuje zmiana trajektorii i/lub energii elektronu pierwotnego. Zakrzywienia trajektorii związane są z rozproszeniami, będącymi rezultatem zderzeń z elektronami orbitalnymi lub jądrami atomów badanej próbki (oddziaływanie e-e i e-jądro). Rozróżnia się dwa rodzaje rozpraszania: elastyczne (inaczej sprężyste) i nieelastyczne (niesprężyste) (Rys.18).



Rysunek 18. Schemat zderzenia elastycznego i nieelastycznego.

Rozpraszanie sprężyste zachodzi wtedy gdy zachowana jest energia kinetyczna cząstek zderzających się. W wyniku zderzeń z elektronami i jądrami atomowymi następuje zmiana trajektorii elektronu pierwotnego i niewielka zmiana jego energii.

Zmiana toru ruchu elektronu wywołana jest kulombowskim oddziaływaniem z dodatnim potencjałem jądra lub z kulombowskim oddziaływaniem z elektronami atomowymi.

Przekaz energii w zderzeniu sprężystym dany jest wzorem

$$T = \gamma E_0 \cos^2 \theta \quad (1a)$$

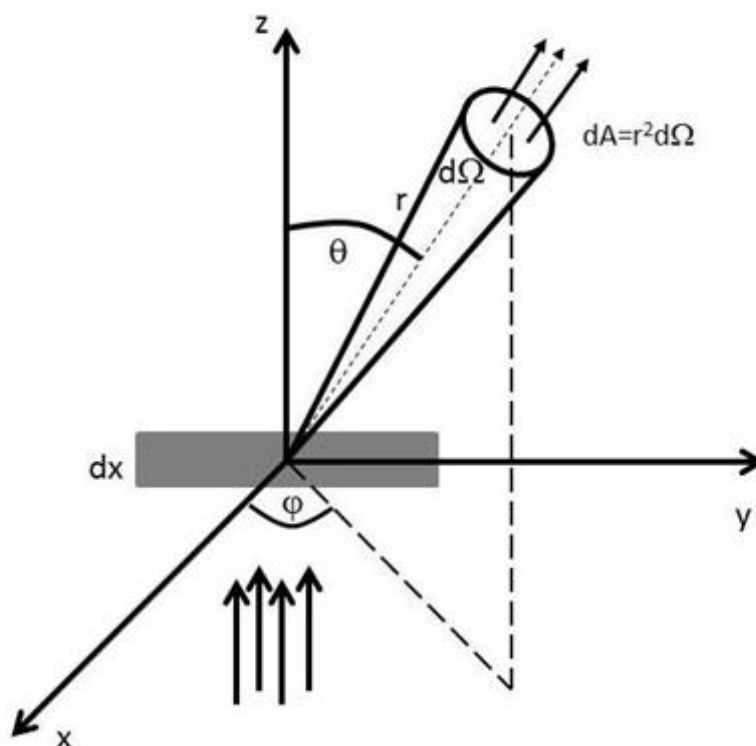
$$\gamma = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (1b)$$

gdzie E_0 jest początkową energią kinetyczną pocisku (elektronu).

Ze wzoru (1a) wynika, że największy przekaz energii następuje dla $\theta=0$ (zderzenie centralne) i osiąga największą wartość dla $m=M$ (wzór 1b).

W przypadku zderzenia elektronu z jądrem atomu ($m \ll M$) transfer energii jest zaniedbywalny.

Jedną z podstawowych wielkości opisujących rozpraszanie elektronów jest *różniczkowy przekrój czynny*, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (Rys.19).



Rysunek 19. Schemat rozpraszania elektronów na tarczy.

Jeżeli na tarczę pada wiązka elektronów o energii E , to liczba elektronów rozproszonych w kąt bryłowy $d\Omega$ pod kątem θ względem kierunku padającej wiązki elektronów dana jest wzorem:

$$N = N_0(E) \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2)$$

gdzie N_0 jest pierwotną wiązką elektronów o energii E , $d\Omega$ jest kątem bryłowym.

Całkowity przekrój czynny otrzymujemy poprzez całkowanie różniczkowego przekroju czynnego:

$$\sigma = \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3)$$

Przekrój czynny związany jest z parametrem zderzenia b i kątem rozproszenia θ (Rys.20):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (4)$$

Przy czym

$$b = r \cdot \sin\alpha = r \cdot \sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) = -r \cdot \cos\frac{\theta}{2}. \quad (5)$$

Stąd:

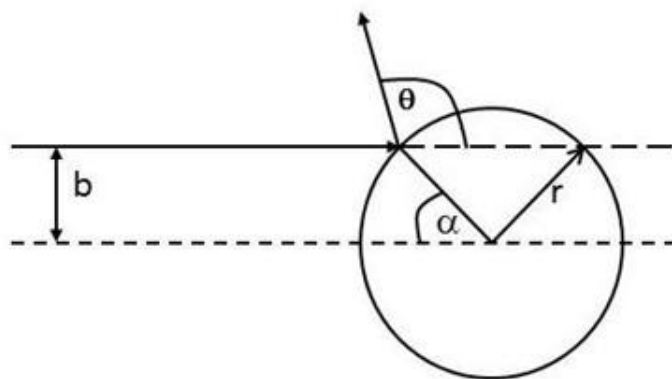
$$db = \frac{r}{2} \cdot \sin\frac{\theta}{2} d\theta. \quad (6)$$

Podstawiając (5) i (6) do (4) otrzymujemy:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2}{4} \quad (7)$$

a zatem całkowity przekrój czynny jest zatem przekrojem poprzecznym kuli:

$$\sigma(\theta) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \pi r^2. \quad (8)$$



Rysunek 20. Parametr zderzenia b.

W przypadku rozpraszania cząstek nierelatywistycznych, gdy:

- energia kinetyczna elektronu pierwotnego nie ulega zmianie (zaniedbywalny transfer energii),
- tarcza jest dostatecznie cienka tak, że zachodzi pojedyncze rozproszenie,
- pocisk (elektron) i tarcza są na tyle małe, że można je traktować jako punktowe,
- działają jedynie siły kulombowskie

stosuje się klasyczną formułę na różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie elektron - jądro wyrażony przez wzór Rutherforda:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 \alpha^2}{4m^2 v^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (9)$$

Ze wzoru Rutherforda wynika, że rozproszenie jest proporcjonalne do kwadratu liczby atomowej pocisku (w przypadku zderzeń elektron-jądro ładunku elektronu e i tarczy Z), liczba rozproszonych cząstek jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu początkowej energii kinetycznej pocisku (elektronu). Ponadto rozproszenie jest proporcjonalne do czwartej potęgi $\sin \frac{\theta}{2}$, gdzie θ jest kątem rozproszenia.

Różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie uwzględniający efekty kwantowe (spin elektronu) wyraża wzór Motta:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 \alpha^2}{4m^2 v^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \left(1 - v^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (10)$$

gdzie $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$, Z jest liczbą atomową tarczy, v jest prędkością elektronu pierwotnego.

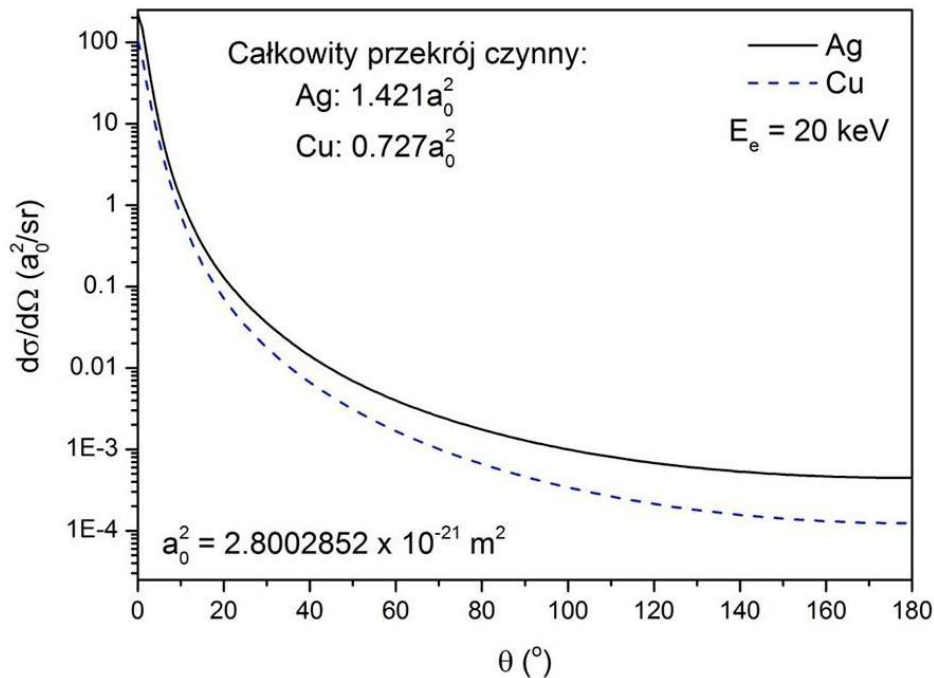
Wzór (10) może być stosowany gdy $v \leq c$ oraz przy założeniu $\frac{Z}{137} = \frac{Ze^2}{\hbar c} \ll 1$.

Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne można policzyć używając wzoru (Williams i Carter 2009):

$$\sigma = \frac{1.62 \cdot 10^{-20} Z^2}{E_0^2} \cot^2 \frac{\theta}{2} [cm^2], \quad (11)$$

i określa prawdopodobieństwo odchylenia toru lotu elektronu o kąt θ w wyniku elastycznego rozproszenia elektronu na atomie próbki o liczbie atomowej Z . Ze wzoru wynika, że prawdopodobieństwo rozproszenia elastycznego rośnie z liczbą atomową próbki. Widzialnym i mierzalnym efektem rozproszenia elastycznego są wysokoenergetyczne elektrony rozproszone wstecznie: BSE obserwowane w SEM.

Różniczkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne dla miedzi i srebra przedstawiono na Rys. 21.



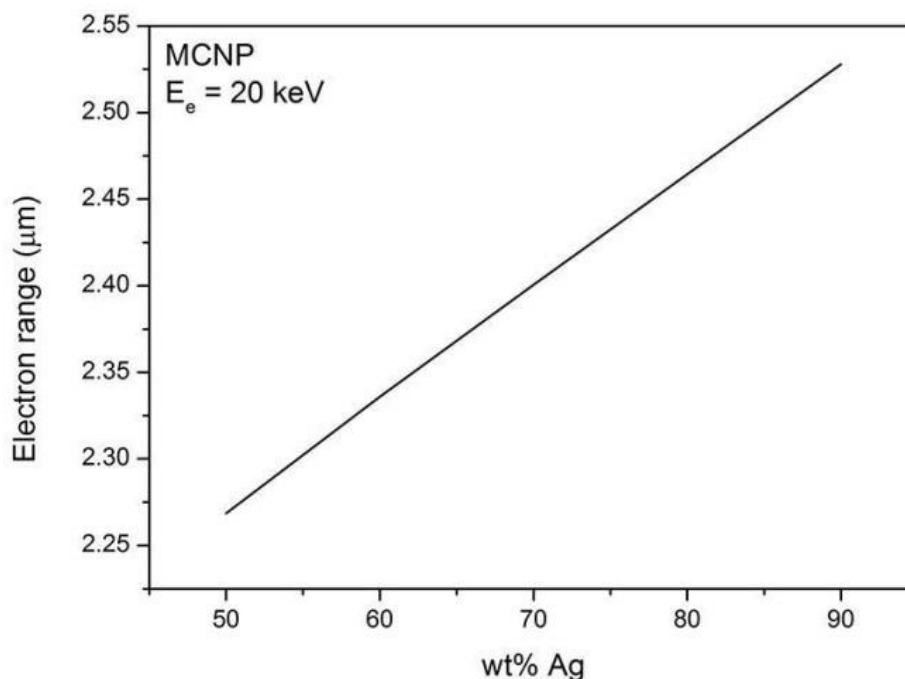
Rysunek 21. Teoretyczny różniczkowy przekrój czynny na elastyczne rozproszenie elektronów o energii 20 keV na tarczy miedzi i srebra.

Rozpraszanie niesprężyste powoduje m.in. emisję promieniowania hamowania, produkcję elektronów wtórnych, generację elektronów Auger'a. Stąd znaczne straty energii w nieelastycznym rozpraszaniu elektronów. W przypadku rozpraszania nieelastycznego procesy te są grupowane i stąd obliczana jest jądrowa zdolność hamowania dE/ds (Bethe 1933):

$$\frac{dE}{ds} = -2\pi e^4 N_0 \frac{Z\rho}{AE_0} \log_e \left(\frac{1.666E_0}{I} \right) = -7.85 \cdot 10^4 \frac{Z\rho}{AE_0} \log_e \left(\frac{1.666E_0}{I} \right) \left[\frac{\text{keV}}{\text{cm}} \right], \quad (12)$$

gdzie E – energia elektronu, N_0 – liczba Avogadro, Z – liczba atomowa, A – ciężar atomowy (g/mol), ρ – gęstość (g/cm³) E_0 – energia elektronu wiązki (keV), I – średni potencjał jonizacyjny: $I = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \times 10^{-3}$ (keV) (Berger i Seltzer 1964). Powyższy wzór przedstawia stratę energii elektronu na jednostkę długości jego drogi, s .

Ze względu na rozproszenia elastyczne tor ruchu elektronu nie jest linią prostą. Zakres penetracji elektronu w próbce zależy od typu materiału próbki i energii wiązki elektronów pierwotnych. Ze względu na potrzeby pracy obliczono zakres penetracji elektronu dla stopów metali Ag-Cu (Rys.24). Obliczenia przeprowadzono przy użyciu kodu MCNP6 (Monte Carlo N - Particle Transport Code).



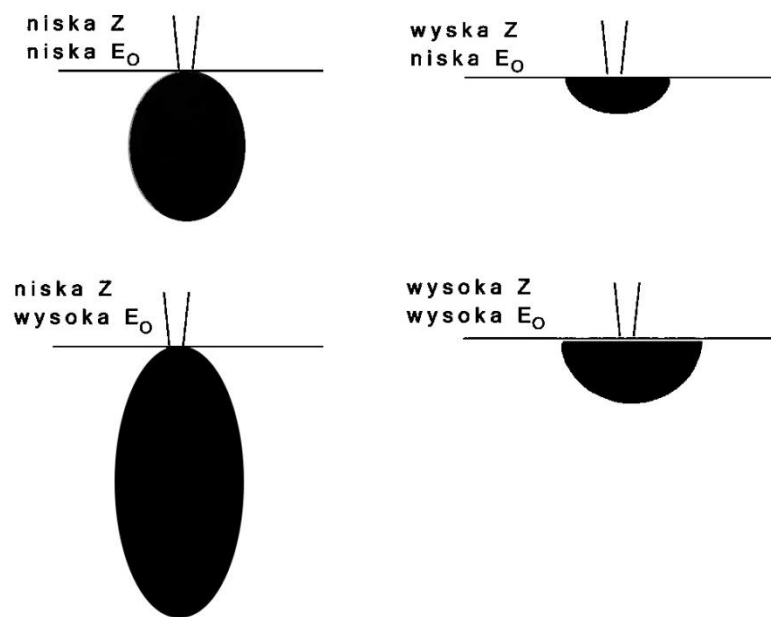
Rysunek 22. Teoretyczna zależność zakresu penetracji elektronu od zawartości srebra w stopie Ag-Cu obliczona metodą Monte Carlo.

Z obliczeń wynika, że zakres penetracji elektronu rośnie z zawartością srebra, przyjmując wartość pomiędzy 2.27 μm dla stopu zawierającego 50% Ag i 50% Cu a 2.53 μm przy 90% zawartości srebra.

Tor ruchu elektronu to linia łamana a rzut toru na kierunek padania to *zasięg elektronu* definiowany jako największa grubość badanego absorbentu, przez którą elektron może przeniknąć. Gdy absorbent jest dostatecznie gruby oraz gdy zachodzi wielokrotne rozpraszanie elektronów, to część rozproszeń może mieć charakter wsteczny (rozproszenie wsteczne – backscattering: BSE). W przypadku gdy przekaz energii jest dostatecznie duży następuje wybite elektronu wtórnego (secondary electron: SE). Elektrony znajdujące się w paśmie walencyjnym potrzebują dostarczenia małej ilości energii (poniżej 50 eV) w celu uzyskania energii niezbędnej do pokonania funkcji pracy aby być przeniesionym do kontinuum i są nazywane powolnymi elektronami wtórnymi.

Ponieważ elektrony wtórne mają niskie energie, mogą uciec tylko z obszarów w pobliżu powierzchni (ok. 10 nm), a więc z niewielkiej części objętości oddziaływania. Elektrony te są wykorzystywane w skaningowej mikroskopii elektronowej dla tworzenia obrazów topografii powierzchni.

Pierwotna wiązka elektronów wchodząc w próbkę ulega licznym rozproszeniom. Obszar, w którym elektrony penetrują próbkę, zwany jest objętością oddziaływania. Objętość oddziaływania zależy od zdolności hamowania ośrodka i jest funkcją dwóch czynników: energii elektronów i średniej liczby atomowej absorbenta i jego gęstości. Objętość oddziaływania rośnie ze wzrostem energii elektronu (napięcia) oraz maleje ze wzrostem liczby atomowej (Z) badanego materiału, co schematycznie zostało przedstawione na Rys. 23.



Rysunek 23. Schematyczne przekroje strefy wzbudzenia (obszaru oddziaływania) przy określonych parametrach próbki (liczba atomowa Z) oraz energii elektronów E_0 .

IV.2. Promieniowanie rentgenowskie.

Promieniowanie X (rentgenowskie, rtg.) jest formą promieniowania elektromagnetycznego o długości fali w zakresie 10 pm - 10 nm i energii w zakresie 50 eV – 100 keV. Promieniowanie rentgenowskie powstaje wskutek:

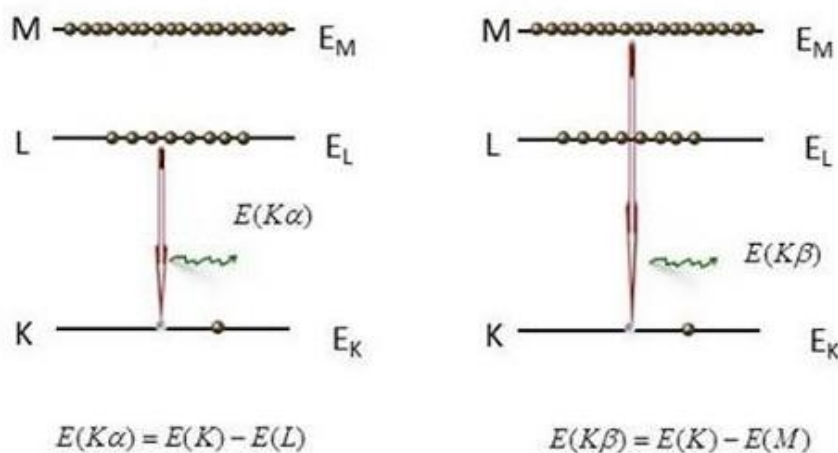
- hamowania elektronów w ekranowanym polu jądra atomowego (promieniowanie ciągłe);
- wzbudzenia bądź wybicia elektronów orbitalnych (promieniowanie charakterystyczne).

Promieniowanie ciągłe jest emitowane gdy poruszająca się naładowana cząstka ulega przyspieszeniu w polu elektrycznym. Strata energii kinetycznej jest przekształcana w emitowane fotony promieniowania rentgenowskiego. Rozproszony elektron, który ma teraz energię mniejszą niż energia początkowa może mieć następną kolizję z innym atomem tarczy, generując kolejny foton promieniowania rentgenowskiego. Proces rozpraszania elektronów trwa, dopóki elektrony nie stracą całej swojej energii. Wszystkie fotony promieniowania rentgenowskiego wygenerowane z tych zderzeń (elektrony – atomy tarczy) tworzą część ciągłego widma promieniowania rentgenowskiego. Ten typ promieniowania, zwany z niem. Bremsstrahlung, obejmuje cały zakres widma energetycznego i jest dominującym procesem produkcji promieni rentgenowskich. Energia promieniowania hamowania zależy od liczby atomowej ośrodka hamującego Z , parametru zderzenia b i prędkości cząstki v i wyrażona jest wzorem:

$$E_v = \frac{\pi^2 Z^2 e^6}{2 c^3 m_e^2} \left(\frac{1}{b^2 v^2} \right). \quad (13)$$

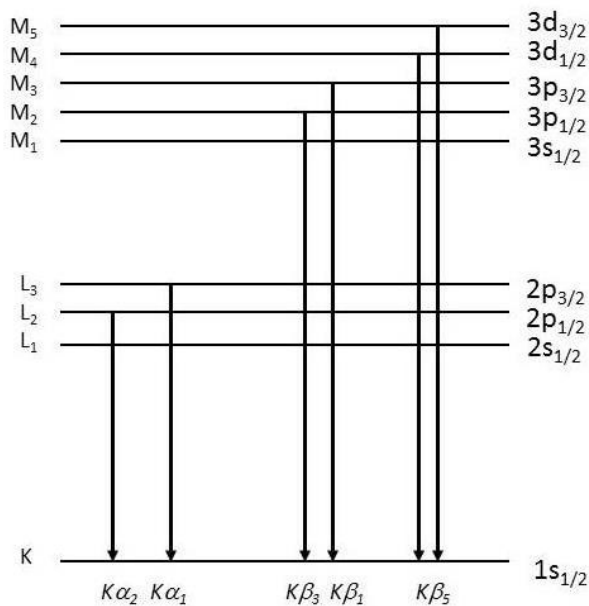
Drugie rodzaj oddziaływania ma miejsce, gdy elektron zderza się bezpośrednio z jednym z elektronów powłoki, tworząc na tej powłoce dziurę. Jeśli energia elektronu jest większa niż energia wiązania elektronu z danej powłoki, elektron zostanie wyrzucony z atomu tarczy. Atom, z którego w wyniku jonizacji usunięty został elektron, dąży do stanu równowagi poprzez zapelnienie powstałej w wewnętrznej powłoce dziury (Rys.24) przez elektron z wyższej powłoki (deekscytacja atomu). W wyniku tego następuje emisja *charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego*.

Wartość energii przejścia jest różnicą energii poziomów atomu (Rys.24). Energia ta jest ściśle określona dla danego pierwiastka i zwana jest energią przejścia rentgenowskiego. Im wyższa liczba atomowa ośrodka tym wyższa energia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego.



Rysunek 24. Przejścia rentgenowskie w zjonizowanym atomie i energia przejść $K\alpha$ i $K\beta$.

Jeżeli elektron został usunięty z poziomu K, to może zostać zastąpiony przez elektron z powłoki L generując przejście $K\alpha$ lub z powłoki M - przejście $K\beta$. Prawdopodobieństwo przejść $K\alpha$ i $K\beta$ jest największe stąd ich wykorzystanie w badaniach składu pierwiastkowego. Schemat przedstawiający przejścia promieniowania rentgenowskiego serii K przedstawiono na Rys. 25.



Rysunek. 25. Diagram przejść rentgenowskich serii K.

IV.3. Ablacja laserowa.

Ablacja laserowa (*ang. Laser ablation, LA*) to proces odparowywania materiału z powierzchni próbki (ciała stałego) do stanu gazowego lub plazmy z pominięciem stanu ciekłego (sublimacja). Najczęściej w procesie używane są lasery krótko impulsowe (rzędu ns, fs) o długości fali od nadfioletu próżniowego (10 - 200) nm do podczerwieni (780 nm – 1 mm), przy czym w układach spektroskopowych wykorzystuje się często jako ośrodki czynne kryształ granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem (Nd:YAG), w którym generowana jest długość fali $\lambda=1064$ nm. Proces LA wykorzystywany jest między innymi w badaniach dotyczących modyfikacji powierzchni, do czyszczenia powierzchni w konserwacji zabytków oraz w układach spektrometrii mas jako metoda pobierania próbek.

Podczas ablacji laserowej wiązka lasera oddziałuje z powierzchnią próbki, co prowadzi do zainicjowania w materiale procesów takich jak jonizacja i wzbudzenie elektronowe. Elektrony wzbudzone tracą energię w efekcie zderzeń z siecią krystaliczną przy czym średni czas pomiędzy zderzeniami ($10^{-14} - 10^{-12}$) s jest krótszy od impulsu lasera ($10^{-9} - 10^{-2}$) s. W związku z czym energia świetlna jest natychmiastowo zużywana w dalszej kolejności na wzrost temperatury, topnienie, wrzenie i parowanie (Marczak 2001). Powyższe zachodzące w materiale procesy, trwające ogólnie ($10^{-16} - 10^{-1}$) s, powodują, iż próbka zamienia się w aerozol składający się z gazu nośnego, cząstek o rozmiarach nm i μm , atomów, jonów oraz elektronów (Sajnóg 2017).

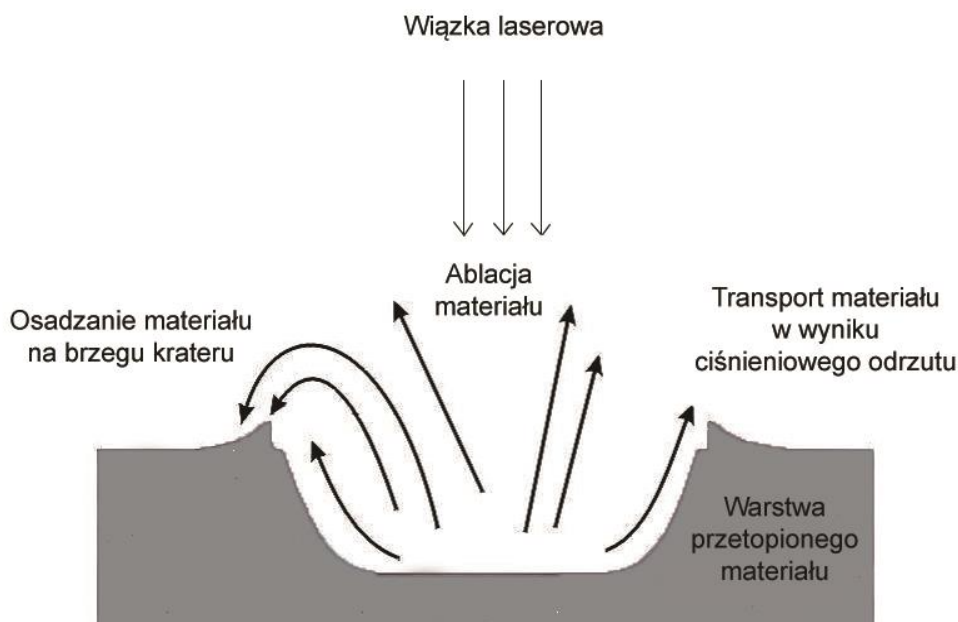
Zaabsorbowanie przez materiał różnej ilości fotonów niosących ze sobą energię opisaną prawem Plancka (14) prowadzi do przemian powierzchni w myśl dwóch mechanizmów – elektronowego i termicznego.

$$Q = \frac{h \cdot c}{\lambda} [\text{J}] \quad (14)$$

gdzie: Q – energia fotonu; h – stała Plancka ($6.623 \cdot 10^{-34}$ J·s); c – prędkość światła w próżni ($2.998 \cdot 10^8$ ms⁻¹); λ – długość fali (m).

Mechanizm elektronowy LA polega na fotojonizacji, czyli wzbudzeniu elektronów walencyjnych atomów próbki, zerwanie wiązań chemicznych oraz przeniesienie atomów i cząsteczek do gazu nośnego bez efektów cieplnych (Harilal et al. 2014).

Mechanizm termiczny LA (Rys. 26) jest charakterystyczny dla użycia laserów niskoenergetycznych, z zakresu podczerwieni.



Rysunek 26. Schematyczny przebieg zjawisk zachodzących podczas procesu termicznej ablacji (Illgner et al.1998).

W efekcie oddziaływania z laserem następuje wzrost energii oscylacji czego następstwem jest wzrost temperatury miejsca próbkowania, topnienie, wrzenie oraz jonizacja. Zajście mechanizmu termicznego jest związane z rozchodzeniem się energii cieplnej w głąb próbki, przy czym głębokość tą opisuje wzór (15) (Marczak 2001). W efekcie tego obszar interakcji pęka i generowane są większe nieregularne cząstki stałe oraz powstaje krater o nieregularnych krawędziach, co stanowi opozycję wobec efektów zajścia mechanizmu elektronowego (Darke i Tyson 1993).

$$z_T = 2 \sqrt{\frac{1}{\pi}} \kappa \cdot \tau_L [cm] \quad (15)$$

gdzie: z_T – głębokość wnikania ciepła; τ_L - czas trwania impulsu laserowego (s);
 κ – współczynnik przewodzenia temperatury (cm^2/s).

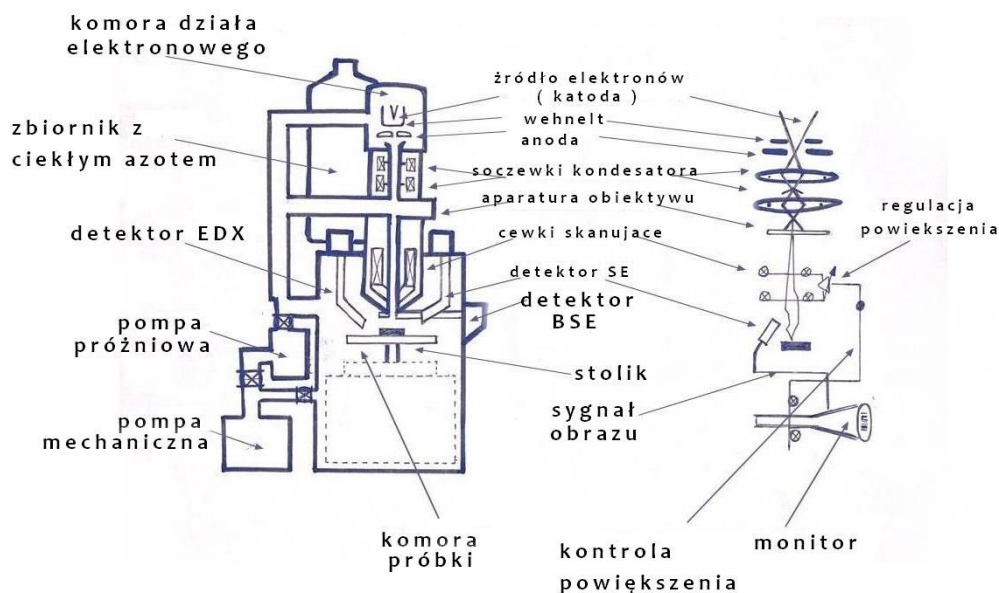
V. EKSPERYMENT I ANALIZA DANYCH.

V.1. Podstawy zastosowanych technik analizy składu.

W niniejszej pracy technikami analitycznymi zastosowanymi do badania składu pierwiastkowego oraz izotopowego zabytków były odpowiednio elektronowa mikroskopia skaningowa z mikroanalizą rentgenowską (SEM EDX) oraz spektrometria mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej z ablacją laserową (LA – ICP – MS). Techniki te są powszechnie używane w badaniach zabytków co wykazano w rozdziale III.

V.1.1. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM).

SEM (*ang. Scanning Electron Microscopy*) jako metoda badawcza znana jest od połowy lat 30-tych XX wieku. Szczegółowy opis tej techniki został przedstawiony między innymi w Goldstein et al. 2003 oraz Barbacki 2007.



Rysunek 27. Schemat budowy SEM - EDX.

Schemat układu SEM pokazano na Rysunku 27. Zawiera on: działo elektronowe, kolumnę torującą wiązkę elektronów, komorę próbki, zestaw detektorów oraz system przetwarzania sygnału na obraz i na widmo energetyczne (w przypadku mikroanalizy

EDX). Działo elektronowe wytwarza wiązkę elektronów, która przy pomocy pola elektrostatycznego jest kierowana do soczewki magnetycznej. Wiązka elektronów przyspieszana jest w kolumnie do wybranej energii. Zakres energetyczny wiązki elektronów, w zależności od rodzaju próbki i potrzebnej informacji, mieści się zazwyczaj w zakresie od 5 do 30 keV.

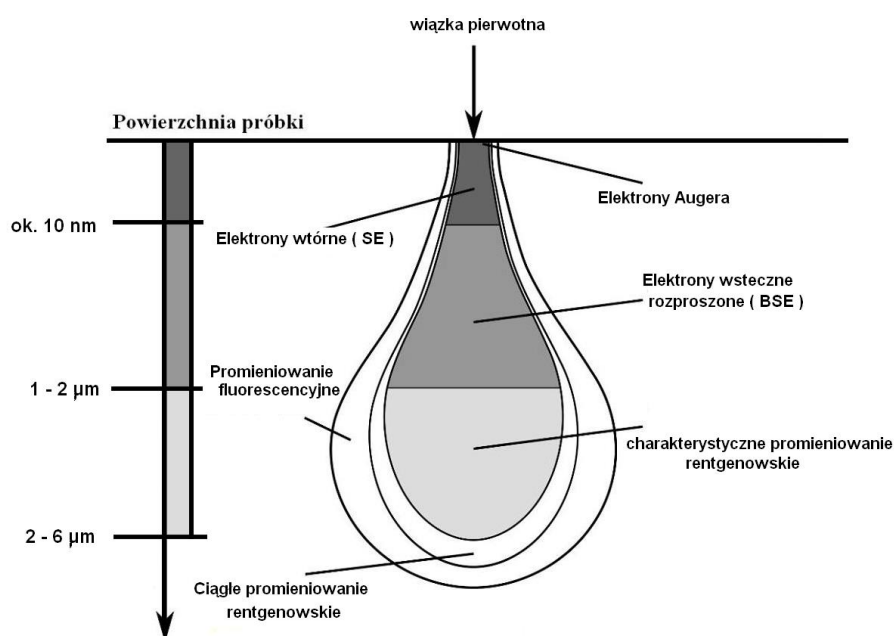
Elektrony po wyjściu z działła tworzą wiązkę rozbieżną, która zostaje zogniskowana po przejściu z układu apertur i soczewek magnetycznych umieszczonych w kolumnie. Przemieszczanie wiązki w obszarze skanowania jest kontrolowane przez cewki skanujące. W wyniku oddziaływania elektronów z materiałem próbki emitowane są między innymi elektrony wtórne i kwanty promieniowania rentgenowskiego, stanowiące potencjalny sygnał do przetworzenia na obraz SEM i widmo EDX.

Obraz w SEM to obraz wirtualny powstały przez skanowanie liniowe wiązką elektronów wybranej powierzchni próbki. Zastosowanie elektromagnesów odchylających umożliwia uzyskanie skokowego ruchu wiązki, a kondensator skupia wiązkę kierując ją na badaną powierzchnię. W danym momencie wiązka oświetla jeden punkt w obszarze skanowania. Do detektora dociera sygnał z powierzchni (jako elektrony wtórne SE, elektrony wstecznie rozproszone BSE, promieniowanie rentgenowskie), tam zostaje wzmacniany przez scyntylator i fotopowielacz. W efekcie sygnał wyjściowy to seria danych analogowych przetworzonych na serię wartości liczbowych transponowanych na obraz cyfrowy. Powiększenie mikroskopu skaningowego definiowane jest jako stosunek wymiarów liniowych oglądanego na ekranie obszaru skanowania do odpowiadających mu wymiarów liniowych analizowanego obszaru na próbce.

Na jakość obrazu SEM wpływają m. in. takie parametry jak: prąd wiązki, wielkość plamki, napięcie przyspieszające oraz parametry odległości próbka – źródło elektronów. Wartości wszystkich parametrów dobierane są podczas pracy w zależności od możliwości aparatury, charakterystyki próbki oraz rodzaju rejestrowanego sygnału m.in. elektronów SE i BSE czy promieniowania rentgenowskiego. W wysokorozdzielczym obrazie uzyskanym dzięki niskoenergetycznym, emitowanym z powierzchni próbki elektronom wtórnym (SE) kontrast odzwierciedla topografię próbki. Wysokoenergetyczne elektrony wstecznie rozproszone BSE dają obrazy SEM - BSE o mniejszej rozdzielczości, gdzie kontrast, zwany kompozycyjnym, odzwierciedla różnicę pomiędzy średnią liczbą atomową obszarów skanowanych. Miejsca ciemniejsze w obrazie BSE odpowiadają

obszarom próbki, w skład których wchodzi atomy o mniejszej liczbie atomowej, dla których przekrój czynny na rozpraszanie elektronów jest mały.

W obrazowaniu SEM, wykorzystywane są różne produkty oddziaływania. Elektrony wtórne, emitowane z powierzchni badanego materiału (~ 10 nm), są wykorzystywane do obrazowania topografii próbki. Z głębszego obszaru emitowane są elektrony rozproszone elastycznie ($1-2$ μm). Kolejny sygnał otrzymywany z całego obszaru oddziaływania to promieniowanie rtg. (ciągłe i charakterystyczne). Rysunek 28 przedstawia sygnały mierzone będące efektem oddziaływania wiązki elektronów z próbką na poszczególnych głębokościach.



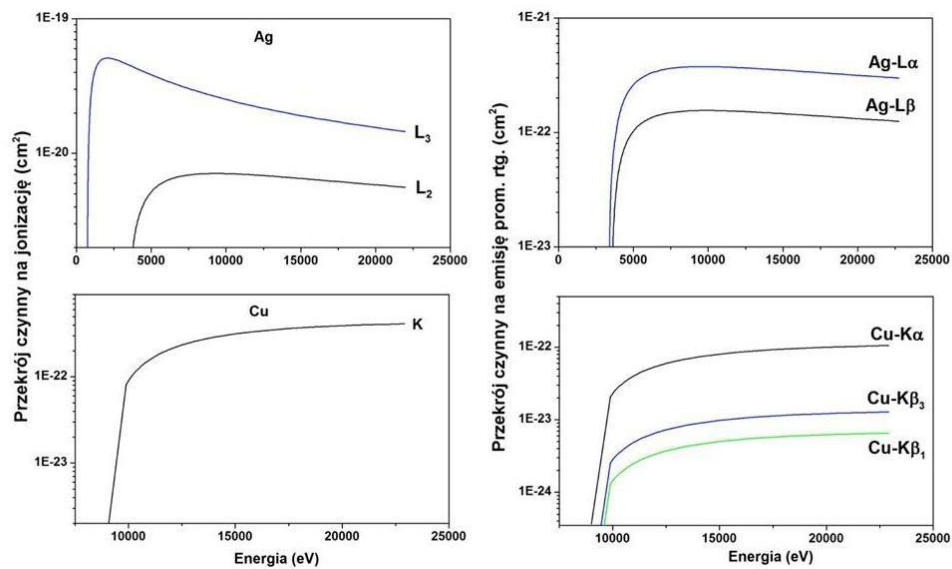
Rysunek 28. Obszary z których pochodzą różne sygnały będące efektem oddziaływania wiązki elektronów z próbką (rejestrowane w technice SEM-EDX).

Przy energiach elektronu poniżej 0.1 MeV istotną rolę odgrywają procesy jonizacji. Elektron z wiązki penetrujący chmurę elektronów atomu może przekazać część swojej energii elektronowi z wewnętrznej powłoki atomowej, w wyniku czego elektron ten zostanie wzbudzony do powłoki walencyjnej atomu bądź do kontinuum. Przekrój czynny na jonizację wyrażony jest wzorem:

$$\sigma = 2 \frac{Z}{\beta^4} \ln \frac{E_0 \sqrt{2}}{I} \left[\frac{b}{atom} \right], \quad (16)$$

gdzie $\beta = v_e/c$.

Ze wzoru wynika, że prawdopodobieństwo jonizacji rośnie z liczbą atomową próbki a maleje z prędkością elektronu pierwotnego. Jeżeli elektron atomu próbki został przeniesiony do kontinuum mamy do czynienia z jonizacją atomu (Rys.29). W wyniku jonizacji atom traci stabilność i dąży do odzyskania równowagi poprzez zapelnienie dziury w wewnętrznej powłoce.



Rysunek 29. Teoretyczne przekroje czynne na jonizację powłoki L srebra i powłoki K miedzi oraz przekroje czynne na emisję promieniowania rtg. powstałego wskutek deeksytacji.

V.1.2. Mikroanaliza rentgenowska EDX.

Mikroanaliza rentgenowska albo spektroskopia promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii, EDX (ang. *Energy Dispersive X-ray Analysis*) lub EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) jest techniką opartą na pomiarach charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego pod wpływem bombardowania próbki elektronami. Szczegółowo zjawisko to zostało opisane w rozdziale IV niniejszej pracy. Elektrony wiązki pierwotnej powodują wybite elektronów z wewnętrznych powłok (K, L, M) atomów wchodzących w skład próbki. Powstała dziurę po wybitym elektronie zajmuje elektron z wyższej powłoki, zaś różnica energii pomiędzy tymi dwoma poziomami energetycznymi jest emitowana w postaci kwantu promieniowania. Promieniowanie rentgenowskie to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 0.7 do 110 Å (100 eV - 100 keV), przy czym energia emitowana przy przejściu elektronu pomiędzy dyskretnymi poziomami energetycznymi w atomie jest charakterystyczna dla danego pierwiastka. Umożliwia to identyfikację pierwiastków w próbce na podstawie rejestrowanego sygnału energetycznego. Zmiana liczby atomowej Z pierwiastka powoduje monotoniczną zmianę energii promieniowania charakterystycznego. Zjawisko to opisał Moseley zależnością:

$$E = C_1(Z - C_2)^2 \quad (17)$$

gdzie: E - energia linii danej serii; Z - liczba atomowa pierwiastka emitującego promieniowanie; C_1 i C_2 – stałe dla danej linii widmowej przy czym C_1 - stała w przybliżeniu równa stałej Rydberga ($R_\infty = 1.972 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$); C_2 – stała ekranowania (dla serii K ≈ 1 ; L ≈ 7.4) (Ropka et al. 2019).

Sygnał EDX (widmo) to zbiór pików promieniowania charakterystycznego (tzw. linii spektralnych) wraz z tłem promieniowania ciągłego.

Istotnymi parametrami EDX, są:

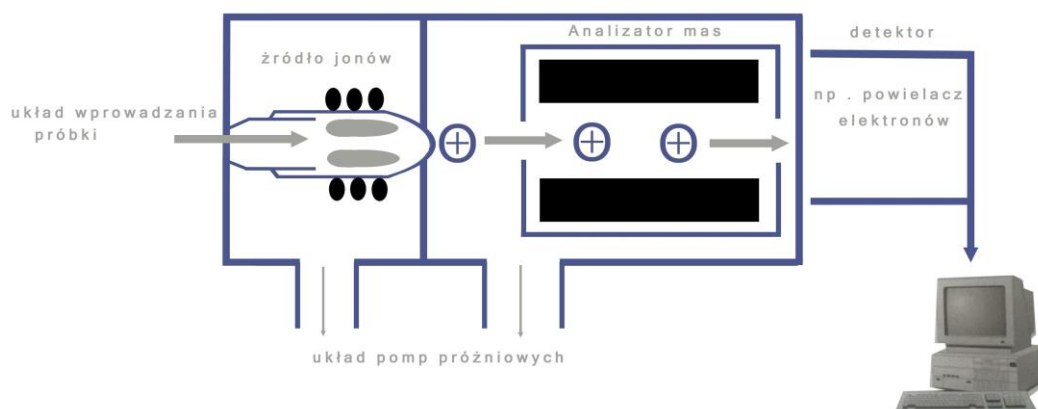
- *Energetyczna zdolność rozdzielcza* czyli szerokość pików na połowie jego wysokości. Jest ona miarą jakości detektora i zależy od energii fotonu promieniowania padającego i oscyluje wokół pewnej wartości dając zróżnicowane szerokości pików widma. Wartość tego parametru mierzona jest zazwyczaj dla linii $MnK\alpha_{1,2}$ o energii 5.8951 keV. Wynosi ona od kilku do kilkuset eV.

- *Rozdzielczość przestrzenna mikroanalizy* będąca objętością próbki (inaczej strefą wzbudzenia, patrz Rys. 30), w której, poprzez oddziaływanie z emitowanymi z jądra elektronami, powstają kwanty promieniowania rentgenowskiego. Wielkość ta charakteryzuje się *szerokością oraz wysokością przekroju sfery wzbudzenia*.

Przy mikroanalizie jakościowej ważnym parametrem techniki jest *granica wykrywalności* związana z parametrami technicznymi metody. Statystycznie pojęcie to opisywane jest przez *czułość analityczną* metody. Czułość analityczną rozumie się jako zdolność rozróżnienia zbliżonych do siebie zawartości pierwiastka i zależy od statystyki zliczeń. W przypadku badania niskich zawartości pierwiastka w próbce mamy do czynienia z pojęciem analizy śladowej, przy czym dla EDX za śladową uznaje się zawartość *0.1% wagowych dla pierwiastków ciężkich (>Na) oraz 1% wagowych dla pierwiastków lekkich (<Na)*. *Granica wykrywalności LLD (ang. Low Limit Detection)* oznacza najniższą możliwą do wykrycia daną techniką koncentrację. LLD zależy od rodzaju pierwiastka i matrycy, w jakiej jest wykrywany i oznaczany, stosunku zliczeń pik/tło, absorpcji promieniowania w próbce, czasu pomiaru, kondycji aparatury oraz statystyki pomiarowej. Dla EDX za techniczną LLD przy oznaczeniu metodą bezwzorcową uznaje się 0.1% wagowego. W mikroanalizie ilościowej EDX stosowane są dwie metody. Są to: metoda dodatku wzorca zewnętrznego (rzeczywistego) i bezwzorcowa (wzorzec generowany automatycznie przez program). Stężenie pierwiastków w analizowanej objętości jest proporcjonalne do intensywności charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (Barbacki 2007).

V.1.3 Spektrometria Mas.

Spektrometria mas (ang. *Mass Spectrometry*; MS) jest stosowana do oznaczania składu pierwiastkowego i izotopowego. Sygnałem mierzonym jest stosunek masy do ładunku danego jonu (oznaczony jako m/z). Obecnie istnieje wiele wariantów spektrometrii mas determinujących jej zastosowanie – *różnią się one sposobem jonizacji cząsteczek i atomów oraz sposobem rozdzielania powstałych jonów* (Gross 2011). Rysunek 30 przedstawia schemat blokowy spektrometru mas.



Rysunek 30. Schemat budowy spektrometru mas.

Typowy układ pomiarowy MS składa się z:

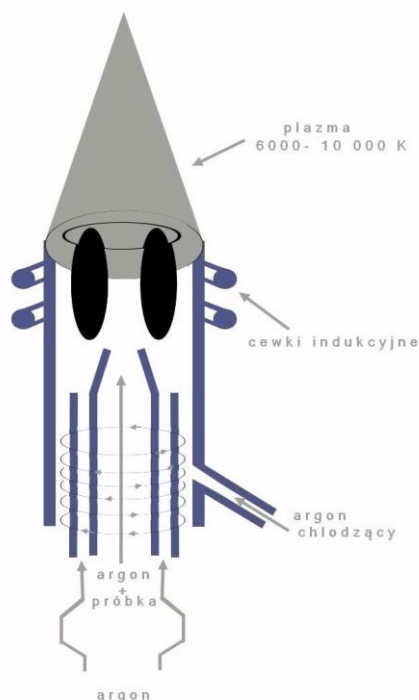
- układu wprowadzania próbki,
- źródła jonów,
- analizatora jonów/mas jako elementu umożliwiającego podział wiązki jonów według stosunku m/z . Najczęściej stosowane są: analizator magnetyczny (spektrometr mas z sektorem magnetycznym), analizator z podwójnym ogniskowaniem (spektrometr mas z sektorem magnetycznym i elektrostatycznym - ESA) oraz kwadrupolowy spektrometr mas (QMS) (Szczepaniak 2002),
- detektora jonów (powielacz jonów/elektronów) czyli części spektrometru mas, która odpowiada za pomiar natężenia strumienia jonów wychodzących z analizatora. Używa się wielu typów detektorów, m.in.: powielacz elektronów, detektor mikro kanalikowy, puszka Faradaya,
- rejestratora (komputera) (Szczepaniak 2002, Cygański 2009).

Dobór *układu wprowadzania próbki* do źródła jonów jest uzależniony od jej lotności – analizie mogą podlegać gazy, ciecze i ciała stałe (Szczepaniak 2002: s. 346). Wyróżniamy następujące sposoby wprowadzania próbki:

- ablację laserową (opisaną w Rozdziale IV), gdzie iniekcji próbki dokonuje po przeprowadzeniu próbki w stan lotny w wyniku ablacji atomów za pomocą promieniowania laserowego, jako gazu nośnego używa się Ar albo He, natomiast wprowadzenie do komory jonizacyjnej odbywa się na zasadzie różnicy ciśnień. Metoda ta, ze względu na jej mikroniszczący charakter, jest preferowana w badaniach zabytków i została użyta w przedstawionych w niniejszej pracy badaniach,
- przy pomocy wlotu gorącego, gdzie próbka lotna podlega ogrzaniu do około 300°C,
- poprzez bezpośrednie wprowadzenie za pomocą sondy - stosowane w przypadku próbek stałych i lotnych dla temperatur od 100 do 600°C,
- przez chromatograf gazowy w technice GC - MS czy chromatograf ciekłowy w technice HPLC - MS.

Jonizacja i fragmentacja cząstek zachodzi w komorze jonizacyjnej i prowadzi do powstania dodatnio naładowanych jonów (Szczepaniak 2002: s. 346-349). Najczęściej w badaniach zabytków stosowane są:

- *jonizacja termiczna* (ang: *Thermal Ionization Mass Spektrometry* TI-MS), gdzie jonizacja następuje poprzez ogrzanie próbki i wstępne rozdzielanie chromatograficzne pierwiastków. Jony są ogniskowane za pomocą elektromagnesu, a następnie rozdzielane w analizatorze mas według stosunku m/z . Dokładny opis techniki zamieszczony jest w publikacji Makishimy (2016),
- *spektrometria mas jonów wtórnych* (ang. *Secondary Ion Mass Spektrometry* SI - MS). Użycie SI - MS pozwala na jonizację ciał stałych i cieczy odznaczających się wysokimi temperaturami wrzenia. Na próbkę umieszczoną na nośniku kierowany jest strumień jonów (O_2^{2+} , Ar^+ , Cs^+ , Ag^+ lub Na^+) o energiach rzędu keV. Jony powstają w wyniku rozpylania jonowego. Prezentacja techniki przedstawiona jest w pracy A. Biernasika (2011),
- *jonizacja w plazmie indukcyjnie sprzężonej* (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry* ICP-MS). Rysunek 31 przedstawia schemat ideowy palnika plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP).

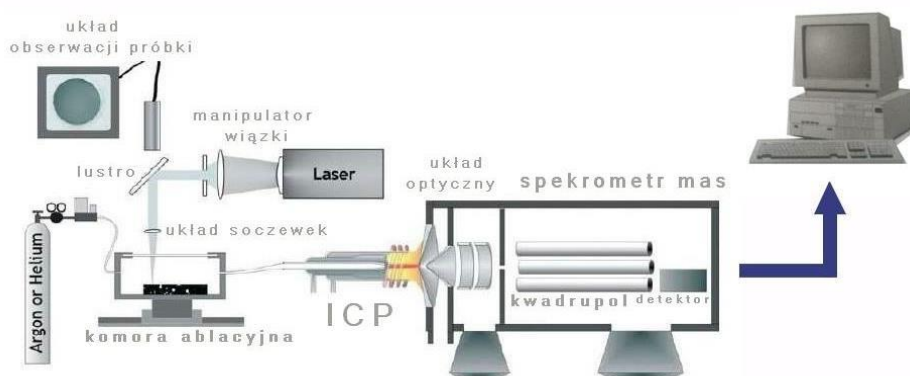


Rysunek 31. Schemat ideowy palnika plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP).

Plazma wytwarzana jest w górnej części palnika podczas przepływu gazu nośnego, głównie Ar (w przypadku techniki LA – ICP - MS) wraz z atomami po ablacji laserowej. Palnik otaczają zwoje cewki indukcyjnej przez którą płynie prąd o wysokiej częstotliwości: 27 MHz lub 40 MHz wytwarzając wokół cewki zmienne pole magnetyczne. Krótkie wyładowanie iskrowe powoduje inicjację plazmy. Następnie z atomów gazu plazmowego wybijane są elektrony, w przypadku LA-ICP-MS zachodzi również jonizacja atomów wybitych z powierzchni próbki przy pomocy LA i transportowanych wraz z gazem nośny do komory jonizacji. Przyspieszone jony zderzają się z atomami i molekułami powodując w ten sposób powstanie następnych jonów i elektronów. Powoduje to przejście gazu w stan plazmy.

Powstający w wyniku wymiany energii w czasie zderzeń (w procesach ogrzewania gazu, atomizacji, dysocjacji i wzbudzenia) gorący biały płomień plazmy ma temperaturę od 5 000 do 10 000 K odpowiednio nad cewką i stożkiem płomienia. W wysokiej temperaturze wzbudzenie i jonizacja zachodzą efektywniej. Co jest istotne możliwość zachodzenia interferencji spektralnych (rekombinacje zachodzące w plazmie) maleje a to powoduje polepszenie zdolności rozdzielczej analizatora mas (Cygański 2009, Makishima 2016). Ponad to palnik ICP umożliwia przeprowadzenie jonizacji dla pierwiastków metalicznych i niemetalicznych przy czym granica

wykrywalności jest poniżej 10 ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$), dla Pb, Ag i Cu ca. 0.001 ppb (Szczepaniak 2002). Ze względu na powyższe metoda ICP-MS, w różnych układach, jest obecnie szeroko stosowana. W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu układu LA – ICP – QMS, gdzie Q oznacza analizator kwadrułowy. Rysunek 32 przedstawia zastosowany w pracy układ pomiarowy. Technika LA – ICP - MS została opisana m.in. w pracy Jurowskiego i Piekoszowskiego (2015).



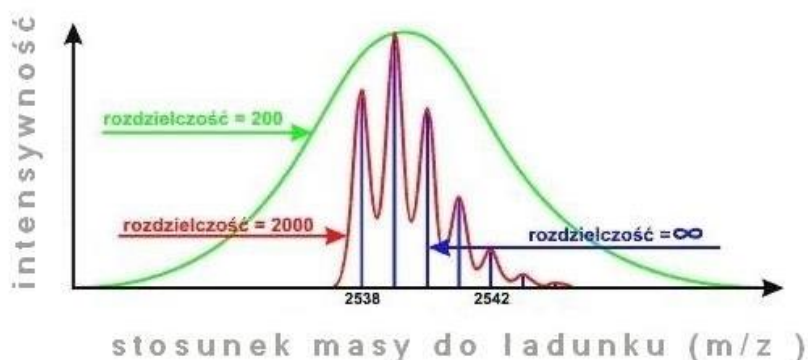
Rysunek 32. Schemat ideowy układu LA – ICP – QMS.

Jednym z najważniejszych cech spektrometru mas jest jego *rozdzielczość masowa* czyli zdolność rozróżnienia jonów w zależności od ich stosunku m/z (Rys. 33), przy czym układ QMS odznacza się jej wartością ok. 3000^1 . Masową zdolność rozdzielczą R spektrometru opisuje wzór:

$$R = m/\Delta m \quad (18)$$

gdzie: m – masa jednej substancji, Δm – różnica mas pomiędzy sąsiednimi pikami (Szczepaniak 2002). Dla przykładu rozdzielczość spektrometru 1000 pozwala na rozróżnienie stosunku m/z równego 1000 i 1001. Najczęstszym kryterium zdolności rozróżnienia pików w widmie masowym jest to, iż dwa sąsiednie piki mają przestrzeń pomiędzy głębszą niż 50% wysokości własnej. Rozdzielczość pomiaru zależy od konstrukcji analizatora mas i optyki jonowej służącej do wprowadzania jonów do tego analizatora, dodatkowo od budowy źródła jonów, ustawienia analizatora mas oraz systemu przetwarzania sygnału (Siuzdak 1996, Fred 1993).

¹ <http://www.ftj.agh.edu.pl/~Rozanski/analizatoryII.pdf> z dnia 10.09.2019r.



Rysunek 33. Widma masowe zarejestrowane dla tej samej substancji przy różnej zdolności rozdzielczej spektrometru mas.

Spektrometria mas stosunków izotopowych (ang. *Isotope Ratio Mass Spectrometry* IRMS) jest specjalnością spektrometrii mas, w której stosuje się różne metody spektrometrii masowej do pomiaru względnej zawartości izotopów w danej próbce (Goetz 1997).

Technika ma dwa zastosowania: do analizy "stabilnych izotopów", gdzie pomiar dotyczy zmian izotopowych wynikających z frakcjonowania izotopowego w systemach naturalnych oraz jako radiogenna analiza izotopowa obejmuje pomiar ilości produktów rozpadu naturalnej radioaktywności i jest stosowana w większości metod datowania radiometrycznego oraz badaniu proveniencji geologicznej.

Do najczęściej używanych metod IRMS należą *spektrometria mas jonów wtórnych* (SI - MS), *spektrometria mas z jonizacją termiczną* (TI - MS; gdzie precyzja oznaczeń wynosi 0.005-0.01%: Yip et al. 2008), *spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej i ablacją laserową jako metodą odparowania próbki* (LA – ICP - MS z precyzją oznaczeń rzędu 0.005-0.01%) czy *multikolektorowa spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej* (ang. *Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* MC – ICP - MS). To jakiej techniki użyjemy zależy od specyfikacji próbki i potrzeb analitycznych. Główną przyczyną, która powoduje, iż SI - MS jest rzadziej używany przy analizie izotopowej jest generowanie interferencji chemicznej pomiędzy napylanymi jonami cząsteczkowymi (podczas procesu jonizacji) i jonami będącymi przedmiotem badania. Problem ten występuje również w przypadku datowania U - Pb, ponieważ jony Pb mają tę samą masę

co HfO_2^+ (Hinton i Long 1979). Dla potrzeb przedstawionych w rozprawie badań izotopowych metoda ta była testowana i odrzucona ze względu na powstające interferencje masowe o nieznanym składzie.

Technika TI - MS pozwala poprzez zastosowanie stosunkowo wysokich temperatur jonizacji (do 2500°C) uniknąć interferencji masowych dla pierwiastków o stosunkowo niewielkim potencjale jonizacji. W przypadku TI – MS niedogodność podczas badania obiektów zabytkowych polega na tym, iż wymaga ona wstępnej preparatyki próbki polegającej na ekstrakcji chemicznej z matrycy pierwiastka (jego izotopów) jaki chce się oznaczyć. Powoduje to, iż technika ta odznacza się niewielkim błędem pomiarowym jednakże zalicza się do metod inwazyjnych, która to cecha jest wykluczona w przypadku analizy obiektów zabytkowych. Dalej pobranie materiału do ekstrakcji tylko z ograniczonej liczby miejsc w niejednorodnym izotopowo zabytku powoduje, iż traci się informację na temat ewentualnych kilku źródeł pochodzenia surowca. Obecnie TI - MS znajduje zastosowanie w badaniu obiektów o znacznym stopniu jednorodności lub w przypadku, gdy możemy zastosować technikę inwazyjną skutkującą zniszczeniem obiektu.

Najpopularniejsze obecnie są warianty spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP) jako metodą eliminującą interferencje spektralne i powodującą jonizację molekuł o znacznych potencjałach jonizacji (dla oznaczeń izotopowych w warunkach użycia gazu nośnego jakim jest Ar) oraz ablacją laserową jako mikroniszczącą metodą pobierania próbek. Często stosuje się też inwazyjny pomiar przy użyciu układu MC – ICP – MS (ang. Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry z precyzją oznaczeń 0.05-0.02%) z zastosowaniem analizatora wielokanałowego z sektorem magnetycznym i elektrostatycznym w celu polepszenia rozdzielczości względem analizatora kwadropolowego często sprzęganego z układem LA – ICP – MS.

W niniejszej pracy do zbadania stosunków izotopowych ołowiu (o liczbach masowych 204, 206, 207, 208) zastosowano układ LA-ICP-MS z analizatorem kwadropulowym (LA – ICP – QMS). Wybór był determinowany dostępnością techniki oraz jej charakterem mikroniszczącym. To umożliwiło pobieranie materiału do analiz z wielu miejsc na zabytku (40 uzyskanym przez osiem liniowych

pomiarów LA/obszar z czego każdy pomiar wykonano w głąb razy 5). Celem było zarejestrowanie zmian składu izotopowego będącego efektem użycia w produkcji odmiennych izotopowo złóż geologicznych czy surowców wtórnych rozumianych jako zabytki, które wyszły już z obiegu i zostały przetopione (Merkel 2016, Eniosova 2009, Eniosova i Mitoyan 2011).

V.2. Obiekty badań.

W pracy przedstawiono wyniki badań składu pierwiastkowego 163 zabytków wczesnośredniowiecznych wykonanych ze stopu srebra. Wyniki rozpatrywano z podziałem na grupy technologiczne obiektów: monety i ich odmiany, srebro surowe (placki i sztabki) oraz ozdoby. Przebadana kolekcja zawierała:

- monety różnych typów i odmian, w tym 2 monety pochodzące z kolekcji prywatnej – 104 sztuki ze skarbów wspomnianych poniżej,
- ozdoby i ich fragmenty – 22 sztuki ze skarbów Rajsaków (17 sztuk) i Słuszków (5 sztuk),
- fragmenty srebra surowego – 37 sztuk, w tym placki (19 sztuk ze skarbów Kalisz - Dobrzec i Jastrzębniki) i sztabki (18 sztuk ze skarbu Stojkowo).

Dwie monety pochodziły ze zbiorów prywatnych, stąd możliwe było przeprowadzenie dla nich badań poprzedzonych preparatyką inwazyjną. Wykonano na nich zgłady poprzeczne. Pozwoliło to na zbadanie zmienności składu pierwiastkowego w całej ich objętości.

Dla całego zbioru ozdób i placków przeprowadzono analizy izotopowe ołowiu, monety natomiast w liczbie 78 sztuk, z wyłączeniem monet z kolekcji prywatnej. Łącznie, pod kątem zmienności izotopowej ołowiu w stopowej matrycy srebrnej, przebadano 112 zabytków muzealnych. Badając proveniencję geologiczną zabytków otrzymane dane izotopowe porównano z dostępnymi literaturowo danymi złożowymi.

Pod względem pochodzenia zbadane monety można podzielić na zabytki o proveniencji polskiej i zagranicznej, tj. saskiej i orientalnej - bliskowschodniej. Poniżej znajduje się wykaz i opis zbadanych monet z przyporządkowaniem ich do typów i odmian według typologii Gumowskiego (1939).

I. *Monety (denary) palatyna Sieciecha* datowane na 1095-1100 o pochodzeniu polskim. Cały zbiór przynależy do skarbu ze Słuszkowa (pow. Kalisz) i znajduje się w zbiorach Muzeum Okręgowe Ziemi Kaliskiej (MOZK). Dla tej grupy analizy składu pierwiastkowego wykonano dla 20 obiektów, analizy izotopowe – 10 szt.

II. *Monety (denary) Ottona i Adelajdy* datowane na przełom X/XI wieku, pochodzenie saskie, odnalezione w skarbie z nieznanego miejsca, a będące w zbiorach

Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie. Skład pierwiastkowy oznaczono dla 24 sztuk, izotopowy - dla 12 monet.

III. *Dirhemy* i ich fragmenty - monety orientalne datowane na ok. połowę X w. Pochodzą ze skarbów odnalezionych w miejscowościach Zalesie i Odra Nowa (zbiory: Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie). Skład pierwiastkowy i izotopowy oznaczono dla 10 monet. Monety pochodzą z trzech mennic arabskich: aš-Šāš (3 szt.), Ma'din (5 szt.) oraz Andaraba (2 szt.)².

IV. *Monety (denary) krzyżowe* tzw. „krzyżówki” następujących odmian CNP (wg. Gumowskiego 1939):

- *Typ VI*, odmiana polska zbliżona do CNP 858 – 3 szt. (datowane na ok. 1085 -1095) oraz CNP 860 -1 szt. (datowane 1090 - 1100), skarb z Jastrzębnik (zbiory: Kaliskie Stanowisko Archeologiczne IAE PAN). Skład pierwiastkowy i izotopowy oznaczono dla 4 monet.

- *Odmiana CNP 860*, moneta polska datowana na 1090 - 1100. Obiekty pochodzą ze skarbu w Słuszkowie (zbiory MOZK). Pod względem składu pierwiastkowego przebadano 8 monet, izotopowego – 5 szt.

- *Odmiana CNP 858*, moneta polska datowana na X/XI w. Zabytki są częścią skarbu ze Słuszkowa będącego w zbiorach MOZK. Pod względem składu pierwiastkowego przebadano 16 monet, izotopowego – 9 szt.

- *Odmiana CNP 851 - 860/848*, moneta polska datowana na lata 1095 - 1100. Zabytki są częścią skarbu ze Słuszkowa będącego w zbiorach MOZK. Pod względem składu pierwiastkowego przebadano 7 monet, izotopowego – 4 szt.

- *Odmiana CNP 813*, moneta polska datowana na ok. 1100 rok. Zabytki są częścią skarbu ze Słuszkowa będącego w zbiorach MOZK. Pod względem składu pierwiastkowego przebadano 10 monet, izotopowego – 5 szt.

- *Denary saskie*, moneta saska datowana na X/XI w., skarb Słuszków (MOZK). Pod względem składu pierwiastkowego i izotopowego przebadano 4 obiekty.

² mnk.pl/images/upload/pliki/wystawy/Miedzy_Wschodem_a_Zachodem.pdf z dnia 24.02.2018r.

V.3. Metodologia.

Dobór zabytków do badań nastąpił w oparciu o kryteria archeologiczne to jest datowanie i powiązania historyczno - ekonomiczne, sposób wykonania oraz ich przeznaczenie.

Wypożyczone z jednostek muzealnych oraz pozyskane z kolekcji prywatnej (2 monety) obiekty przed pomiarami laboratoryjnymi poddano wstępnej preparatyce:

- powierzchnia obiektów muzealnych i monet prywatnych została mechanicznie oczyszczona z luźnych zabrudzeń (płuczka ultradźwiękowa), umyta pasywnym chemicznie roztworem AVEL Silver Cleaner, przepłukana w acetonie i wysuszona w warunkach pokojowych;
- monety z kolekcji prywatnej poddano inwazyjnej preparatyce. Dla każdej wykonano zgląd poprzeczny, przy czym jego powierzchnię wypolerowano i wytrawiono w roztworze: $1(\text{HNO}_3)/9(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$.

Do oznaczeń składu pierwiastkowego wszystkich obiektów zastosowano technikę SEM -EDX stosując do analizy półilościowej metodę bezwzorcową. Powierzchnię zglądów monet pozamuzealnych zobrazowano przy użyciu mikroskopii optycznej. Do oznaczeń izotopowych wykorzystano układ LA – ICP – QMS. Uzyskaną z pomiarów składu pierwiastkowego i izotopowego serię danych liczbowych poddano analizie statystycznej z użyciem modelu dyskryminacji liniowej.

V.3.1. Aparatura i sposób próbkowania.

V.3.1.1. SEM – EDX.

Badania całej kolekcji przeprowadzono w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Otwocku (badania własne). Analizę SEM wykonano przy pomocy mikroskopu elektronowego EVO MA10 wyposażonego w spektrometr EDAX (ZEISS, Poland: www.zeiss.com). Obrazowanie powierzchni wykonano za pomocą detektora SE. Parametry urządzenia to: rozdzielczość przestrzenna do 2.0 nm, napięcie na katodzie 20.0 kV, rozdzielczość detektora EDX X - flash 5010 123 eV. Zmienne parametry pracy mikroskopu (tj. prąd katody, powiększenie, WD) dobierane były w zależności od charakterystyki próbki. Specyfikację próbkowania dobierano do typu powierzchni (faktura, morfologia i stopień doczyszczania mechanicznego) od czego zależny był sygnał analityczny EDX. Punktowe próbkowanie EDX wykonywano w kilku obszarach dobranych w zależności od różnic morfologicznych powierzchni rejestrowanych przy pomocy obrazu SEM. Dla jednego obiektu wykonano minimum $n = 3$ pomiarów punktowych EDX: czas pojedynczego pomiaru w punkcie wynosił 120 s.

Mapy rozmieszczenia pierwiastków SEM – EDX wykonano dla czasu pomiaru 5 min (przy $\text{cps} > 1000$). Wiarygodność oznaczeń składu pierwiastkowego dla głównych składników stopu Ag - Cu sprawdzono przy pomocy certyfikowanych wzorców ESPI Metals i Goodfellow w zakresie stężeń Ag-Cu: 10/90, 20/80, 25/75, 75/25, 80/20 i 90/10 (Gójska et al. 2019). Dla monet pozamuzealnych wykonano badania uzupełniające SEM - EDX przekrojów. Użyto mikroskopu SEM Hitachi S-3400N z EDX Thermo Noram.

Przy użyciu metody bezwzorcowej EDX oznaczono zawartość pierwiastków (%wg.), powyżej granicy oznaczalności techniki $\text{LLD} = 0.1 \text{ \%wg.}$:

- Ag, Cu, Zn, Sn, Pb, Bi, Au, Hg, As, Sb, Ni, Co (w przypadku ozdób i placków srebra dodatkowo O). Oznaczone metale to pierwiastki stopowe, tzn. są związane ze składem złoza z jakiego obiekt został wytopiony, dodatkowo niektóre mogą mieć związek z technologią wytwarzania obiektu (Cu, Bi, Sn), np. Cu dodawana do stopu srebra jako czynnik poprawiający twardość i wytrzymałość stopu oraz, jak się okazało w trakcie badań, również składnik rdzenia monet oraz lutu ozdób. Sb, Pb, Bi, Sn, Zn stanowią

składniki luty w ozdobach. Zawartość O, podobnie jak zawartość Pb, związana jest ze stopniem ekstrakcji złożowej w przypadku placków oraz z procesami utleniania podczas lutowania ornamentu w ozdobach. Zn stosowany był jako składnik rdzenia w monetach krzyżowych.

Pierwiastki Na, Ca, Mg, K, Al., Si, S, Cl, Mn, O, Fe mają pochodzenie glebowe i korozyjne. W stopach srebra, przy badaniu pochodzenia i podobieństwa w grupach surowcowych, pierwiastki te uznaje się za zanieczyszczenie, dlatego nie zostały uwzględnione w opracowaniu danych pomiarowych. W zestawieniach statystycznych uwzględniono jedynie zawartość O. Błąd pojedynczego pomiaru EDX wyrażony jako 1σ wynosił $< 30 \%$, przy czym dla pierwiastków głównych (od 5 %wg.) $< 10 \%$.

Uzyskane z oznaczeń składu pierwiastkowego serie danych liczbowych znormalizowano i opracowano statystycznie. Uzyskane serie danych, jako proste zależności dwu- i trójskładnikowe, zestawiono w wybranych konfiguracjach w postaci prezentacji graficznych. Przy opracowywaniu dużej ilości zmiennych zastosowano model liniowej dyskryminacji liniowej (LDA), który pozwala na zbadanie podobieństwa w obrębie zadanych apriori grup technologicznych. Analizy wykonano przy użyciu programu OriginPro 9.0.

V.3.1.2. LA – ICP - QMS.

Oznaczenia stosunków izotopowych ołowiu w stopie obiektów muzealnych wykonano przy użyciu techniki LA-ICP-QMS.

Zastosowano spektrometr ICP-MS ELAN DRC II (Perkin Elmer SCIEX, Canada: www.perkinelmer.com) wyposażony w analizator kwadropolowy oraz system ablacji próbki LSX-200⁺ (CETAX, USA: www.cetax.com) z zastosowaniem lasera 266 nm UV (Nd-YAG, Q-switches) z częstotliwością od 1 do 20 Hz i energią 6 mJ/puls³. Pomiary wykonywano dla 40 miejsc/obiekt (odrzucając z serii błędy grube aparaturowe), z czego w jednym miejscu próbkowania liniowego (w sumie 8 obszarów próbkowania) wykonano 5 powtórzeń w głąb. Miejsca wykonywania ablacji laserowej były dobrane w oparciu o stan wizualny obiektu pomijając obszary z korozją i wysięki, przy czym przed właściwym pomiarem doczyszczano powierzchnię laserem (puls 20µs/150s, próbkowanie liniowe). Rozmiar plamki lasera to 25 µm, przesuw 5 µm/s, czas akwizycji dla oznaczania stosunków izotopowych ołowiu wynosił 150 s, zawartość była przeliczana automatycznie na podstawie wzorca NIST 981. Badania przeprowadzono w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Próbkowanie liniowe obejmowało obszar o wymiarach szerokość/długość/głębokość ok. 25/750/2 µm, przy czym głębokość wnikania liczona ze wzoru (16) wynosi około $0.8 \cdot 10^{-4}$ cm/1 puls trwający 5µs, co przy powtórzeniu 6 (wraz z doczyszczaniem) daje zasięg w głąb 48 µm. W takiej objętości, w skali mikro, obiekty mogą wykazywać niejednorodność składu izotopowego (też pierwiastkowego). Wynika to z charakteru procesów technologicznych, jakim poddany został zabytek, w tym z rekrytalizacji stopowej, zastosowania ewentualnego przetopu ze złomu i niejednorodności złoza użytego w wytopie. Problem będzie omówiony szerzej w Rozdziale VI.

Stosując ablację laserową (LA) i pomiary punktowe EDX, bazujące na oznaczeniach składu w skali mikro (bez uśrednienia objętościowego, jakie występuje w trakcie pobierania próbki do analiz czy analiz makro takich jak XRF) jesteśmy w stanie zarejestrować niejednorodność składu.

³ <https://icp-ms.wikispaces.com/> z dnia 04.01.2019r.

Podobnie jak dane pomiarowe EDX, uzyskana seria danych izotopowych została opracowana statystycznie przy użyciu modelu liniowej dyskryminacji (LDA), przy założeniu grup technologicznych jako apriori oraz zadaniu dwóch parametrów pomiarowych $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Zawartość izotopu ^{204}Pb została pominięta w obliczeniach ze względu na jego możliwe interferencje z ^{204}Hg (Woods 2014) oraz jego nieznaczną zawartość w przyrodzie (1.4%).

Opracowanie statystyczne uzyskanych danych izotopowych, w formie zestawienia $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = f(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$ oraz wyników analizy LDA, miało na celu:

- analizę porównawczą zastosowanej metodologii w stosunku do dobrze rozpoznanych historycznie dirhemów. Opracowanie wyników przy użyciu modelu LDA zostało przetestowane dla dwóch wariantów analitycznych, nazwanych wariantem ogólnym i szczegółowym. Wariant ogólny w grupie zawiera wyniki uzyskane z uśrednienia arytmetycznego serii n – pomiarów/obiekt w grupie, w związku z tym liczebność w grupie jest równa tutaj ilości obiektów archeologicznych przynależnych do grupy apriori (np. 5 sztuk placków). Wariant szczegółowy uwzględnia w przeliczeniach wszystkie n – pomiary w całej grupie obiektów archeologicznych (dla jednego obiektu $n = 40$, czyli w sumie 40 razy n - obiektów),
- analizę proveniencji złożowej grup archeologicznych, stosując jako wzorce złożowe dane literaturowe,
- analizę zmienności izotopowej w grupach archeologicznych.

V.3.2. Model liniowej analizy dyskryminacyjnej LDA.

Znaczna ilość zgromadzonych w trakcie pomiarów danych liczbowych wymagała zastosowania specjalistycznych narzędzi obróbki statystycznej. Zastosowano model liniowej analizy dyskryminacyjnej (ang. *Linear Discriminant Analysis* – LDA) dostępny w pakiecie OriginPro 9.0. Podstawy stosowanych w archeometrii metod analizy statystycznej przedstawione są m.in. w opracowaniach Mika Baxter’a (Baxter 2006, Baxter 2016;), gdzie uwzględnia się również model LDA. Ogólnie metody statystyczne pozwalają dokonać oceny jaki jest kształt rozkładu punktów pomiarowych, jakie są relacje sąsiedztwa między punktami, czy występują klastry czy też rozkład jest całkowicie chaotyczny. LDA i podobne metody są szczególnie użyteczne w badaniu zbiorowości charakteryzowanych przez kilka zmiennych, ponieważ z reguły pozwalają one na pokazanie znacznej większości wariancji na dwóch osiach. Celem analizy LDA jest odnalezienie w zbiorze zmiennych pierwotnych takich zmiennych, które w zbiorze uczącym najlepiej dyskryminują poszczególne grupy obiektów. Zbiór uczący to grupa dobrze zdefiniowanych obiektów, w naszym przypadku są to grupy technologiczne, tj. monety określonych typów, ozdoby, placki, sztabki. Zmienną jest natomiast skład pierwiastkowy i izotopowy w grupach uczących.

Metoda LDA stosowana jest do odnajdywania liniowej kombinacji cech charakteryzujących dwie lub więcej grup obserwacji. W naszym przypadku grupy obserwacji to grupy archeologiczne zabytków, tj. monety i ich typy, placki, sztabki, ozdoby, natomiast cechy charakteryzujące grupę to skład pierwiastkowy. LDA pozwala na określenie, które zmienne dyskryminują (wyróżniają) naturalnie występujące grupy (więcej niż 2). Zmienne te zwane są zmiennymi dyskryminacyjnymi. LDA stanowi w praktyce zbiór dwóch grup procedur. Pierwsza polega na opisaniu i interpretacji różnic w grupach. Druga grupa to procedury klasyfikacji przypadków do grup na podstawie uzyskanych z obserwacji wartości cech.

Do rozdzielania grup służą kanoniczne funkcje dyskryminacji, przy czym ich postać może być dowolna, ale w praktyce wykorzystuje się funkcje liniowe w postaci⁴ :

$$F_{kj} = \beta_0 + \beta_1 x_{ikj} + \dots + \beta_p x_{pkj} \quad (19)$$

gdzie: F_{kj} – wartość kanonicznej dyskryminacyjnej funkcji dla k - tego przypadku w j - tej grupie, gdzie $k = 1, \dots, n$ oraz $j = 1, \dots, g$; n – liczebność grupy; g – liczba grup,

x_{ikj} – wartość i -tej zmiennej dyskryminacyjnej dla k – tego przypadku w j – tej grupie, gdzie

$i = 1, \dots, p$; p – liczba zmiennych dyskryminacyjnych; β_1 – współczynniki kanonicznej funkcji dyskryminacyjnej wyznaczone na podstawie własności tej funkcji.

Do wizualizacji wyników użyto wartości dwóch pierwszych wartości kanonicznych funkcji dyskryminacji, F_1 i F_2 .

W metodzie tej analizowane obserwacje zostały wcześniej (na etapie zbierania danych) grupowane do określanych grup/klas (tu: złoże, rodzaj zabytku), a następnie na podstawie wyróżniających je cech są ponownie klasyfikowane do tej samej lub innych grup (klasyfikacja a priori i a posteriori).

Prawdopodobieństwo a priori mówi o prawdopodobieństwie, że dany przypadek znajduje się w danej grupie bez wiedzy o wartościach zmiennych dyskryminacyjnych (tu: grupy zabytków, złóż). Użycie tej klasyfikacji jest słuszne jeśli mamy grupy słabo rozdzielone.

Prawdopodobieństwo a posteriori jest przypadkowe. Wykorzystuje klasyfikację danej obserwacji do grupy wykorzystując wartości zmiennych dyskryminacyjnych przy pomocy między innymi kanonicznych funkcji klasyfikacyjnych czy odległości Mahalanobisa (to jest odległość między dwoma punktami w wielowymiarowej przestrzeni różnicująca wkład poszczególnych składowych współrzędnych punktów oraz wykorzystująca korelacje między nimi). Odległość ta jako jedna z procedur klasyfikacji jest miarą odległości pojedynczego przypadku od centroidu grupy (środka skupień grupy), punkt należy do tej grupy, do której ta odległość jest najmniejsza.

⁴ http://home.agh.edu.pl/~mmd/_media/dydaktyka/adp/analiza_dyskryminacyjna.pdf z dnia 07.03.2018.

W celu sprawdzenia poprawności klasyfikacji zastosowano tzw. testy krzyżowe (*cross-validation*). W testach tych ze zbioru uczącego wybierana jest losowo próba, za pomocą której sprawdzana jest prawidłowość klasyfikacji a posteriori. Zastosowanie tej metody powoduje, iż podana liczba prawidłowych klasyfikacji jest niższa, ale wynik taki jest bardziej wiarogodny.

Najważniejszym rezultatem generowanym przez LDA są tablice klasyfikacji a priori (tej przyjmowanej wcześniej, na etapie zbierania obserwacji) i a posteriori (określanej na podstawie analizowanych zmiennych). Na ich podstawie tworzona jest macierz błędów (*confusion matrix*), pokazująca, ile procent obserwacji dla danej klasy/grupy zostało zaklasyfikowane prawidłowo (to znaczy do tej samej klasy/grupy). Dodatkowo generowane są macierze błędów dla testów krzyżowych, pokazujące poprawność dokonanych przez nie klasyfikacji dla poszczególnych grup. Ich wyniki są generalnie zbieżne z wynikami podanymi w macierzach błędów dla klasyfikacji a posteriori. W badanych przypadkach, gdzie analizowano jedynie 2-3 zmienne, nie miało to jednak zbyt wielkiego znaczenia.

VI. WYNIKI BADAŃ.

VI.1. Analiza składu pierwiastkowego.

VI.1.1. Monety.

Badanie składu pierwiastkowego monet miało na celu znalezienie różnic w obrębie określonych, dobrze datowanych i rozpoznanych archeologicznie, grup monet. Analiza przekrojów poprzecznych dwóch monet pochodzących ze zbiorów prywatnych umożliwiła pokazanie niejednorodności składu w objętości monety. Jest to istotne ze względu na to, że badając proveniencję surowcową obiektów archeologicznych, powinniśmy uwzględniać wyniki składu pierwiastkowego określonego dla niezmiennych przez procesy degradacyjne warstw wewnętrznych, będących najbardziej zbliżonych składem do surowki stopowej. Uzyskanie takiej informacji wymaga cięcia monet lub nawiercania i pobierania jej fragmentów w celu analizy składu na przekroju obiektu. Niestety, w badaniach archeometrycznych, analizy niszczące są niedopuszczalne. Stąd nieniszczące oznaczanie składu pierwiastkowego powierzchni obiektów nie może służyć do badania stricte pochodzenia surowcowego. Otrzymane w ten sposób dane mogą być pomocne jedynie w kontekście użycia innych technik, takich jak analiza izotopowa (Pernicka 2014, Liu et al. 2018). Jednak, jak wykazały wyniki badań, analiza SEM - EDX pozwala na porównywanie monet w obrębie typów archeologicznych oraz pozwala zaobserwować zmiany morfologiczne będące efektem użytej technologii produkcji.

Analizy składu pierwiastkowego SEM - EDX wykonano dla 104 monet muzealnych. Dodatkowo przebadano, pochodzące z kolekcji prywatnej 2 denary krzyżowe, tutaj monety testowe (wzorcowe) - Monetę A i B. W przypadku obiektów muzealnych badania wykonano na ich powierzchni, natomiast analizy monet testowych obejmują dodatkowo badania ich przekrojów poprzecznych (powstałych po przecięciu monet).

Pod względem technologii produkcji rozpatrywane monety wczesnośredniowieczne można podzielić na dwa typy:

I. *monety bite bezpośrednio z krążka menniczego* to jest dirhemy (przebadano 10 szt. pochodzących z trzech mennic) oraz denary Ottona i Adelajdy (przebadano 25 szt.),

II. *monety wykonane z zastosowaniem technologii menniczej pozwalającej na utworzenie tzw. podwiniętych brzegów* to jest denarów (monet) krzyżowych tzw. krzyżówek różnych odmian (przebadano 49 szt.) oraz denarów palatyna Sieciecha (przebadano 20 szt.). Badania składu pierwiastkowego i morfologii powierzchni krzyżówek wykazały, iż niektóre z nich nie są wykonane z jednolitego kruszcu srebrowego, co dotychczas było jedynie domysłem numizmatyków. Jak wykazano poniżej, mogą one posiadać, podobnie jak testowa Moneta A, rdzeń, na który naniesiono okładziny srebrne. Technologia wykonania tego typu monet, w tym ich podwiniętych brzegów, ciągle jeszcze stanowi zagadkę. Dodatkowo monety krzyżowe są grubsze niż te bite z krążka menniczego.

Poniższe zestawienia prezentują wyniki badań wszystkich monet (106 szt.). Przedstawiono rozkład składników stopowych ($>0.1\%$ wg) o pochodzeniu złożowym i technologicznym dla monet muzealnych z rozróżnieniem ich typów i odmian oraz z uwzględnieniem monet wzorcowych.

Tabela 4 przedstawia wyniki analizy SEM - EDX monet. Oznaczenia EDX są reprezentatywne dla składu kruszcu srebrowego w obszarach ciągłych powierzchni to znaczy pozbawionych oznak korozji, w tym wżerów. W tabeli przedstawiona jest średnia z n pomiarów oraz przedział zmienności uzyskanych wyników.

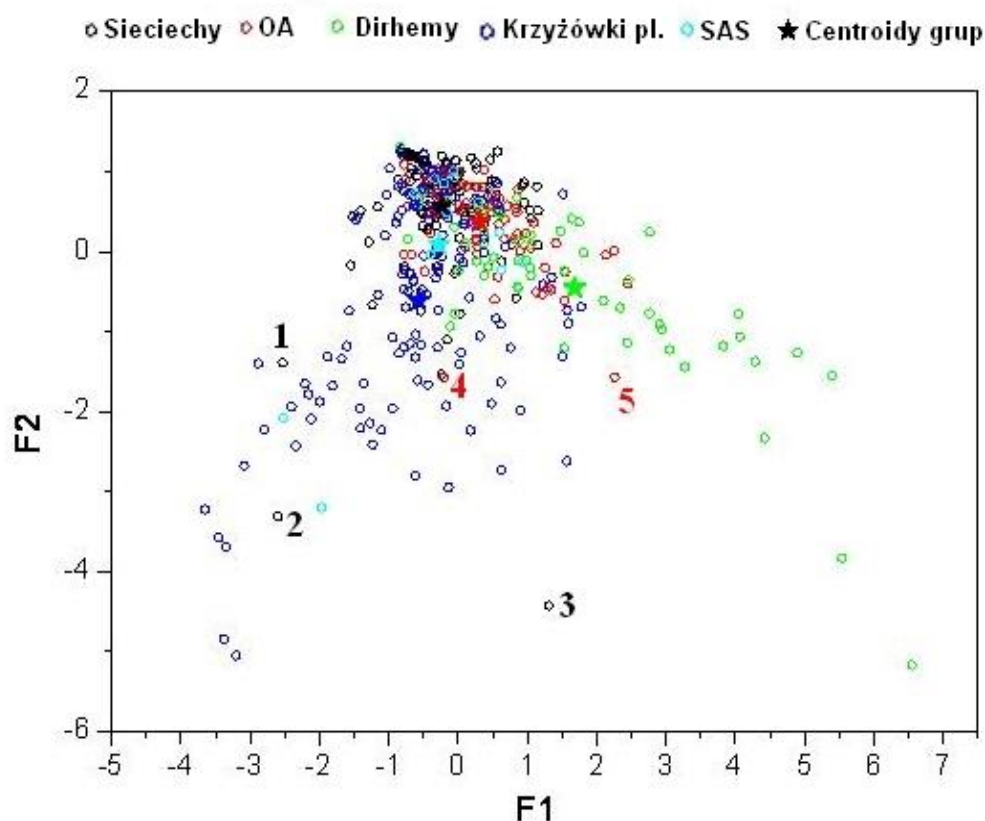
Tabela 4. Wyniki SEM-EDX uzyskane dla powierzchni monet w obszarach ciągłości stopowej (tj. bez oznak korozji); średnia z serii n-pomiarów (n>3/obiekt), Δ – przedział zmienności uzyskanych wyników.

Grupa monet		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn
Denary palatyna Sieciecha	śr. (n=136)	95.9	2.0	0.5	0.4	0.6	0.4	0.1	0.2
	Δ	84.2-99.5	<5.8	<3.6	<2.0	<4.5	<2.4	<2.8	<3.0
Denary Ottona i Adelajdy (OA)	śr. (n=85)	93.7	3.8	0.6	0.4	0.6	0.6	0.1	0.1
	Δ	86.1-98.3	0.8-9.1	<2.4	<2.3	<3.4	<3.3	<1.8	<0.7
Dirhemy	aš-Šaš	śr. (n=20)	91.5	4.2	1.3	0.7	1.0	0.7	0.3
		Δ	83.1-99.8	<14.6	<4.2	<1.8	<4.6	<2.3	<2.0
	Ma'din	śr. (n=28)	81.5	3.7	3.9	0.9	7.3	2.3	0.2
		Δ	15.0-97.6	<27.8	<26.2	<2.8	<52.2	<6.6	<0.9
	Andaraba	śr. (n=6)	89.4	3.9	2.1	0.9	2.1	1.3	0.1
		Δ	78.0-94.3	1.2-12.9	0.4-3.1	0.4-1.8	1.1-3.3	0.4-3.0	<0.4
Krzyżówki polskie	CNP 860	śr. (n=37)	91.7	3.3	0.8	0.6	1.8	0.7	0.3
		Δ	86.3-96.6	0.8-6.2	<3.2	<1.9	<4.4	<2.8	<2.0
	CNP 858	śr. (n=57)	92.7	2.9	0.6	0.7	1.4	0.6	0.1
		Δ	84.4-98.2	0.9-5.8	<3.2	<2.8	<3.9	<3.0	<0.7
	CNP 813	śr. (n=41)	93.5	2.4	0.7	0.5	1.6	0.5	0.2
		Δ	86.5-99.2	0.7-4.4	<2.0	<2.0	<4.1	<1.5	<2.0
	CNP 851-860/848	śr. (n=26)	94.3	2.1	0.5	0.3	1.6	0.5	0.1
		Δ	81.4-98.9	0.5-5.4	<2.8	<2.3	<8.2	<2.2	<1.0
Krzyżówki saskie	saskie	śr. (n=13)	94.8	2.3	0.6	0.5	0.6	0.6	<0.1
		Δ	88.3-97.8	1.4-3.8	<2.0	<1.3	<2.6	<1.7	<0.2
Kolekcja prywatna/ Monety testowe	Moneta A (MA)/ CNP860	śr. (n=16)	87.3	3.0	1.6	0.9	2.4	0.9	0.1
		Δ	84.7-93.0	2.1-3.7	<4.4	<2.5	<4.7	<2.1	<0.7
	Moneta B (MB)/ CNP986 lub CNP860	śr. (n=12)	94.1	2.1	0.6	0.8	1.2	1.0	<0.1
		Δ	89.8-98.2	1.6-2.9	<2.7	<2.5	<3.1	<3.6	<0.1

Analizując wyniki uśrednione w grupie (Tab. 4) widać, że denary palatyna Sieciecha wykazują największe wzbogacenie w Ag na powierzchni. Największy dodatek Cu do

stopu wykazują saskie denary Ottona i Adelajdy. Wschodnie dirhemy odznaczają się dużym stopniem niejednorodności składu, przy czym ich stop w całej grupie odznacza się podwyższoną zawartością Pb, Hg i Bi. Monety z kolekcji prywatnej wykazują znaczną odmienność składu względem siebie. Jak pokazały wyniki analiz ich przekrojów, jest to związane z ich budową wewnętrzną, co zostało opisane poniżej. Szczegółowa analiza składu stopu powierzchniowego grup monet wraz z odniesieniem do monet wzorcowych została zamieszczona poniżej.

Rysunek 36 przedstawia wyniki analizy LDA składu pierwiastkowego stopu (wykazany w Tab. 4) uzyskane dla kolekcji monet muzealnych. Zestawienie uwzględnia wszystkie uzyskane wyniki pomiarów punktowych n, przedstawione w Tab. 4 jako wartości uśrednione dla obiektów dla serii n - pomiarów. Ze względu na ich odmienne pochodzenie w stosunku do reszty krzyżówek, krzyżówki saskie na Rys. 34 zostały oznaczone jako osobna grupa



Rysunek 34. Wyniki LDA dla serii monet muzealnych (8 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Hg, Pb, Sn, Zn; 5 grup). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

Uwzględniając wszystkie n - pomiary w grupie, z powyższego zestawienia wynika, że wydzielone są dwie grupy – krzyżówki (polskie) i dirhemy. Pozostałe grupy monet, tak jak i część wyników uzyskanych dla krzyżówek i dirhemów, znajdują się w obszarze wytyczonym przez wartości F1 (-1;3) i F2 (-1;1.2), co bezpośrednio przekłada się na wyniki zaprezentowane w Tab. 7, przedstawiające macierz transformacji LDA odpowiadającą przedstawieniu graficznemu na Rys. 36. W grupie Sieciechów i denarów OA odnotowano mikrowytrącenia Cu, Pb, Zn i Sn odpowiadające na Rys. 36. pozycjom oznaczonym numerami 1 - 5, przy czym pomiar 2 i 3 dotyczy tej samej monety. Dokładny skład mikrowytrąceń zawiera Tab. 5.

Tabela 5. Skład EDX mikrowytrąceń Cu, Pb, Zn i Sn na powierzchni monet Sieciecha oraz Ottona i Adelajdy (patrz pozycje 1 - 5 na Rys. 34); maksymalny błąd pojedynczego pomiaru $1\sigma < 30\%$.

Moneta	Lp (Rys.1)	(wt%)							
		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn
Denary Sieciecha	1	91.9	2.9	<0.1	<0.1	3.5	<0.1	<0.1	1.8
	2	89.2	4.5	<0.1	<0.1	2.1	1.3	<0.1	3.0
	3	84.2	5.8	1.4	<0.1	2.8	1.5	2.8	1.4
Denary Ottona i Adelajdy	4	92.5	2.8	<0.1	0.3	2.1	<0.1	1.8	0.5
	5	86.1	7.5	1.4	2.3	<0.1	1.8	0.4	0.4

Denar Sieciecha z wtrąceniami 2 i 3 jest odmienny składowo w grupie wszystkich 20 monet palatyna. Tabela 6 przedstawia tę anomalię na tle charakterystyki składowej reszty monet palatyna. Z zestawienia widać, że denar z wytrąceniami to stop niższej próby srebra z podwyższoną zawartością Cu, oraz pierwiastków niskotopliwych: Bi, Pb, Sn i Zn.

Tabela 6. Skład EDX monet palatyna Sieciecha: monety z mikro-wytrąceniami (anomalią składu) i reszty (19 sztuk) oraz porównawczo - wszystkich monet zbiorczo (tak jak w Tab. 4), przy czym n – liczba punktowych pomiarów EDX, śr - wartość średnia z n - pomiarów, Δ – zakres zmienności n.

Analizowany zbiór		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn
Moneta z anomalią składu	śr. (n=6)	90.1	4.0	0.8	0.2	2.4	0.8	0.7	1.1
	Δ	84.2-94.5	3.1-5.8	<1.8	<0.6	<3.9	<1.6	<2.8	<3.0
Reszta monet - 19 szt.	śr. (n=130)	96.2	1.9	0.5	0.4	0.5	0.4	0.1	0.1
Cała grupa - 20 szt. (jak w Tab.1)	śr. (n=136)	95.9	2.0	0.5	0.4	0.6	0.4	0.1	0.2

Z wyników zestawionych w Tab. 3 można wnioskować, że moneta wykazująca anomalię składu, przejawiającą się podwyższoną zawartością Cu, Bi, Pb, Sn i Zn w stosunku do całego zbioru monet Sieciecha, poddana była innym zabiegom technologicznym lub/i wykonana jest z innego stopu bazowego. Być może istnienie takiej monety w badanym zbiorze ma związek z wynikami opublikowanymi przez Kędzierskiego (1998), gdzie wykazano, iż denary palatyna Sieciecha mogą w warstwach stopowych pod powierzchnią zawierać stop srebra ze znacznym dodatkiem Cu i Zn. Szczegółowo wyniki te zostaną przedstawione na końcu niniejszego rozdziału.

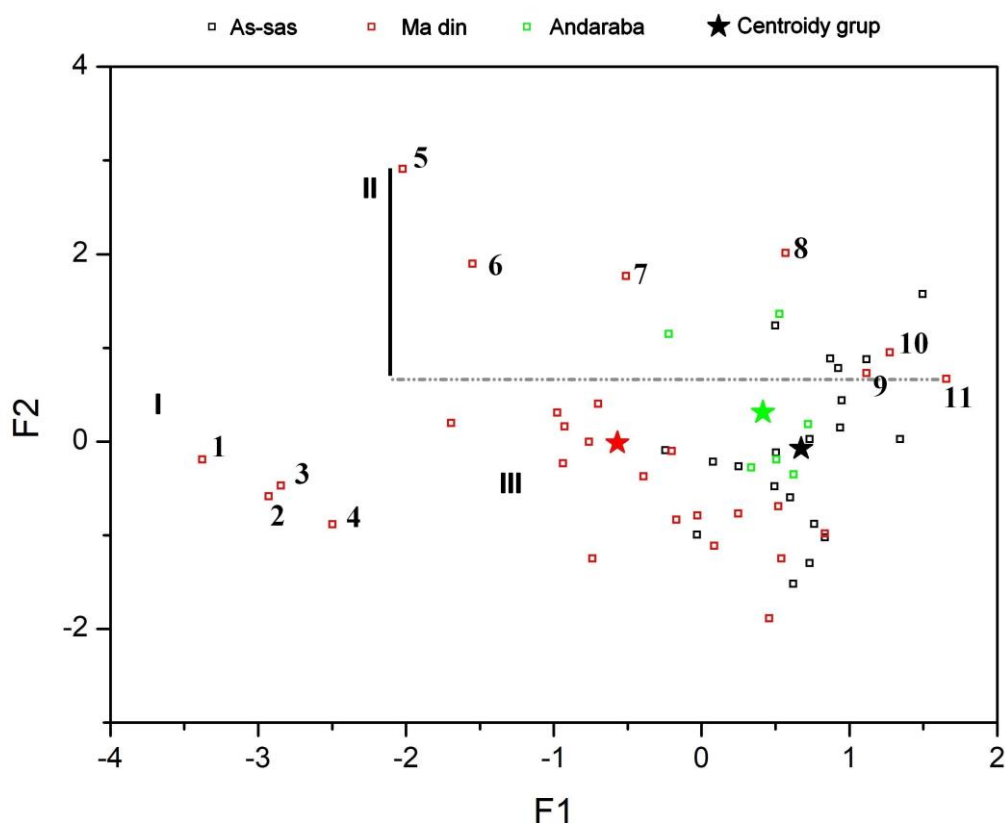
Tabela 7 pokazuje przyporządkowanie LDA poszczególnych odmian w grupach. W tabeli kolejne wiersze odpowiadają przyporządkowaniu a posteriori do grupy w oparciu o obliczone odległości Mahalanobiusa od centroidów grup (gwiazdki na Rys. 34). Analiza uwzględnia wyniki wszystkich n analiz punktowych EDX zawartości Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn i Zn dla archeologicznych typów zadanych jako grupy a priori. Z analizy widać, iż stopień niejednorodności surowca w grupach jest znaczny, w związku z czym klasyfikacja a posteriori jest niezadowolająca (brak przyporządkowania do grupy powyżej 60%).

Tabela 7. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla grup monet muzealnych; n – ilość wyników analiz punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 34.

n/%	Sieciech	OA	Dirhemy	krzyżówki	SAS
Sieciech	67	22	7	8	32
	49%	16%	5%	6%	24%
OA	21	26	15	3	20
	25%	31%	18%	3%	23%
Dirhemy	8	9	26	3	8
	15%	17%	48%	5%	15%
krzyżówki	39	9	14	53	28
	27%	6%	10%	37%	20%
SAS	6	3	1	2	3
	40%	20%	7%	13%	20%

Znaczny stopień przyporządkowania w grupie wykazują dirhemy (48%) oraz, pomimo wspomnianej powyżej anomalii dla jednej monety w grupie (Tab. 3), denary Sieciecha (49%). Monety o proveniencji saskiej, to jest denary OA, wykazują podobieństwo do siebie jedynie w 31% oraz do innych monet saskich – krzyżówek w 23%, podobnie krzyżówki saskie są podobne w 20% do denarów OA. Znaczący udział w kruszcu monet saskich ma także surowiec użyty do produkcji denarów Sieciecha i odwrotnie. Kruszec dirhemów stanowi największy udział w kruszcu monet OA. Polskie monety krzyżowe są bardzo niejednorodne. Krzyżówki te są jedynie w 37% jednorodne w grupie, w 27% podobne kruszczowo do polskich Sieciechów, w 20% do saskich krzyżówek oraz w 10% do monet wschodnich.

Poniżej przedstawiono wyniki analizy LDA dla dirhemów z przyporządkowaniem do mennic, w których zostały wybite: aś - Šaś, Ma'din oraz Andaraba (lokalizacja podana na Rys. 81: Rozdział VI.4.1). W analizie uwzględniono względną zawartość Ag, Cu, Bi, Au, Pb i Hg w stopie.



Rysunek 35. Wyniki LDA dla dirhemów z trzech mennic (6 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Pb i Hg; 3 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

Na Rys. 35 dla dirhemów z mennicy Ma'din wyróżniono 11 mikroobszarów o odmiennym składzie względem całej grupy (nr 1 - 11). Tutaj rozkład LDA pozwala na wyróżnienie w obrębie mennicy Ma'din trzech umownych obszarów zmienności składu: I - wszy zawiera skład dla punktów 1 - 4, II - gi dla punktów 5 - 11, III - ci to reszta punktów. Zakres składu pierwiastkowego odpowiadający tym trzem obszarom zawiera Tab. 8. Grupa II i III obejmuje również część obszaru zmienności składu dirhemów z pozostałych mennic, co widoczne jest w tabeli LDA jako 25% przyporządkowania do mennicy aś - Šaś i Andaraba (Tab. 9). Pomimo tych rozbieżności przyporządkowanie do grupy Ma'din wynosi aż 50% (Tab. 9). Tabela 8 zawiera skład pierwiastkowy

mikroobszarów oraz skład wyróżnionych trzech obszarów zmienności w odniesieniu do obiektów, którym odpowiadają.

Tabela 8. Wyniki EDX dla dirhemów z mennicy Ma'din przedstawione według typologii eksperymentalnej: dla mikro-obszarów z anomalią składu ($\pm 1\sigma < 30\%$) oraz średniej wartości z n - pomiarów EDX dla obszarów zmienności I - III.

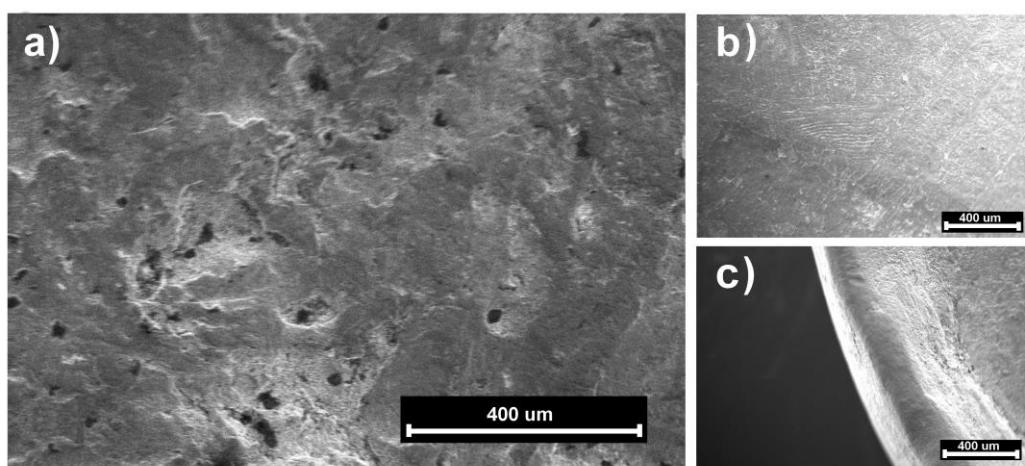
Typologia		Lp	Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn	Moneta/ Nr inw
I obszar zmienności	Mikro-obszary	1	16.9	6.2	20.9	2.8	49.1	3.2	<0.1	0.9	343
		2	82.0	0.9	3.1	<0.1	7.6	6.0	<0.1	0.3	348
		3	89.7	<0.1	<0.1	<0.1	1.9	6.6	1.8	<0.1	348
		4	15.0	4.4	26.2	1.3	52.2	<0.1	<0.1	0.9	343
	Średnia 1-4	I	50.9	2.9	12.5	1.0	27.7	3.9	0.5	0.5	2/5 szt.
II obszar zmienności	Mikro-obszary	5	88.2	0.4	1.5	2.3	<0.1	7.7	<0.1	<0.1	353
		6	87.6	<0.1	2.1	1.8	2.3	5.9	0.4	<0.1	348
		7	73.1	2.4	10.9	0.7	10.4	2.1	<0.1	0.4	343
		8	74.7	2.4	10.2	1.4	10.2	0.6	<0.1	0.5	343
		9	95.1	2.2	<0.1	1.7	<0.1	0.9	<0.1	<0.1	412
		10	91.5	2.1	1.7	1.8	2.1	0.5	<0.1	0.3	412
		11	97.6	0.6	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	412
	Średnia 5-11	II	86.8	1.4	3.8	1.6	3.6	2.5	0.1	0.2	4/5 szt.
III	Średnia	III	86.5	4.8	2.0	0.5	4.1	1.8	0.2	0.1	5/5 szt.

W obrębie trzech grup zmienności, obejmujących łącznie 28 punktów pomiarowych EDX dla 5 przebadanych dirhemów z mennicy Ma'din, w I grupie (punkty 1 - 4) znajdują się 2 monety (4/12 pomiarów EDX), II (punkty 5 - 11) – 4 monety, z czego 2 te same co w I grupie (3/12 pomiarów) a w III – wszystkie 5 badanych monet, w tym jedna w całości, przy czym tutaj grupa zawiera 17/28 wykonanych punktowych pomiarów

EDX. Moneta, która w całości znajduje się w obszarze III pochodzi ze skarbu odnalezionego w Zalesiu, reszta monet jest ze skarbu z Nowej Obry.

Jak wynika z zestawienia w Tab. 8 względem innych obszarów I - wszy wykazuje zdecydowane zubożenie w Ag na poziomie średniej zawartości 50.9 %wg. kosztem znacznego wzbogacenia w Bi (śr. 12.5 %wg.), Pb (śr. 27.7 %wg.) i Hg (śr. 3.9 %wg.). II - gi obszar zmienności skupia mikro-obszary monet zubożone w Cu (od 0.4 do 2.5 %wg.) oraz Sn (do 0.2%wg.). III - ci obszar zawiera mikro-obszary wzbogacone w Cu (do 12.7 %wg.) oraz nieco zubożone w Bi i Hg względem pozostałych.

Niejednorodność składu skutkująca między innymi przyporządkowaniem jednej monety do kilku obszarów zmienności jest efektem złego wymieszania surowca, co pokazano na Rys. 38: a w odniesieniu do gładkiej powierzchni monet krzyżowych. Powierzchnia krzyżówek odznacza się znacznym stopniem zagładzenia (Rys. 36: b) wraz z płynnym uformowaniem otoku (Rys. 36: c). W myśl tego, że surowiec do produkcji dirhemów został słabo wymieszany, dirhem o numerze inwentarzowym 348 posiada mikrowysięki Hg przy obniżonej zawartości Cu podczas gdy moneta o numerze inwentarzowym 343 wykazuje znacznie podwyższoną lokalną zawartością Pb i Bi (Tab. 8).



Rysunek 36. Obrazy SEM – SE powierzchni: a) dirhema, b) fragmentu powierzchni oraz c) otoku krzyżówki z podwiniętymi brzegami.

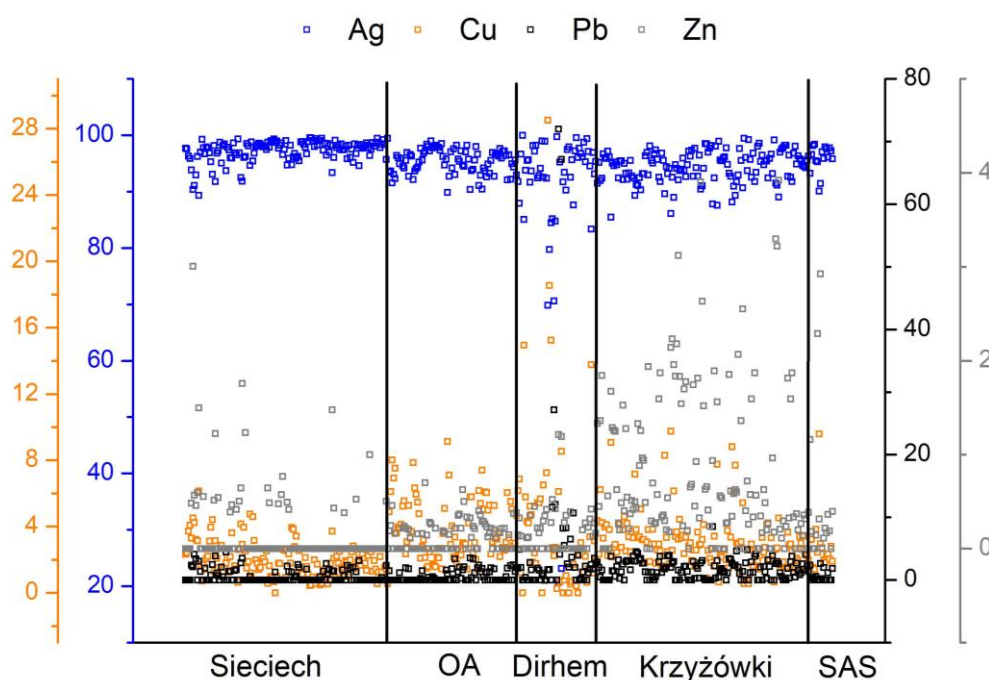
Tabela 9 pokazuje zgodność składu w grupach menniczych monet azjatyckich obliczoną przy pomocy modelu LDA. Uzyskany rozkład LDA zobrazowano graficznie powyżej na Rys. 35.

Tabela 9. Tabela przyporządkowania LDA dirhemów (D) w grupach, n – ilość pomiarów punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 35.

n/%	D. aš - Šaš	D. Ma'din	D. Andaraba
D. aš - Šaš (3 szt)	5	3	12
	25%	15%	60%
D. Ma'din (5 szt)	7	14	7
	25%	50%	25%
D. Andaraba (2 szt)	3	0	3
	50%	0%	50%

W zbiorze dirhemów monety bite w mennicy Ma'din odznaczają się największą niejednorodnością składu w skali mikro (patrz Tab. 4, Rys. 35), co jest efektem złego wymieszania surowca (Rys. 36: a). Niemniej jednak, jak wynika z analizy LDA (Tab. 9), podobnie jak dirhemy z Andaraby, wykazują one znaczną jednorodność surowca w grupie (50%), co jest efektem przyporządkowania a posteriori do grup na podstawie obliczenia odległości Mahalanobiusa od centroidów grup. Najmniejsze podobieństwo w grupie wykazują monety z aš - Šaš, które najbardziej zbliżone są do grupy Andaraba (60%).

Poniżej zestawiono zawartość Ag, Cu, Pb i Zn w stopie na powierzchni monet muzealnych, uwzględniając wszystkie wyniki pomiarów w mikroobszarach.



Rysunek 37. Wyniki EDX (wszystkie n pomiary) przedstawione jako zawartości (%wg. wzgl.) Ag, Cu, Pb i Zn w stopie powierzchniowym monet muzealnych z podziałem na ich odmiany: OA – denary Ottona i Adelajdy, SAS – krzyżówki saskie.

Z zestawienia na Rys. 37 widać, podobnie jak z danych w Tab. 4, że stop dirhemów charakteryzuje znaczny stopień niejednorodności, co wykazano szczegółowo powyżej (patrz Rys. 35 i 36; Tab. 8 i 9). Saskie denary Ottona i Adelajdy odznaczają się unormowanym dodatkiem Cu w przedziale ok. od 2 do 10 %wg., przy czym w całym stopie dodatek Pb i Zn jest w przedziale do 3 %wg. Z wykresu widać, że dla denarów OA ubytek Ag jest skorelowany ze wzrostem zawartości Cu jako głównego dodatku stopowego. W przypadku denarów palatyna Sieciecha i krzyżówek, tak polskich jak i saskich, stop charakteryzuje się większym stopniem niejednorodności składu. Dla denarów Sieciecha cecha ta przejawia się głównie w niejednorodnej zawartości Zn, przy czym Cu jest do ok. 4 - 6%wg. Co jest istotne, zawartość Ag w Sieciechach jest na poziomie stabilnym, odchylenia dla pomiarów początkowych w tej grupie to wyniki opisane powyżej jako anomalia w grupie (Tab. 5 i 6). W przypadku krzyżówek zaobserwowano wzbogacenie w Zn do ok. 4%, Cu do ok. 10%, poziom Pb jest również

podwyższony dla tej grupy. Ze względu na historyczne zróżnicowanie typologiczne (liczność odmian CNP) składy krzyżówki należy analizować ze szczególną uwagą na ich aspekt technologiczny i historyczny. Jest to związane z możliwością występowania w nich rdzeni, co wykazały jednoznacznie opisane poniżej wyniki badań.

Analiza SEM morfologii powierzchni krzyżówek z kolekcji muzealnej w przypadku 11 monet (co stanowi 10% zbadanej serii) wykazała obecność wżerów korozyjnych. Są one widoczne na obrazie (Rys. 39 - 41) jako mikro ubytki na powierzchni. Mikroanaliza rentgenowska wnętrza wżerów wykazała w nich istnienie rdzenia monetarnego wykonanego ze stopu Cu. Tabela 10 przedstawia skład pierwiastkowy rdzeni w poszczególnych odmianach analizowanych monet muzealnych oraz porównawczo – dla monety z kolekcji prywatnej, w której dzięki wykonaniu szlif poprzecznego wykryto rdzeń.

Tabela 10. Wyniki EDX uzyskane dla rdzeni (% wg. względny). Wynik przedstawiony jako średnia z serii n-pomiarów (n>3/obiekt) oraz Δ - zakres zmienności wartości n.

Odmiana		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn
CNP 860	śr. (n=9)	73.1	20.3	1.2	0.5	2.6	0.4	0.6	1.2
	Δ	38.0-90.6	4.7-53.9	<2.6	<1.1	1.6-4.0	<1.3	<2.5	<2.1
CNP 858	śr. (n=10)	54.4	37.8	1.1	0.8	2.0	0.5	0.5	3.0
	Δ	0.2-73.9	16.6-99.8	<3.0	<1.8	<3.7	<2.3	<3.9	<9.4
CNP 813	śr. (n=15)	64.0	29.8	0.8	0.5	2.4	0.6	0.2	1.8
	Δ	<86.4	7.6-99.1	<2.2	<2.0	<4.1	<2.0	<0.7	0.2-4.5
Moneta A/CNP 860	śr. (n=4)	47.4	42.4	<0.1	0.3	1.8	0.4	0.1	7.6
	Δ	31.4-61.9	31.8-56.3	<0.1	<0.8	<2.7	<1.5	<0.2	3.5-12.1
Moneta B/CNP 986	śr. (n=3)	60.7	34.3	1.0	0.7	2.3	0.8	<0.1	0.1
	Δ	56.9-66.9	30.9-38.7	0.3-2.4	<2.0	1.5-3.2	0.4-1.6	<0.1	<0.4

Na podstawie obrazowania SEM w badanej serii krzyżówek muzealnych CNP (wg. Gumowski 1939¹) wytypowano rdzenie następująco:

- dla odmiany CNP 858 – przeanalizowano 20 monet, w tym 4 okazały się rdzeniowe: 20/4 (20%),
- dla odmiany CNP 860 – 8/2 (25%),
- dla odmiany CNP 813 – 10/5 (50%),
- dla odmiany CNP 851-860/848 – 7/0, brak rdzenia,
- dla krzyżówek saskich – 4/0, brak rdzenia.

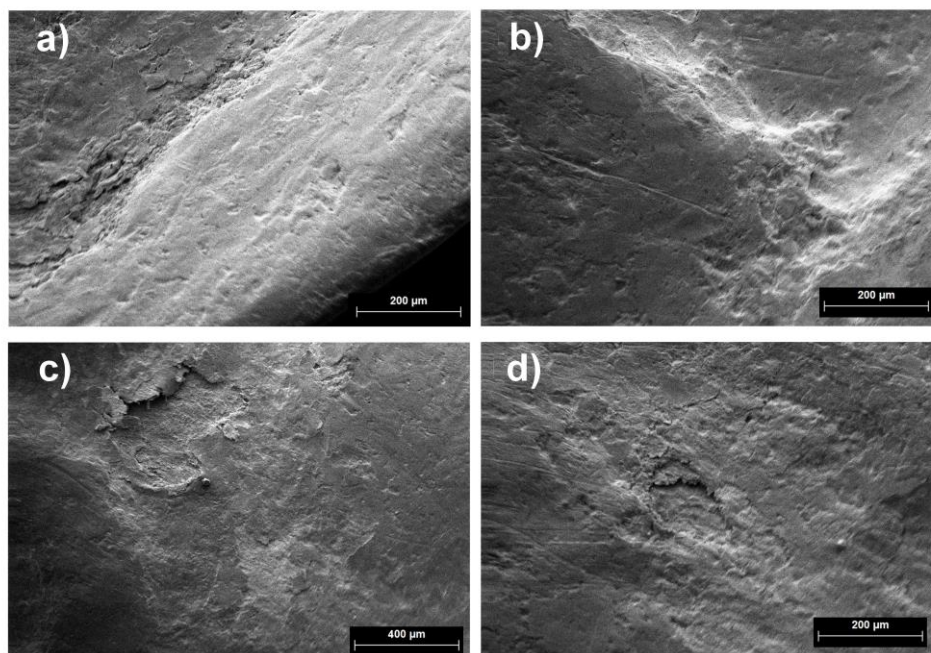
Poniżej zestawiono przykładowe wyniki analiz, wskazujące jednoznacznie na istnienie rdzeni. Jako przykładowe, przedstawiono wyniki uzyskane dla dwóch odmian krzyżówek CNP 813 i 858 (największy udział procentowy monet rdzeniowych w grupie). Odmiany monet przedstawia Rys. 38. Historycznie monety te zaliczane są do młodszych emisji denarów krzyżowych, z końca XI i pierwszych lat XII stulecia, były wybijane na terenie Polski (Kędzierski 1998).



Rysunek 38. Denary krzyżowe ze skarbu odnalezionego w Słuszkowie k. Kalisza: odmiana CNP 813 o nr inw. 9192 (po lewej) i CNP 858 o nr inw. 10582 (po prawej).

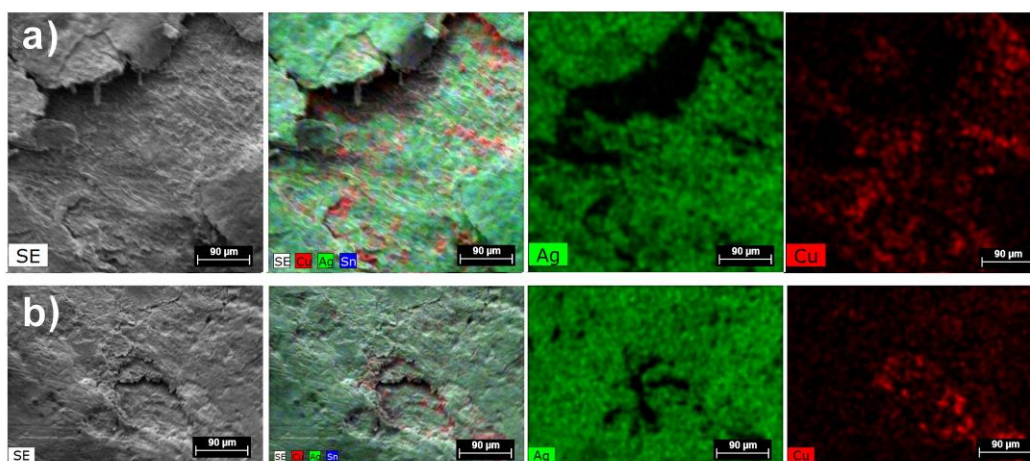
Rysunek 39 przedstawia morfologię powierzchni krzyżówki odmiany CNP 813 (z Rys. 38) z widocznymi wżerami o wymiarach długość/szerokość odpowiednio ok. od (200 do 400)/400 µm (Rys. 39: c) oraz ok. 100/100 µm (Rys. 39: d).

¹ Najszerszą typologię denarów krzyżowych, tzw. krzyżówek opracował Marian Gumowski w Korpus Nommorum Poloniae (CNP) wydaną w Krakowie w roku 1939. W typologii wyróżnił on na podstawie różnicowania stempla awersu, osiem typów monet. Są to typy: I – ze świątynią na awersie, II – z kaplicą, IV – stempel przedstawia alfę i omegę albo literę S, V – z krzyżem perełkowym, VI – z krzyżem prostym, VII – z pastorałem, VIII – z głową, ręką lub pastorałem i chorągwią. Denary nie zakwalifikowane do w/w typów zaliczył do typu przejściowego – III.



Rysunek 39. Denar krzyżowy odmiany CNP 813, nr inw. 9192, lokalizacja skarbu - Słuszków k. Kalisza (Rys. 38). Obrazy SEM-SE powierzchni monety. Widoczna morfologia: a) fragment otoku, b) powierzchnia monety, c) większy powierzchniowy ubytek wżerowy oraz d) mniejszy powierzchniowy ubytek wżerowy.

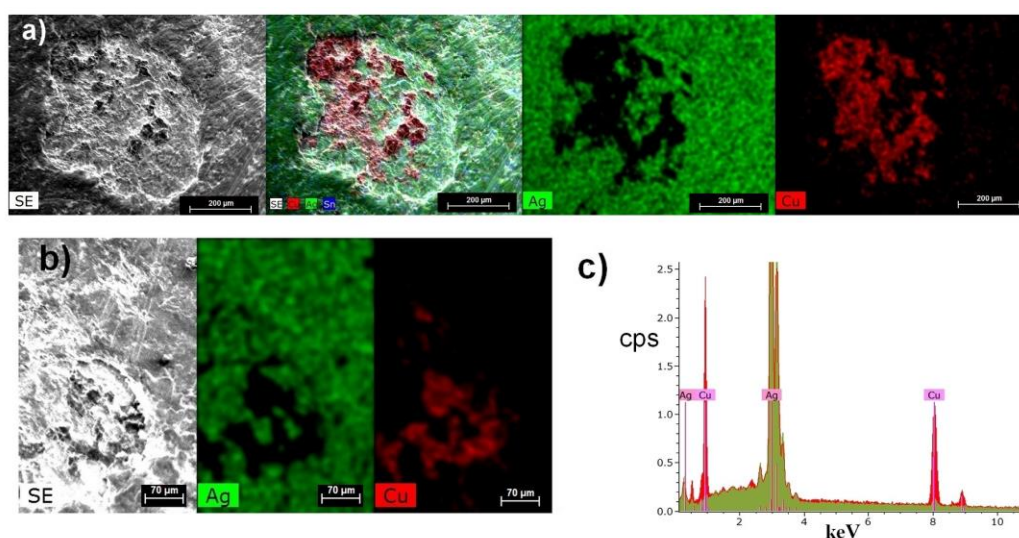
Rysunek 40 przedstawia w monecie odmiany CNP 813 powierzchniowy rozkład Ag oraz Cu w mikroobszarach z ubytkami (Rys. 39: c, d) będącymi efektem powierzchniowej korozji wżerowej.



Rysunek 40. Wyniki rozmieszczenia na powierzchni Ag i Cu (mapy SEM – EDX) otrzymane dla wżerów na powierzchni krzyżówki CNP 813, nr inw. 9192, lokalizacja skarbu - Słuszków k. Kalisza (Rys. 38). Oznaczenia podobnie jak na Rys. 41: c) większy powierzchniowy ubytek wżerowy oraz d) mniejszy ubytek wżerowy.

W monecie o numerze inwentarza 9192 zawartość pierwiastków (w %wg $\pm 1\sigma$) na powierzchni większego wżeru (Rys. 38 i 39: c) wynosi: Ag -81.8 ± 2.3 i Cu -13.1 ± 0.4 . Odmienne wartości uzyskano dla obszaru poza wżerem. Wynoszą one: Ag: 92.5 ± 4.1 i Cu: 1.9 ± 0.7 . W przypadku tego obiektu odnotowano również niewielki wzrost zawartości Zn w obszarze ubytków. Jego zawartość we wżerze jest na poziomie 0.6 ± 0.1 %wg, natomiast na powierzchni wynosi 0.3 ± 0.1 %wg.

Rysunek 41 przedstawia rozkład Ag i Cu oraz morfologię powierzchni monety odmiany CNP 858 (nr inw. 10582 ze skarbu Słuszków: Rys. 38). Obszar mikroanalizy obejmuje powierzchnię dwóch wżerów w krzyżówce.



Rysunek 41. Wyniki rozmieszczenia na powierzchni Ag i Cu (mapy SEM – EDX) w mikroobszarach korozji wżerowej dla krzyżówki odmiany CNP 858, nr inw. 10582, lokalizacja skarbu - Słuszków k. Kalisza (Rys. 38): a) większy powierzchniowy ubytek wżerowy; b) mniejszy ubytek wżerowy; c) widma EDX zarejestrowane w środku wżeru (czerwone) oraz dla powierzchni monety (zielone).

Na powyższym obrazie wżery mają rozmiary długość/szerokość (w µm) ok. 200-400/500 i 150/200 o charakterze rozproszonym. Zawartość Ag, Cu i Zn dla rdzenia wynosi (%wg $\pm 1\sigma$): Ag: 61.4 ± 1.7 ; Cu: 33.1 ± 0.9 oraz Zn: 1.3 ± 0.1 natomiast dla powierzchni Ag: 94.6 ± 1.9 ; Cu: 2.9 ± 0.7 oraz Zn: 0.3 ± 0.1 . Podobnie jak w przypadku powyżej opisanej monety odmiany CNP 813, dla monety odmiany CNP 858 zaobserwowano podwyższoną zawartość Cu oraz nieznacznie podwyższoną zawartość Zn w rdzeniu.

W tym przypadku, w odniesieniu do monety CNP 813, Zn jest ok. 1% wg. - więcej w rdzeniu niż na powierzchni. Dla monety CNP 813 różnica ta wynosiła ok. 0.3%wg.

Podwyższona zawartość Cu czy Zn jako potencjalnych składników stopu rdzenia w krzyżówkach jest potwierdzona wynikami analiz materiału pozamuzealnego – monet wzorcowych A i B. Jak wynika z efektów badań niszczących, odmienny w stosunku do kolekcji monet muzealnych powierzchniowy skład Monety A (patrz Tab. 4) wzbogacony w Pb i Zn, może mieć związek z technologią wykonania tej monety. Moneta A jest bowiem krzyżówką rdzeniową natomiast B nie posiada rdzenia. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki analiz oby monet.

Moneta A to typ VI (z krzyżem na awersie) odmiany CNP 858 (wg. Gumowskiego), datowana na lata 1085 – 1095 i emitowana na terenie Polski. Rysunek 42 przedstawia zdjęcie monety. Na powierzchni tej monety widoczny jest, nawet nieuzbrojonym okiem, rozległy wżer korozyjny. Tego typu wżery powierzchniowe, ale znacznie mniejszych rozmiarów (Pysiak 1995) w denarach krzyżowych odmian CNP 860, 858 i 813 opisano powyżej.



Rysunek 42. Moneta rdzeniowa. Testowa Moneta A. Denar krzyżowy typ VI odmiana CNP 858, pochodzenie polskie. W centralnej części monety po prawej stronie widać obszar z odsłoniętym rdzeniem.

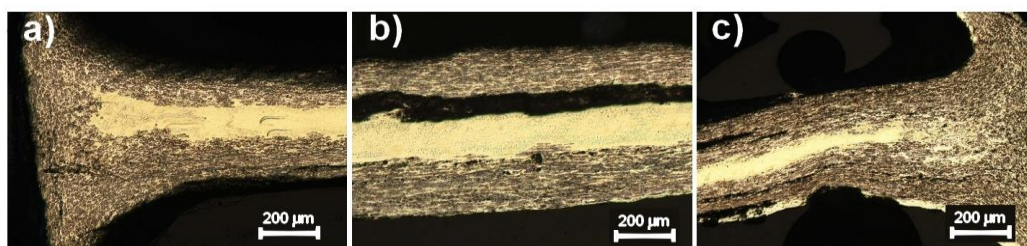
Moneta B (Rys. 43), to typ VII (z pastorałem na awersie) odmiany zbliżonej do CNP 986 ale z podobnym rewersem jak odmiana CNP 860. Datowana jest na lata 1090 - 1100. Tego typu monety emitowane były w Saksonii lub w Polsce, być może w Gnieźnie. Moneta pozbawiona jest ubytków powierzchniowych w formie wżerów, dodatkowo

morfologia stempla jest bardzo zatarta, stąd od razu nasuwa się wniosek o jej zróżnicowaniu technologicznym w odniesieniu do Monety A.

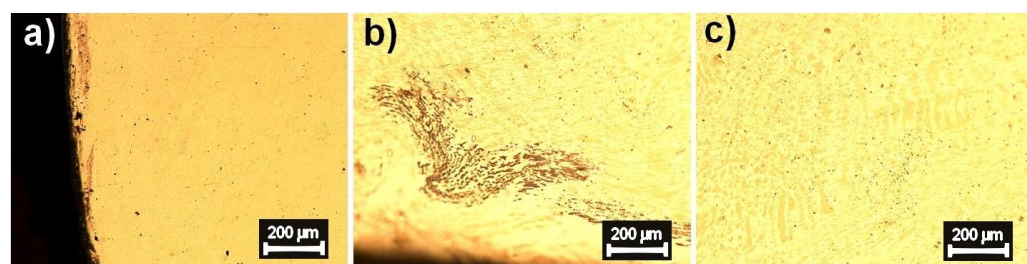


Rysunek 43. Moneta bez rdzenia. Testowa Moneta B. Denar krzyżowy typ VII odmiany CNP 986 podobny do CNP860, pochodzenia saskiego albo polskiego.

Pierwszym krokiem w analizie monet było wykonanie, przy użyciu mikroskopu optycznego, zdjęć przekroju monet. Zdjęcia mikroskopowe przekrojów poprzecznych monet testowych przedstawione zostały na Rys. 44 i 45.



Rysunek 44. Rdzeniowa Moneta A. Zdjęcia mikroskopowe szlif poprzecznego obiektu: a), b). fragment otoku z podwiniętymi brzegami; b) środek monety.



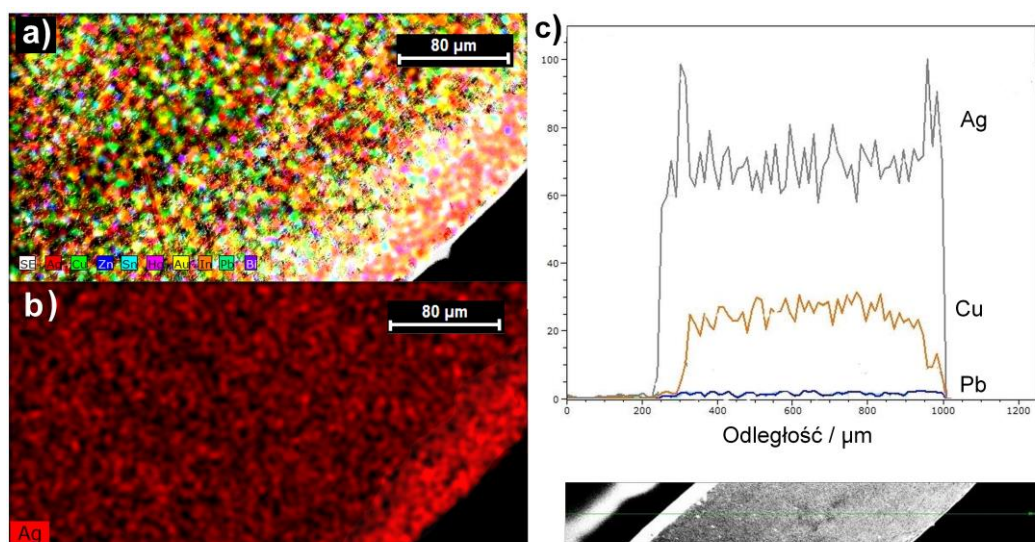
Rysunek 45. Bezrdzeniowa Moneta B. Zdjęcia mikroskopowe szlif poprzecznego obiektu: a) obszar przy powierzchni; b) i c) wnętrze monety.

Na obrazach powyżej zauważalne jest zróżnicowanie materiałowe obu monet będące wynikiem użycia odmiennej techniki ich bicia, a co jest tutaj istotne – uwidoczniła jest obecność rdzenia w Monecie A (Rys. 45). Moneta B wykazuje stopowy układ dendrytyczny Ag - Cu z lokalnymi wysiękami fazy Cu (Rys. 46: b, c).

W Monecie A (Rys. 44) widoczny jest układ fazowy, rdzeń o grubości rzędu 200 μm i zewnętrzne warstwy (wykonane ze stopu srebra, tzw. „okładziny srebrne”) o grubości około 300 μm tworzące na końcach monety, tam gdzie występują podwinięte brzegi, jednolitą stopowo formę bez rozwarstwień. Dodatkowo zauważalna jest dyfuzja składnika (w tym niskotopliwego Zn) w głąb „okładziny” srebrnej w całej jej objętości, co jest wykazane w omówionych poniżej wynikach analiz składu. Pomiędzy rdzeniem a okładzinami srebrnymi występuje pusta przestrzeń (czarny obszar na Rys. 44) wskazująca na sklepywanie blaszek srebrnych (tzw. plater) tworzących okładziny dla centralnej części - rdzenia. Ponieważ na brzegach monet brak jest śladów rozwarstwienia należy sądzić, że okładziny zostały stopione i formowane, tworząc w tym miejscu podwinięte brzegi.

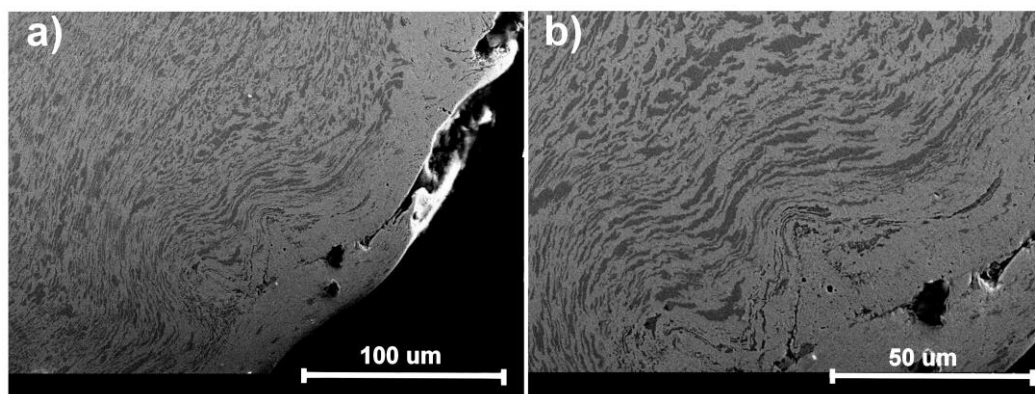
Dalsze badania monet testowych wykazały, iż obie są wzbogacone w Ag na powierzchni, co jest znane w literaturze jako zjawisko *silver enrichment* (m.in. Beck et al. 2004) i zostało opisane w Rozdziale III.

Rysunek 46 przedstawia wyniki SEM – EDX uzyskane dla szlifów bezrdzeniowej Monety B przedstawionej na Rys. 43. Widoczne jest tu powierzchniowe wzbogacenie w Ag do głębokości ok. 80 μm . Taki sam układ pokazują obrazy SEM – SE przedstawione na Rys. 47.

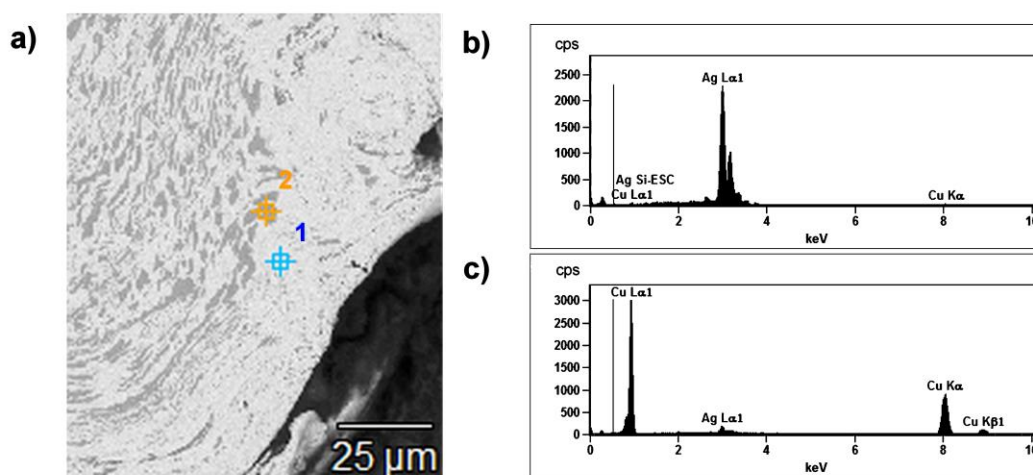


Rysunek 46. Przekrój bezrdzeniowej Monety B. Wyniki SEM – EDX: (a) rozmieszczenie powierzchniowe Ag (Mapa SEM - EDX) w odniesieniu do innych pierwiastków; b) rozmieszczenie powierzchniowe (mapa SEM - EDX) Ag; c) intensywność sygnału EDX od Ag, Cu i Pb wzdłuż przekroju.

Rysunek 47 przedstawia obrazowanie SEM - SE wykonane dla przekroju Monety B (bez rdzenia). Zdjęcie obejmuje mikroobszar przy powierzchni wzbogacony w Ag, pokazany na Rys. 46. Wyniki analizy zawartości wybranych składników fazy binarnej stopu w obszarze mikrowzbogacenia obrazuje Rys. 48.



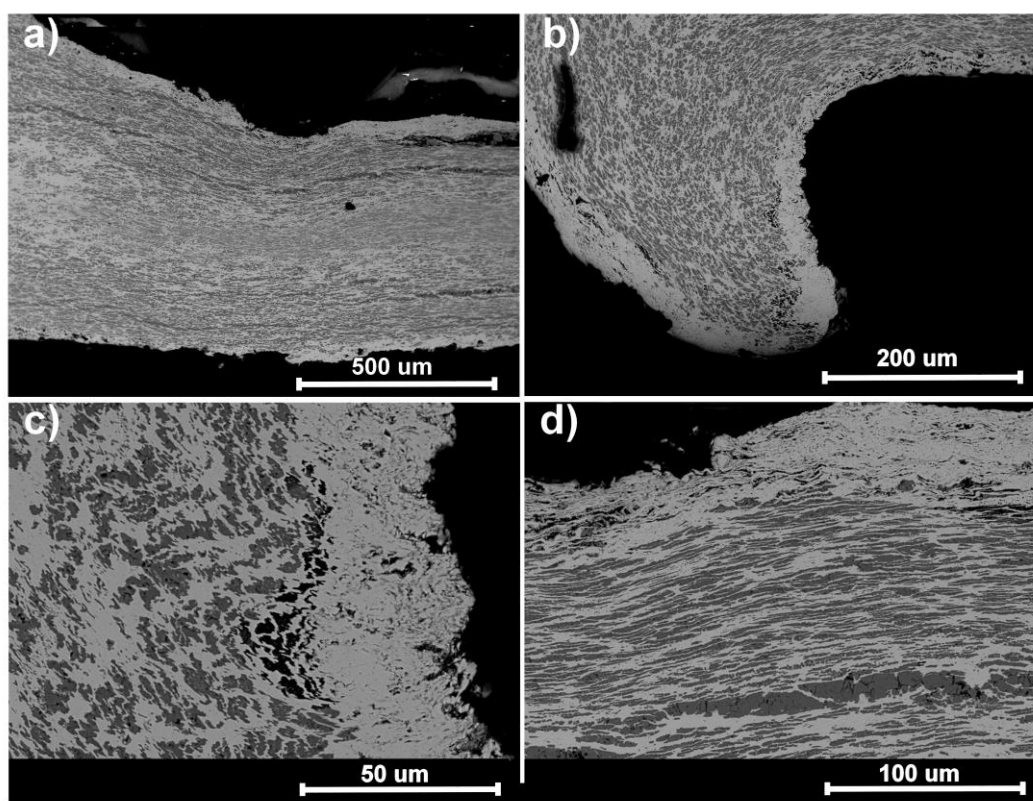
Rysunek 47. Bezrdzeniowa Moneta B. Obrazy SEM - SE przekroju pokazujące fragment struktury przy powierzchni monety.



Rysunek 48. Bezrdzeniowa Moneta B. a) mikroobszary próbkowania EDX - punkt 1 i 2; b) widmo EDX uzyskane z punktu 1; c) widmo EDX uzyskane z punktu 2.

Na Rysunku 48 punkt 1 odpowiada warstwie powierzchniowego wzbogacenia w Ag (o grubości ok. 30 μm), punkt 2 to mikroobszar przypowierzchniowego wytrącenia międzyfazowego Cu w warstwie wzbogacenia. Zauważalne jest, że zawartość Ag i Cu w obszarze wzbogaconym, do głębokości ok. 25 μm, pozbawionym znacznej wielkości wtrąceń Cu, wynosi (w %wg. $\pm 1\sigma$): Ag - 96.7 ± 1.2 oraz Cu - 3.3 ± 0.4 . W mikroobszarach przypowierzchniowych, na głębokości powyżej 25 μm widoczny jest dokładnie układ binarny i wytrącenia Cu w fazie krystalizacji Ag - Cu. Dla obszarów tych wytrąceń zawartość (w %wg. $\pm 1\sigma$) Cu wynosi 93.1 ± 1.3 a Ag - 6.9 ± 0.5 .

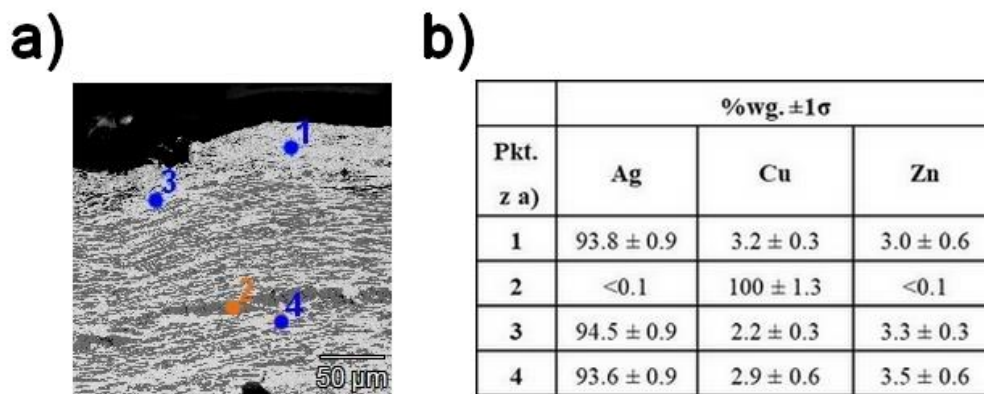
Rysunek 49 przedstawia zdjęcia SEM monety rdzeniowej oznaczonej jako Moneta A.



Rysunek 49. Rdzeniowa Moneta A. Obrazy SEM – BSE fragmentów przekroju obiektu z widocznym kontrastem materiałowym; a) cały przekrój w środkowej części monety; b) fragment otoku przy powierzchni; c) i d) struktura przy powierzchni.

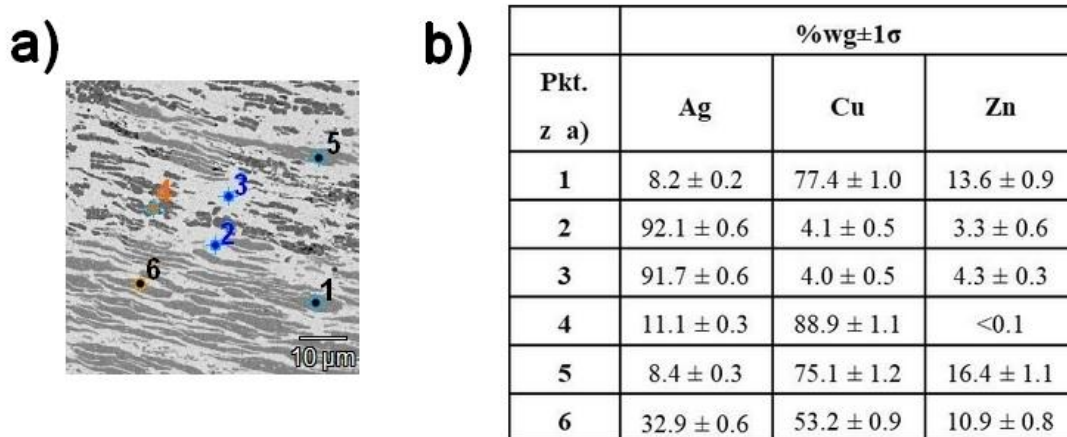
Na wszystkich obrazach BSE (Rys. 49) widoczna jest na powierzchni monety warstwa wzbogacona w Ag. Ma ona grubość około 100 μm (podobnie jak na Rys. 46 dla Monety B). Na Rys. 49: a zauważalny jest, wspomniany już wyżej przy okazji analizy zdjęć mikroskopowych (Rys. 44), układ warstw technologicznych typu okładzina srebrna i rdzeń.

Ponadto dzięki kontrastowi materiałowemu odnotowano wiele - pierwiastkowy skład stopu z wtrąceniami międzykrystalicznymi, co widoczne było również na obrazie optycznym (patrz Rys. 44). Szczegółowe wyniki analizy EDX przedstawia Tab. 10 natomiast poniżej, w na Rys. 50 i 51 przedstawiono względne zawartości Ag, Cu i Zn. Z analiz wynika, że rdzenie wykazują skład na bazie Cu (Rys. 50 i 51), w tym możliwy jest mosiądz (tak jak w przypadku Monety A, Rys. 51).



Rysunek 50. Moneta rdzeniowa A. a) Obraz SEM - BSE obszaru przypowierzchniowego z oznaczonymi punktami (1 - 4) mikroanalizy EDX, obszar z Rys. 48; b) Wyniki EDX w punktach 1 - 4 (%wg. wzgl. $\pm 1\sigma$).

W przypadku Rys. 50 analiza EDX obejmuje mikroobszar powierzchniowy wykazujący wzbogacenie w Ag (do ok. 94 %wg., Rys. 50: pkt 1, 3, 4) z widocznymi wtrąceniami Cu (Rys. 50: pkt. 2) warstwie okładziny srebrnej. Zawartość Zn jest na poziomie 3.5 %wg. w mikroobszarach wzbogaconego stopu Ag. Dodatek Cu w punktach odpowiadających wzbogaceniu (1, 3 i 4) jest na poziomie intencjonalnego domieszkowania czyli nieznacznie >2.6 %wg. (Askhenazi et al. 2017).



Rysunek 51. Moneta rdzeniowa A. a) Obraz SEM - BSE fragmentu rdzenia z oznaczonymi punktami (1 - 6) mikroanalizy EDX; b) Wyniki EDX w punktach 1 - 6 (%wg. wzgl. $\pm 1\sigma$).

Obszar analizowany na Rys. 51 odpowiada warstwie rdzenia charakteryzującej się wtrąceniami międzyfazowymi miedzi Cu (ciemno szary na obrazie SEM - BSE: Rys. 51: a) o składzie do ok. 89%wg. (pkt 1, 4 - 6) i cynku Zn (jasny szary na obrazie SEM - BSE: Rys. 51: a) do ok 16%wg. (pkt 1, 5 i 6) w stopie Ag/Cu/Zn.

Tabela 11 przedstawia zbiorcze zestawienie składu pierwiastkowego monet testowych, odpowiednio dla powierzchni (Tab. 4) i przekroju (Tab. 10).

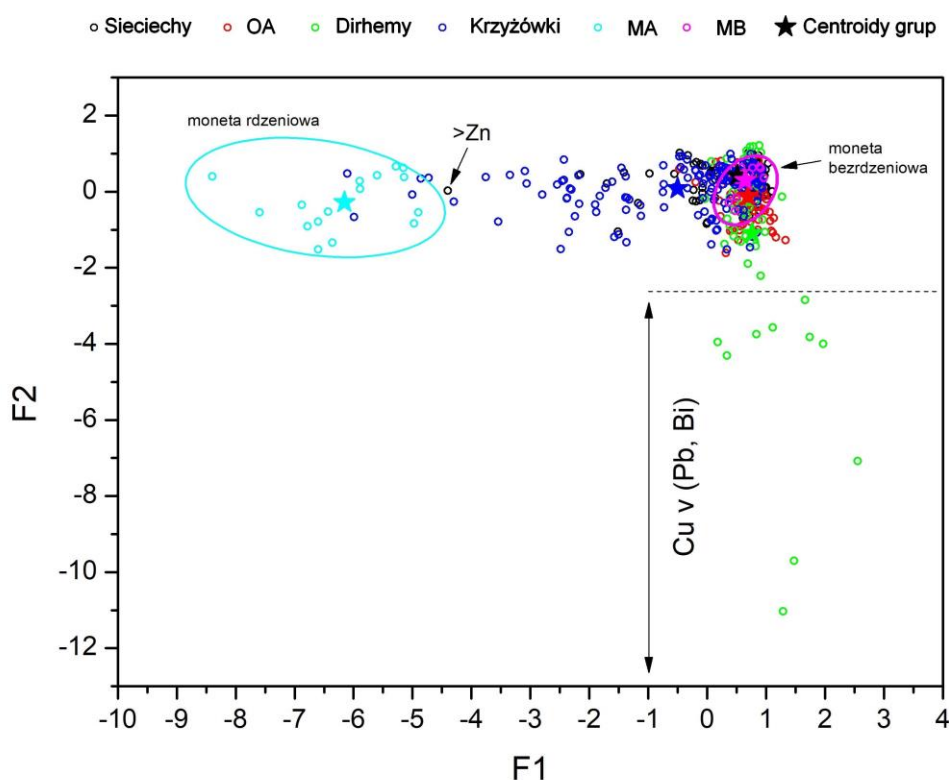
Tabela 11. Zakres zmienności składu pierwiastkowego oznaczony metodą EDX dla monet testowych na powierzchni i przekroju; wartości średnie (%wg. wzgl.) z n - pomiarów punktowych. Dla przejrzystości wnioskowania dane powtórzone zostały z Tab. 4 i 10.

Monety testowe		(śr.wg%)							
		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn
Moneta A (z rdzeniem)	powierzchnia	87.3	3.0	1.6	0.9	2.4	0.9	0.1	3.8
	przekrój	47.4	42.4	<0.1	0.3	1.8	0.4	0.1	7.6
Moneta B (bez rdzenia)	powierzchnia	94.1	2.1	0.6	0.8	1.2	1.0	<0.1	0.1
	przekrój	60.7	34.3	1.0	0.7	2.3	0.8	<0.1	0.1

Z Tab. 11 wynika, że powierzchnia monety rdzeniowej jest wzbogacona w Zn, Pb i Bi oraz nieznacznie w Cu w stosunku do monety bezrdzeniowej. Przekrój monety A natomiast zawiera więcej Cu i Zn. Przekrój monety bezrdzeniowej w stosunku do jej powierzchni wykazuje na znacznie wzbogacenie w Cu (do śr. 34.3 %wg.). Takie wzbogacenie w Cu stopu Ag można uznać za skład zbliżony do wyjściowej surówki menniczej natomiast skład powierzchni jest efektem powierzchniowego wzbogacenia srebrowego (co pokazano na Rys. 46) następującego w efekcie procesów technologicznych (m.in. obróbka na ciepło, intencjonalne wzbogacanie powierzchni w Ag za pomocą roztworów kwasu octowego czy winnego), degradacyjnych oraz konserwatorskich.

Monety testowe, z uwagi na to, iż na podstawie wyników badań inwazyjnych, wiadomo, że Moneta A posiada rdzeń a B nie, uznano jako potencjalne wzorce do typowania monet rdzeniowych w kolekcji monet muzealnych. Założono możliwość rozróżnienia monet rdzeniowych w oparciu o różnice w powierzchniowym składzie pierwiastkowym. Zakładając istnienie rdzenia i proces dyfuzji jego składników, to jest Cu i Zn, do powierzchni podjęto próbę typowania monet rdzeniowych w zbiorze krzyżówek muzealnych. Oczywiście należy tutaj wziąć poprawkę na to, że Cu i Zn w powierzchniowym stopie mogą pochodzić, nie tylko z rdzenia, ale mogą być efektem intencjonalnego dodatku stopowego (tutaj Cu) lub być składnikiem rudy – Zn ze złóż sfalerytowych.

Rysunek 52 i Tabela 12 przedstawia wyniki analizy LDA uwzględniającej zawartość względną Ag, Cu, Bi, Pb i Zn w stopie powierzchniowym obiektów muzealnych i wzorcowych.



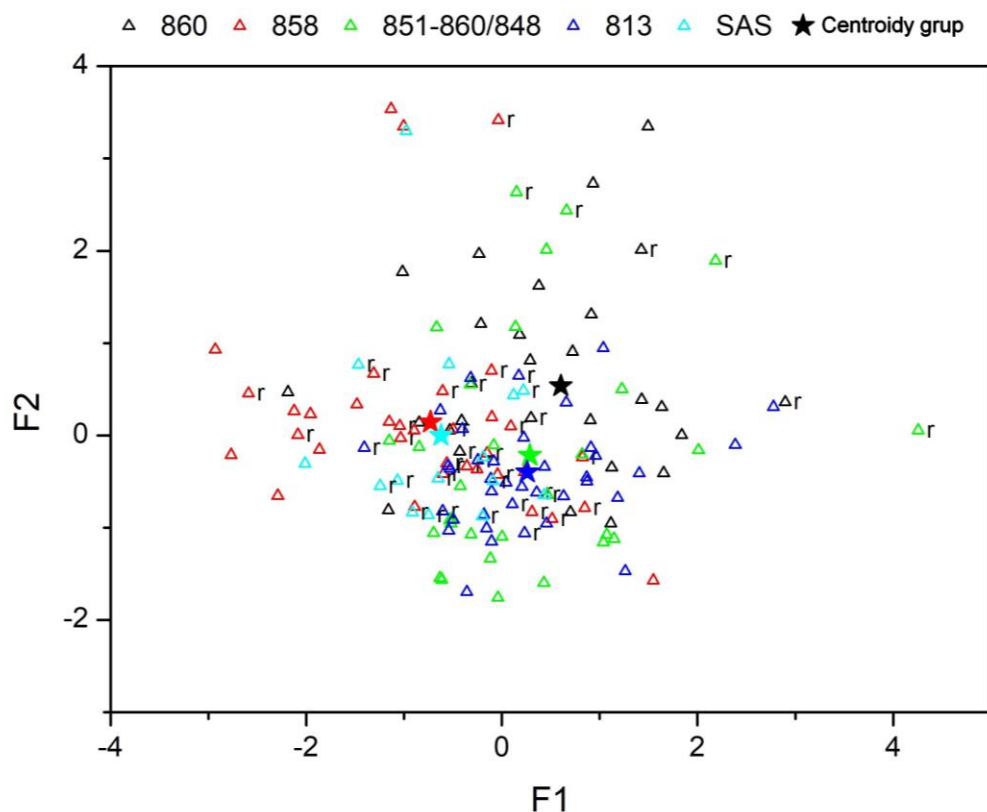
Rysunek 52. Wyniki LDA dla serii monet muzealnych oraz monet testowych (5 parametrów: Ag, Cu, Bi, Pb i Zn; grup 6); F1, F2 – funkcje dyskryminacyjne; OA – denary Ottona i Adelajdy, MA – rdzeniowa moneta testowa; MB – bezrdzeniowa moneta testowa.

Tabela 12. Tabela przyporządkowania LDA monet muzealnych oraz z kolekcji prywatnej; n – ilość pomiarów punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 52.

n/%	Sieciech	OA	Dirhem	Krzyżówki	MA	MB
Sieciech	51	16	6	14	1	48
	38%	12%	4%	10%	1%	35%
OA	18	47	5	1	0	14
	21%	56%	6%	1%	0%	16%
Dirhem	12	14	14	3	0	11
	22%	26%	26%	6%	0%	20%
Krzyżówki	50	23	7	49	9	20
	32%	14%	4%	31%	6%	13%
MA	0	0	0	0	16	0
	0%	0%	0%	0%	100%	0%
MB	7	0	1	1	0	3
	58%	0%	8%	8%	0%	26%

Z zestawienia graficznego na Rys.52 widać, że najbardziej zbliżone stopowo do rdzeniowej monety testowej (MA) są krzyżówki (z Tab. 12: 6%) co jest spójne z faktem odnotowania w nich rdzeni. Poza tym kilka punktów pomiarowych odpowiadających denarom Sieciecha wykazuje wzbogacenie w Zn (z Tab. 12: 1%). Skład pierwiastkowy stopu powierzchniowego wzorcowej monety bezrdzeniowej (MB) mieści się w obszarze zagęszczenia punktów pomiarowych uzyskanych dla wszystkich typów monet, przy czym jej skład najbardziej zbliżony jest do denarów Sieciecha, z Tab. 12: 58%, co w kontekście możliwości występowania rdzenia w monetach Sieciechach (patrz niżej) wydaje się być mylące. Niemniej akurat badane monety tej grupy mogą być pozbawione hipotetycznego rdzenia lub ich powierzchnia jest znacznie zubożona w ewentualne składniki rdzenia.

Rysunek 53 i Tabela 13 przedstawia wyniki analizy LDA uwzględniające zawartość względną Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn i Zn. Na wykresie LDA oznaczono dodatkowo dane pomiarowe EDX (jako r) uzyskane dla punktów na powierzchni monet, w których przy pomocy obrazowania SEM, odnotowano wżery korozyjne z widocznym rdzeniem monety.



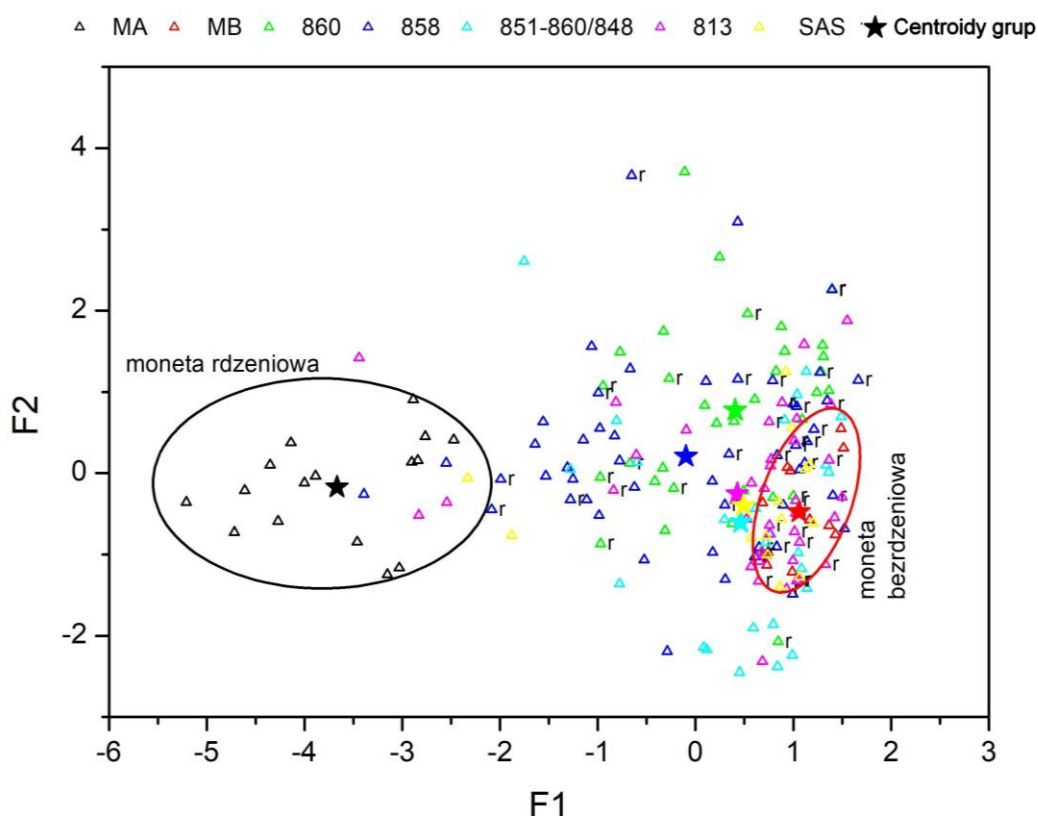
Rysunek 53. Wyniki LDA dla serii denarów krzyżowych; r – oznaczono punkty pomiarowe na powierzchni monet muzealnych, w których wykryto rdzeń (parametry: Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn i Zn, grup 5); F1, F2 – funkcje dyskryminacyjne.

Tabela 13. Tabela przyporządkowania LDA denarów krzyżowych; n – ilość pomiarów punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 53.

	n/%	CNP 860	CNP858	CNP 851-860/848	CNP 813	odmiany saskie
Odmiany polskie	CNP 860	9	6	5	7	5
		28%	19%	16%	22%	15%
	CNP858	3	12	6	10	9
		8%	30%	15%	25%	22%
	CNP 851-860/848	6	3	7	9	5
		20%	10%	23%	30%	17%
	CNP 813	4	9	5	14	9
		10%	22%	12%	34%	22%
odmiany saskie		3	2	3	2	5
		20%	13%	20%	13%	34%

Wyniki LDA dla krzyżówek pokazują słabe rozdzielanie a posteriori poszczególnych odmian. Dopasowanie do grup jest następujące, w kolejności malejącej: CNP813 (34%), odmiany saskie (34%), CNP858 (30%), CNP860 (28%) oraz CNP858-860/848 (23%). Odmiany saskie krzyżówek nie różnią się znacząco od polskich odmian, przy czym najbardziej podobna do saskich jest odmiana CNP858 (22%). Nie jest możliwe wydzielenie osobnych grup posiadających rdzenie, co jest tutaj uzasadnione tym, iż podczas analizy SEM możliwe było pominięcie wżerów korozyjnych lub po prostu ich brak. Z analizy graficznej LDA przedstawionej na Rys. 53 rozrzut punktów pomiarowych EDX (r) odpowiadających monetom rdzeniowym jest na tyle chaotyczny, że równie prawdopodobne jest wystąpienie rdzeni we wszystkich badanych obiektach.

Kolejnym krokiem w próbie wydzielenia monet rdzeniowych w zbiorze muzealnym na podstawie wyników analizy pierwiastkowego składu powierzchniowego było porównanie denarów krzyżowych z monetami testowymi. Rysunek 54 i Tabela 14 przedstawia wyniki analizy LDA dla krzyżówek w odniesieniu do monet testowych A i B. W analizie statystycznej uwzględniono zawartość względną Ag, Cu, Bi, Zn i Pb. W analizie graficznej, podobnie jak na Rys. 54, wyróżniono monety, dla których na powierzchni wykryto obecność wżerów korozyjnych (punkty pomiarowe oznaczone jako r).



Rysunek 54. Wyniki LDA dla serii denarów krzyżowych w odniesieniu do monet wzorcowych: rdzeniowej - A (MA) oraz bezrdzeniowej - B (MB); r – oznaczono punkty pomiarowe na powierzchni monet muzealnych, w których wykryto rdzeń (parametry: Ag, Cu, Bi, Zn i Pb, grup 7); F1, F2 – funkcje dyskryminacyjne.

Z analizy graficznej na Rys. 54 widać, że punkty pomiarowe dla monet, w których wykryto rdzenie w ubytkach korozyjnych, znajdują się poza obszarem grupowania wyników rdzeniowej monety testowej (MA). W związku z tym moneta wydaje się być niewłaściwym materiałem odniesienia do typowania monet rdzeniowych na podstawie wyników analizy powierzchniowej stopu. Trzeba tu jednak pamiętać, że moneta ta charakteryzuje się znacznym wzbogaceniem w Zn w całej analizowanej objętości (patrz Rys. 52, Tab. 4 i 10) względem reszty monet, co determinuje jej 100% przyporządkowanie w grupie (Tab. 12 i 13). Do analizy porównawczej Moneta A została wybrana wyłącznie z braku innego rdzeniowego materiały odniesienia. Być może inne monety rdzeniowe nie posiadają aż tak znacznych domieszek Zn.

Niemniej najbardziej podobne do Monety A są odmiany CNP813 oraz CNP858 i odmiany saskie (<8%) (Tab. 13), przy czym w zbiorze CNP813 na podstawie analizy

SEM powierzchni wytypowano aż 50% monet rdzeniowych, dla zbioru CNP858 – 25%. Grupa monet CNP860, w którym aż 25% na pewno posiada rdzenia jest przesunięta w stronę danych otrzymanych dla monety testowej bez rdzenia, w odmianach saskich nie odnotowano wżerów, a ich podobieństwo do testowej monety rdzeniowej (7%) jest porównywalne z odmianami potencjalnie rdzeniowymi CNP813 i 858. Z drugiej strony zbiór saski aż w 21% jest podobny do zbioru odmian CNP851 - 868/848, gdzie nie odnotowano rdzeni.

Tabela 14. Tabela przyporządkowania LDA denarów krzyżowych i monet wzorcowych; n – ilość pomiarów punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 54.

n/%	MA	MB	CNP 860	CNP858	CNP 851-860/848	CNP 813	odmiany saskie
MA	16	0	0	0	0	0	0
	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
MB	0	3	0	0	2	2	5
	0%	25.%	0%	0%	17%	16%	42%
CNP 860	0	3	19	8	0	3	4
	0%	8%	51%	22%	0%	8%	11%
CNP858	4	5	12	16	5	4	11
	7%	9%	21%	28%	9%	7%	19%
CNP 851-860/848	0	4	4	3	7	2	6
	0%	15%	15%	11%	28%	8%	23%
CNP 813	3	8	5	7	7	2	9
	7%	20%	12%	17%	17%	5%	22%
odmiany saskie	1	3	1	1	3	0	5
	7%	21%	7%	7%	21%	0%	37%

Bezrdzeniowa moneta wzorcowa B wykazuje 25% dopasowanie w grupie, przy czym podobieństwo do niej wykazują odmiany saskie (21%), CNP813 (20%), CNP 851-860/848 (15%) oraz $\leq 9\%$ CNP858 i CNP860.

Podsumowując – w przypadku denarów krzyżowych mamy do czynienia ze znacznym stopniem niejednorodności składu powierzchniowego w analizowanych odmianach. Uniemożliwia to przyporządkowanie istnienia rdzeni jako charakterystyki danej odmiany. W efekcie być może występowanie rdzeni nie jest efektem procesu technologicznego

typowego dla danej odmiany, jednak jest efektem funkcjonowania mennic fałszerskich w całym okresie eksploatacji pieniądza.

Przedstawione powyżej wyniki analiz SEM - EDX zestawiane w odniesieniu do możliwości istnienia rdzenia w monetach należy skonfrontować z danymi zamieszczonymi w pracy Kędzierskiego (1998). Publikacja przedstawia wyniki analiz składu pierwiastkowego krzyżówek odmian CNP 813, 868 oraz 867 i 848, dodatkowo monet palatyna Sieciecha. W badaniach tych wykonano pomiary EDX w kraterze na powierzchni monet, uzyskanym po ablacji laserowej. Niestety nie wiadomo jaką głębokość miał krater. Tabela 15 przedstawia uzyskane wyniki w odniesieniu do danych uzyskanych dla monet testowych A i B.

Tabela 15. Wyniki analizy EDX (%wg. wzgl.) w „kraterze” dla monet odmiany CNP 813 (3 szt.) i 858 (7 szt.) oraz denarów palatyna Sieciecha (7 szt.) przedstawione jako średnia z n-pomiarów dla grupy monet, przy czym dla jednej monety $n = 1$ (Kędzierskie 1998). Badania własne : średnia z n - pomiarów w grupie, dla jednej monety $n > 3$.

Typ/odmiana	Ag	Cu	Zn
Kędzierski 1998:			
CNP 858	28.3	60.6	6.3
CNP 813	44.4	46.6	6.2
Denary Sieciecha	54.1	40.8	11.7
Badania własne:			
Moneta A powierzchnia	92.8	3.2	4.1
Moneta A rdzeń	48.8	43.4	7.8
Moneta B powierzchnia	97.7	2.2	0.1
Moneta B rdzeń	63.7	36.2	0.1
Denary Sieciecha	97.8	2.0	0.2

Przyjmując, że krater miał głębokość bliską 100 μm (co jest mało prawdopodobne, że LA umożliwiła osiągnięcie takiej głębokości) zestawione powyżej wyniki są jednoznaczne. Taka głębokość bowiem odpowiada występowaniu rdzenia w monecie wzorcowej A, dla której zawartość Ag, Cu, Zn w rdzeniu wynosi odpowiednio

(śr. %wg.): 48.8, 43.4 i 7.8. Zgodnie z wynikami obrazowania przekroju rdzeniowej monety wzorcowej (Rys. 44 i 49) ten typ monet składa się z okładzin na bazie srebra o grubości około 100 μm oraz rdzenia umieszczonego pomiędzy okładzinami o grubości około 80 μm . Zakładamy, że w tym przypadku dno krateru, w którym oznaczono skład, sięgnęło blisko właściwej warstwy rdzeniowej stąd wzbogacenie w Zn i zubożenie w Ag w stosunku do monet muzealnych. Na podstawie wyników analiz monet testowych wiemy, że analizowane przez Kędzierskiego (1998) monety odmian CNP813 i CNP858 mają rdzeń.

Dużo trudniej odnieść się do danych uzyskanych dla denarów palatyna Sieciecha, których struktury wewnętrznej nie znamy. Być może posiadają one rdzenie, jednakże w trakcie analiz SEM serii monet muzealnych w żadnej tego typu monecie nie odnotowano istnienia rdzenia w formie mikro ubytku powierzchniowego.

Z zestawienia umieszczonego w Tab. 15 widać, że skład oznaczony na powierzchni denarów (badania własne) znacznie odbiega od tego oznaczonego w kraterze (Kędzierski 1998). Cała seria monet palatyna Sieciecha, badana przez autorkę, odznacza się znacznym wzbogaceniem powierzchni w Ag. Zawartość Ag na powierzchni monet Sieciecha jest największa w całym analizowanym zbiorze numizmatycznym (patrz Tab. 6). Może to wskazywać na to, iż analizowane monety, mogły być stosunkowo niedawno poddane konserwacji z użyciem odczynników chemicznych powodujących absorpcję Cu i Zn do roztworu. Tylko jedna moneta w zbiorze charakteryzuje się podwyższoną zawartością Zn poniżej 2%wg. (patrz Tab. 3).

To właśnie ta anomalia w grupie powoduje wzrost podobieństwa monet Sieciecha do rdzeniowej monety wzorcowej (patrz Tab. 12: 10%) co widać na Rys. 52. Dodatkowo w odniesieniu do wyników badań Kędzierskiego (1998), gdzie skład stopu Ag denarów Sieciecha w kraterze zawiera więcej Zn niż krzyżówki – tak testowe jak i muzealne (patrz Tab. 15) - istnieje bardzo duże prawdopodobieństwo, że również i te monety mogą posiadać rdzenie. Ze względu na to, że bezrdzeniowa moneta wzorcowa posiada znacznie mniej Zn w stopie na przekroju (0.1%) aniżeli denary Sieciecha w kraterze - to jest 11.7% (co jest bardziej podobne dla krzyżówki rdzeniowej- 7.8%) jest mniej prawdopodobne, że wyjściowym stopem menniczym monet palatyna jest Ag ze znaczną domieszką Cu i Zn.

Ze względu na charakter oddziaływań elektronów z powierzchnią technika SEM – EDX pozwala na określenie składu pierwiastkowego wyłącznie warstwy powierzchniowej. Warstwa ta w obiektach zabytkowych podlega procesom degradacyjnym i jest czuła na obróbkę technologiczną oraz zabiegi konserwatorskie (Kolářová et al. 2013). Efektem tych czynników jest zmiana jej składu pierwiastkowego w odniesieniu do wyjściowego składu surowki wytopowej. Wobec tego nieinwazyjne techniki powierzchniowe są mało przydatne w porównywaniu składu w kontekście użytej surowki wytopowej. Oczywiście można założyć, iż procesy zmieniające powierzchnię były podobne, ale może to znacznie odbiegać od rzeczywistości i być mylące. Niemniej jednak, ze względów metodologicznych, taką hipotezę roboczą obrano w trakcie analizy uzyskanych wyników. Pozwoliło to na zbadanie zmienności składu pierwiastkowego w grupach monet. Zauważono, że denary palatyna Sieciecha wykazują największe wzbogacenie w Ag na powierzchni, jednak w świetle wcześniejszych badań może być to efektem procesów konserwatorskich i odmiana ta może posiadać rdzenie. Saskie denary Ottona i Adelajdy charakteryzuje znaczna zawartość Cu w stopie natomiast stop wschodnich dirhemów odznacza się podwyższoną zawartością Pb, Hg i Bi. W przypadku dirhemów widoczne jest również różnicowanie składu w zależności od mennicy. Dodatkowo monety te są bite z krążka i odznaczają się słabym zmieszaniem surowca co stoi w opozycji do monet z podwiniętymi brzegami, których powierzchnia jest znacznie wygładzona a surowka stopowa dobrze wymieszana. Niemniej najbardziej znaczącym rezultatem badań jest potwierdzenie istnienia rdzeni w monetach krzyżowych oraz możliwość ich występowania w denarach palatyna Sieciecha. Zarówno krzyżówki jak i Sieciechy to monety wykonane w technologii związanej z występowaniem podwiniętych brzegów. Niestety próby typowania monet rdzeniowych na podstawie wyników analiz składu pierwiastkowego powierzchni, nawet w odniesieniu do monet testowych, nie pozwalają na uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi. Wobec tego dalsze prace przewidują próby detekcji rdzenia w oparciu o densytometrię (nie wykonana w niniejszej pracy ze względu na brak dostępu do urządzenia), pomiar prędkości rozchodzenia się ultradźwięków oraz dwuenergetyczną tomografię komputerową oraz spektrometrię gamma. Przy czym metodologia będzie wzorcowana na próbkach eksperymentalnych. Począwszy od licznych monet rzymskich

i greckich² problem istnienia rdzeni monetarnych jest rozległy a nadal nie wypracowano metodologii nieinwazyjnej detekcji rdzenia.

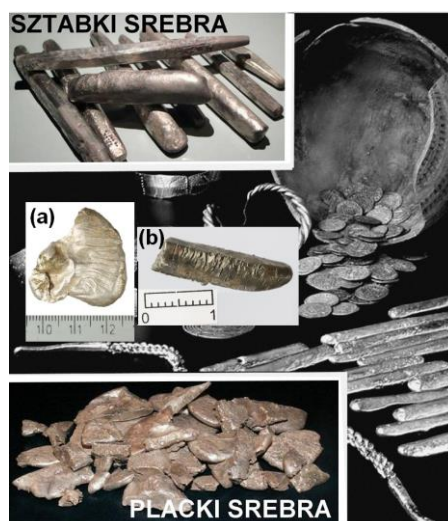
² <https://www.forumancientcoins.com/dougsmith/fourreer2.html> z dnia 13.09.2019r.

VI.1.2. Srebro surowe.

Srebro surowe to szczególny typ zabytku. W skład tej grupy wchodzi placki oraz sztabki. Te pierwsze odnajdywane są głównie w skarbach z terenu Polski. Ponadto w niewielkiej ilości występują w skarbach szwedzkich.

Analizę składu pierwiastkowego i struktury serii sreber surowych przeprowadzono w celu weryfikacji danych historycznych dotyczących proveniencji technologicznej i aspektów użytkowych tego rodzaju zabytków. Archeolodzy uważają bowiem, że placki mogą stanowić, powstały bezpośrednio z wytopu rudy srebronośnej, surowiec do produkcji przedmiotów użytkowych takich jak monety czy ozdoby (Kędzierski i Wyczółkowski 2017). Do tak pozyskanego półfabrykatu mógł być dodawany inny półsurowiec, na przykład miedź w przypadku produkcji mennicznej (Ashkenazi et al. 2017). To, że placki występują masowo w średniowiecznych skarbach polskich mogłoby świadczyć, że wydobycie rudy i ekstrakcja z niej srebra była prowadzona na terenie Polski, chociażby w okolicach Dąbrowy Górniczej i osady Łosień (Rozmus 2004 i 2014, Garbacz - Klempka i Rozmus 2015).

Innym typem srebra surowego są sztabki. Często na ich powierzchni występują nacięcia tak zwane peksy (Duczko 2002). Ten typ zabytków kojarzony jest głównie z terenem Skandynawii i Rusi, jednak występuje również w skarbach polskich z terenu Pomorza i Wielkopolski (np. w analizowanym skarbie ze Stojkowa). Rysunek 55 przedstawia placki i sztabki srebra.



Rysunek 55. Srebro surowe to jest sztabki i placki srebrne: (a) plack, (b) sztabka z widocznymi peksami.

Placki i sztabki różnią się między sobą kształtem (sztab, palcowaty, walcowaty, druty) oraz, jak wykazały przedstawione niżej badania, składem pierwiastkowym.

Poniższe opracowanie skupia się głównie na naszym rodzimym materiale, jakim są placki srebrne. W trakcie badań SEM – EDX dokonano analizy powierzchni 19 obiektów pochodzących z dwóch skarbów, odnalezionych w Jastrzębnikach (powiat kaliski) oraz Kaliszu - Dobrzeczu. Dodatkowo dla dwóch placków wykonano badania składu na przekroju naturalnym, tzn. na przełomie powstałym bez preparatyki laboratoryjnej. Jako materiał odniesienia przedstawiono wyniki analiz uzyskane dla 18 sztuk sztabek ze skarbu odnalezionego w Stojkowie (powiat kołobrzeski).

Poniżej przedstawiono wyniki oznaczeń składu pierwiastkowego sztabek i placków.

Tabela 16. Wyniki EDX uzyskane w grupie placków i sztabek (%wg wzgl.), średnia z n – pomiarów oraz zakres zmienności uzyskanych wyników Δ (od wartości minimalnej do maksymalnej, przy czym „<”, że dolna granica jest poniżej LLD = 0.1) w grupie.

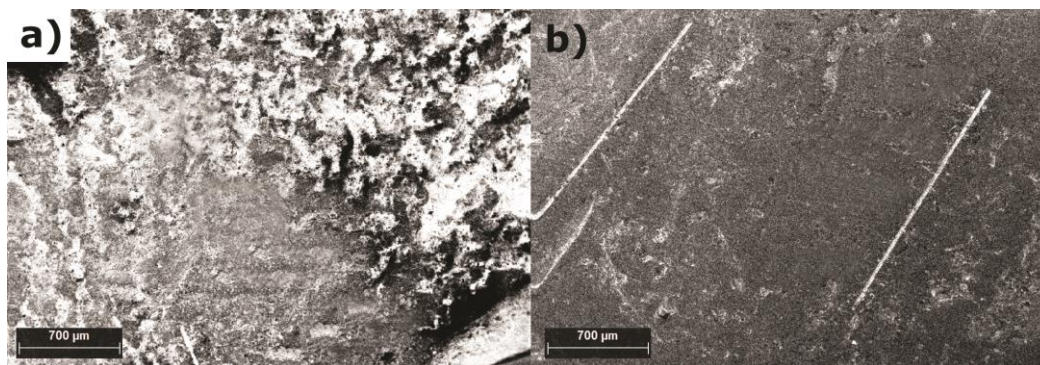
Grupa		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn	Sb	O
Placki	średnia (n = 72)	77.3	0.1	1.2	0.7	9.9	0.8	0.3	0.1	0.2	9.4
	Δ	0.4 – 98.7	<0.8	<5.4	<2.5	<70.2	<4.2	<4.2	<0.9	<2.7	0.6 – 58.5
Sztabki	średnia (n = 70)	83.4	6.2	0.8	0.6	2.6	0.7	0.7	1.0	<0.1	4.0
	Δ	55.7 – 96.0	2.3 – 16.8	<2.3	<1.8	<19.8	<2.2	<8.1	<4.5	<0.1	<17.8

Głównymi pierwiastkami stopowymi oznaczonymi na powierzchni serii dziewiętnastu placków srebrnych są Ag i Pb. Istotny jest tutaj niewielki udział Cu w stopie (< 0.8 %wg.) co stoi w opozycji do sztabek, w których zawartość Cu jest znaczna (do 16.8%wg.). Zawartość Cu powyżej 2.6 %wg. uważana jest za dodatek intencjonalny (Ashkenazi et al. 2017) wobec czego sztabki można uznać za surowiec wtórny. Sztabki, oprócz podwyższonej zawartości Cu, zawierają również więcej Zn (<4.5%wg.) i Sn (<8.1%wg.). Ze względu na kształt sztabek i skład skarbów, w jakich są odnajdywane, uzasadnione jest przypuszczenie, iż mogą one być półsurowcem powstałym z przetopu już nie będącego w użytkowaniu obiektu i służyć jako środek

płatniczy (Kruse i Tate 1992). W świetle opublikowanych badań (Merkel 2016, Eniosova 2009, Eniosova i Mitoyan 2011) i znacznej liczebności w skarbach mowa tu o dirhemach.

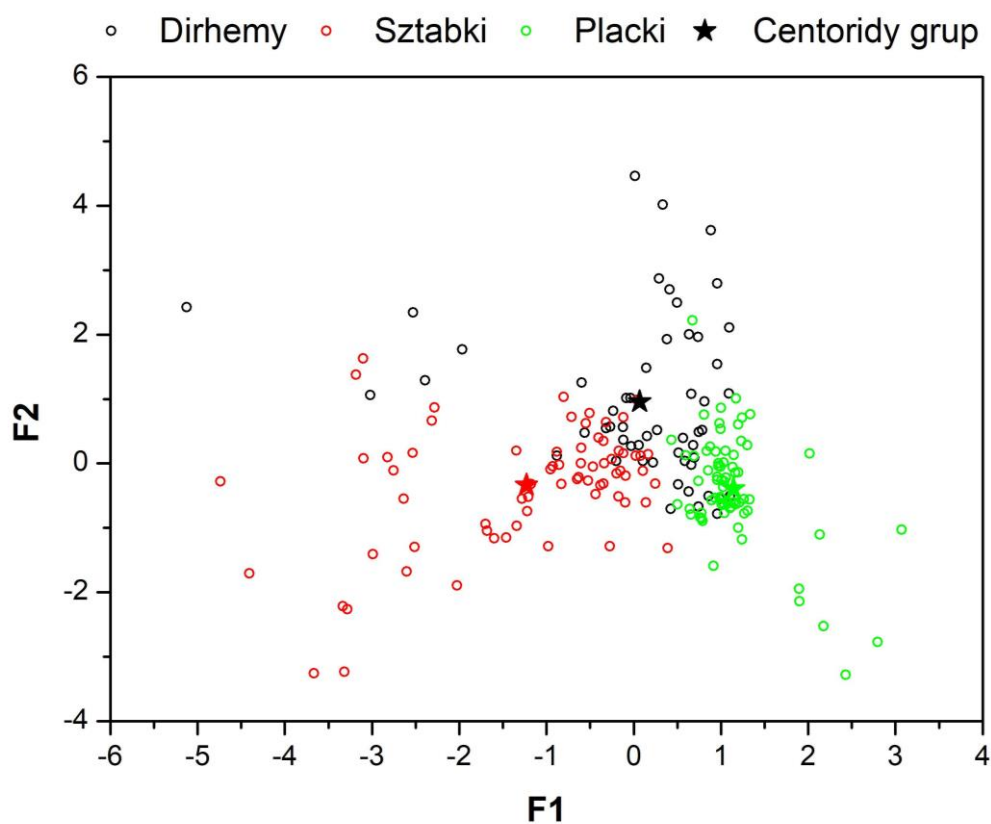
Stop placków, w stosunku do sztabek, charakteryzuje się podwyższonym dodatkiem Bi, Pb i Sb oraz zwiększonym stopniem utlenienia. Co jest znamienne, podwyższona zawartość tych pierwiastków w mikroobszarach placków koreluje ze wzrostem zawartości Sn i czasami obecnością As na poziomie do 5.5%wg. As w sztabkach występuje na poziomie <1 %wg. Brak Cu w stopie placków oraz podwyższona zawartość pierwiastków niskotopliwych (Sb, Sn, Bi, As, Sb) w obszarach o zwiększonym stopniu utlenienia wskazuje na to, iż placki rzeczywiście wydają się być surowcem uzyskiwanym bezpośrednio z ekstrakcji złożowej. W procesie kupelacji z galeny srebronośnej usuwa się bowiem niskotopliwe zanieczyszczenia występujących w formie tlenków (Merkel 2016).

Rysunek 56 przedstawia powierzchnię placka z podwyższoną zawartością tlenkowej frakcji niskotopliwej (Rys. 56: a) oraz placka o niskiej zawartości Pb <3.6% i braku innych niskotopliwych składników wykazującego wzbogacenie w Ag do 96.3%wg. (Rys. 56: b).



Rysunek 56. SEM - SE powierzchni placków: a) z podwyższoną zawartością tlenkowej frakcji niskotopliwej; b) o niskiej zawartości Pb i innych niskotopliwych składników. Linie widoczne na obrazie to ślady po ablacji laserowej (badanie LA – ICP - MS).

Rysunek 57 i Tabela 17 przedstawiają wyniki analizy LDA uzyskane dla grupy dirhemów, sztabek i placków.



Rysunek 57. Wyniki LDA dla grupy dirhemów, placków i sztabek (8 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Hg, Pb, Sn, Zn; 3 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

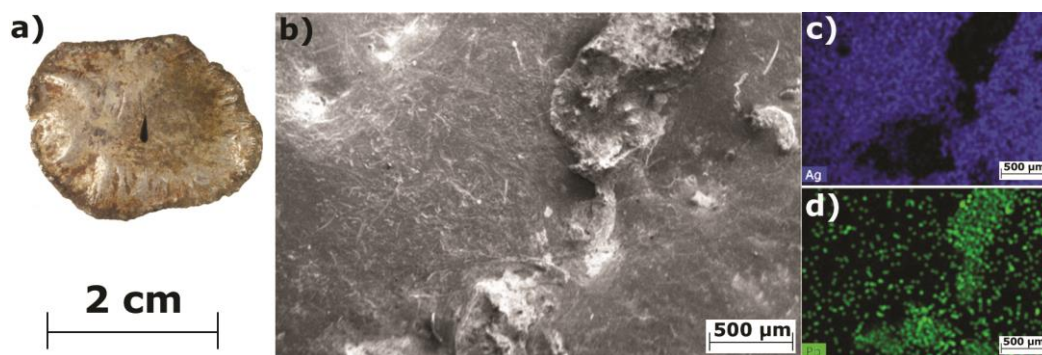
Tabela 17. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla grupy dirhemów, placków i sztabek; n – ilość wyników analiz punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 57.

n/%	Dirhemy	Sztabki	Placki
Dirhemy	30	7	17
	56%	13%	31%
Sztabki	18	49	3
	26%	70%	4%
Placki	9	0	63
	12%	0%	88%

Jak widać na Rys. 57, grupy dirhemów, placków i sztabek wykazują dobre wydzielenie w analizowanym zbiorze n – punktów pomiarowych EDX. Przyporządkowanie

a posteriori do grup jest zadowalające i wynosi odpowiednio (Tab. 17) dla dirhemów – 56%, sztabek – 70% oraz placków – 88%. Wobec powyższego powyższe grupy obiektów archeologicznych mają inną charakterystykę wynikającą z ich produkcji.

Rysunek 58 przedstawia zdjęcie i obraz SEM - SE przykładowego placka srebra wraz z mapą rozmieszczenia głównych składników stopowych to jest Ag i Pb na powierzchni. Zaobserwowano na nim występowanie charakterystycznych nieregularności na powierzchni (Rys. 58: b), które, jak wykazała analiza SEM – EDX, są mikroaglomeratami Pb (Rys. 58: d). W badanym zbiorze 19 placków powierzchniowe wysięki ołowiu odnotowano dla pięciu obiektów, w pozostałych przypadkach wysięki mogły być niezauważone podczas oględzin mikroskopowych.



Rysunek 58. Placek srebra: a). zdjęcie; b) obraz SEM - SE mikrowysięku Pb na powierzchni; rozmieszczenie EDX na powierzchni c) Ag oraz d) Pb.

Podsumowując, dla przebadanej serii placków przyjęto robocze kryterium podziału na grupy ekstrakcyjne. Oparte jest ono na tym, iż zawartość $Pb > 6.8$ %wg. stanowi minimalną graniczną wartość stanowiącą o wysięku w mikroobszarze. Wszystkie odnotowane wysięki charakteryzuje bowiem zawartość Pb powyżej tej wartości.

W myśl powyższego w zbiorze placków można rozróżnić trzy grupy:

(I) *placki posiadające na powierzchni wysięki Pb*, gdzie zawartość Pb < 70.2 %wg. – grupa ta składa się z 5 placków,

(II) *placki nie posiadające na powierzchni wysięków Pb, ale o jego podwyższonej zawartości na powierzchni > 4 %wg (do 14.8 %wg.)* – grupa ta składa się z 6 placków,

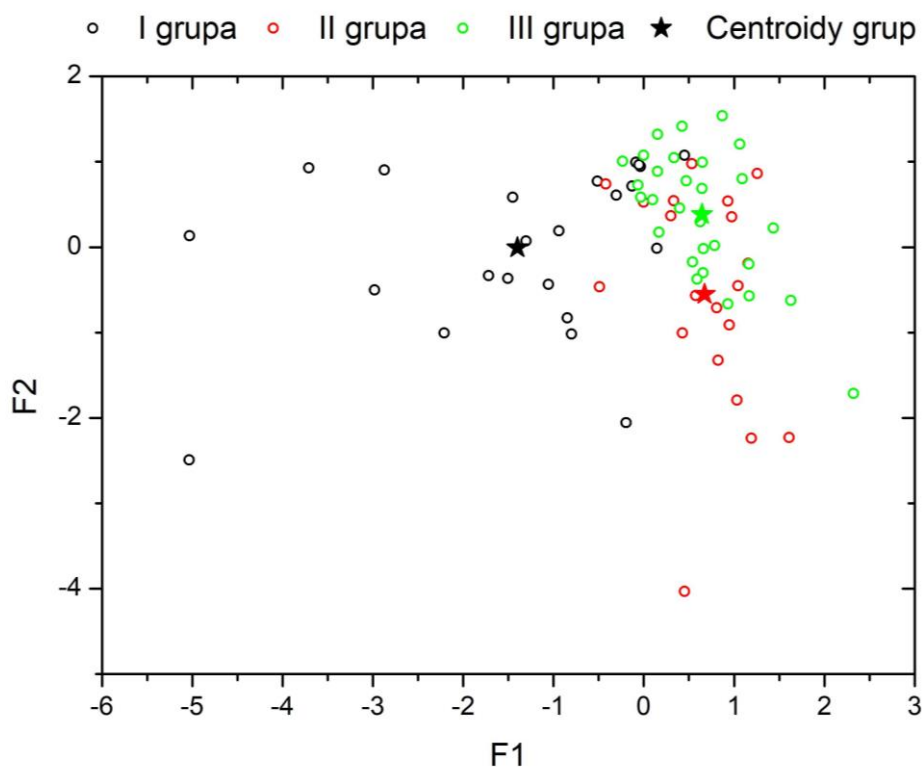
(III) *placki nie posiadające na powierzchni wysięków Pb, o zawartości Pb na powierzchni < 3.9 %wg.* – grupa ta składa się z 8 placków.

Tabela 18. przedstawia przedziały zawartości pierwiastków na powierzchni w wyróżnionych grupach.

Tabela 18. Wyniki EDX dla grup placków wyrażone jako %wg wzgl.; średnia z n – pomiarów oraz zakres zmienności uzyskanych wyników Δ (od wartości minimalnej do maksymalnej, przy czym „<”, że dolna granica jest poniżej LLD = 0.1) w grupie.

Grupa		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn	Sb	O
I	średnia (n = 23/ 5 szt.)	56.2	0.1	1.7	0.7	25.7	0.9	0.9	<0.1	0.7	13.0
	Δ	0.4 – 97.4	<0.4	<5.0	<2.4	0.6 – 70.2	<2.8	<4.2	<0.4	<2.7	0.7 – 58.5
II	średnia (n = 20/ 6 szt.)	82.3	0.1	1.1	0.7	4.2	0.9	0.1	0.2	0.1	10.5
	Δ	59.2 – 93.9	<0.4	<5.4	<2.5	<14.8	<4.2	<0.7	<0.9	<0.3	1.0 – 32.6
III	średnia (n = 29/ 8 szt.)	90.5	0.1	0.8	0.7	1.4	0.7	0.1	0.1	0.1	5.7
	Δ	66.7 – 98.7	<0.8	<3.4	<2.2	<3.9	<2.3	<0.4	<0.4	<0.2	0.6 – 26.3

Rysunek 59 i Tabela 19 przedstawiają wyniki analizy LDA placków, biorąc pod uwagę ich skład pierwiastkowy (analizowany w Tab. 18) z uwzględnieniem roboczego podziału na grupy ekstrakcyjne.



Rysunek 59. Wyniki LDA dla roboczych grup ekstrakcyjnych placków (10 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Hg, Pb, Sn, Zn, Sb i O; 3 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

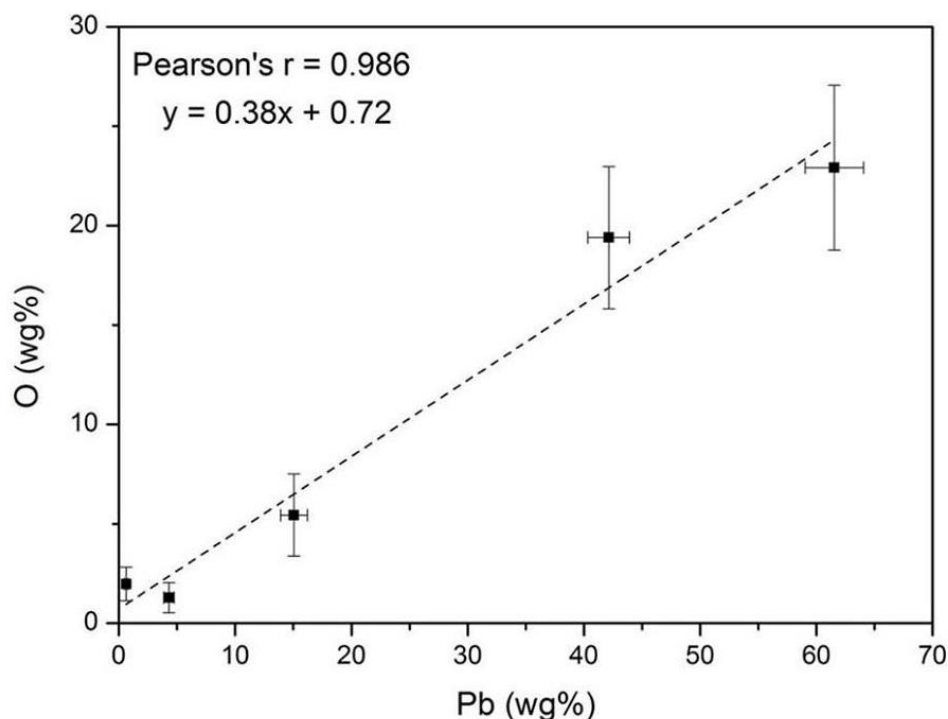
Tabela 19. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla roboczych grupy placków; n – ilość wyników analiz punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 59.

n/%	I grupa	II grupa	III grupa
I grupa	13	3	7
	57%	13%	30%
II grupa	1	8	11
	5%	40%	55%
III grupa	0	8	21
	0%	28%	72%

Jak wynika z analizy LDA, zastosowanie roboczego podziału na grupy ekstrakcyjne, uwzględniające zmiany składu wykazane w Tab. 18, wydaje się być uzasadnione, przy otrzymanym przyporządkowaniu do grup >40% (Tab. 19) będącym efektem zmian składu z Tab. 18.

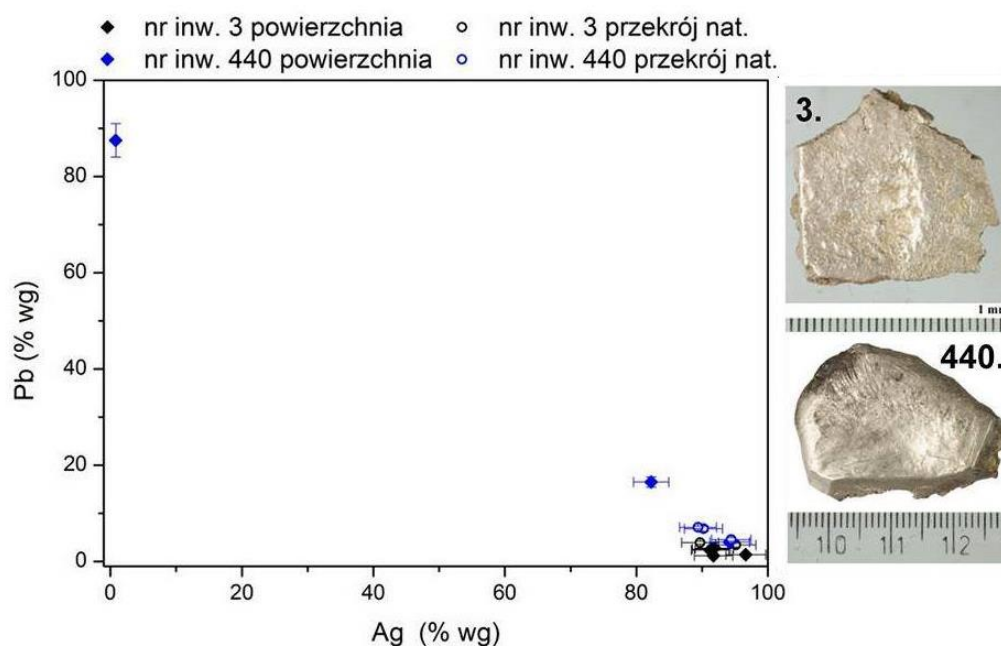
Według danych z Tab. 18 obiekty I grupy wykazują podwyższoną zawartość Pb, Sn i Sb oraz podwyższony stopień utlenienia (Tab. 16), zawartość Bi jest dla tej grupy na tym samym poziomie jak w grupie II. Grupa III zawiera najmniej pierwiastków, które są usuwane w procesie kupelacji jako niskotopliwe frakcje tlenkowe z rudy - czyli wspomnianych Pb, Sb, Bi oraz Sn, a także As obecnego w grupie I na poziomie <5.5%wg. - przy czym zawartość tlenu w grupie III również jest najniższa. Powyższe wskazuje na słuszność założenia trzech grup ekstrakcyjnych wśród placzków. Dodatkowo zawartość Pb, który w formie PbO jest usuwany z galeny srebronośnej, koreluje (wg. analizy współczynnika korelacji Pearsona: Buda i Jaranowski 2010) z podwyższoną zawartością O w mikroobszarach wysiękowych.

Na Rys. 60 pokazano przykładową dodatnią korelację liniową Pb - O dla obiektów z grupy I przy współczynniku korelacji Pearsona $r=0.986$.



Rysunek 60. Przebieg liniowej korelacji zawartości O i Pb. Układ obejmuje wynik dla $n = 5$ punktów pomiarowych EDX dla dwóch obiektów z grupy I.

Dodatkowo, możliwość analizy powierzchni oraz przekroju naturalnego dwóch placków potwierdziła założenie, że placki są bezpośrednim produktem ekstrakcji złożowej. Analizowane na przekroju placki przedstawiają I (nr inw. 440) i III grupę (nr inw. 3) ekstrakcyjną. Wysięki Pb, tj. głównego pierwiastka usuwanego jako frakcja tlenkowa z galeny srebronośnej (PbS) w procesie kupelacji, są charakterystyczne jedynie dla powierzchni i *nie występują na przekrojach obiektów*. Rys. 61 przedstawia zawartość Ag i Pb w stopie obiektów, odpowiednio dla powierzchni właściwej i powierzchni szlifu. Uwzględniono na nim wyniki punktowych oznaczeń EDX (%wg. wzgl.).

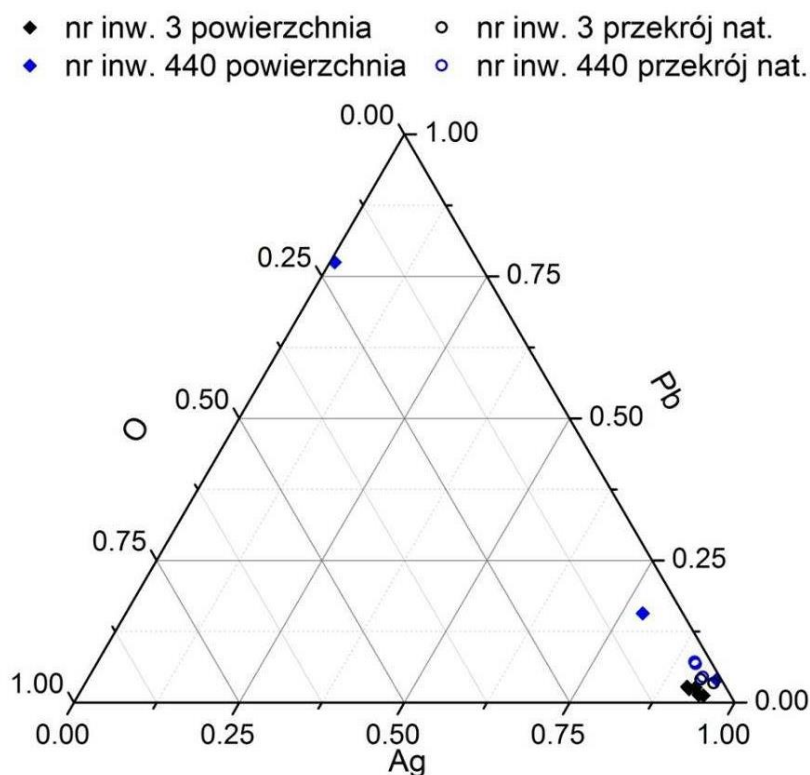


Rysunek 61. Placki srebrne o nr inw. 3 i 440 ze skarbu w Kaliszu - Dobrzeczu. Wyniki EDX $n = 15$ (%wg. wzgl. obliczony dla serii Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn, Zn $\pm 1\sigma$) przedstawiające zawartość Pb i Ag w stopie dla powierzchni obiektu i jego przekroju naturalnego.

Zawartość Pb i Ag placka o nr inw. 3 jest porównywalna w analizowanych dziewięciu mikroobszarach (Rys. 61) i wynosi średnio (%wg. wzgl.): 2.6 %. Pb i 91.8 % Ag. Stop wykazuje w tym przypadku jednorodną zawartość Pb i Ag w obrębie mikroobszarów na powierzchni i szlifu naturalnego. Brak frakcji Pb na powierzchni oraz jego stosunkowo niewielka zawartość świadczy o tym, że proces ekstrakcji srebra z galeny (PbS) był niemalże całkowity, co jest zgodne z przyporządkowaniem obiektu do III grupy ekstrakcyjnej.

Odmienna sytuacja występuje w przypadku placka o nr inw. 440 z I grupy ekstrakcyjnej. Widoczne są w nim mikrowysięki Pb na powierzchni (odnotowane dla $n = 2$ pomiary) o składzie (%wg. wzgl. $\pm 1\sigma$) odpowiednio Ag - 0.8 ± 0.1 i Pb - 87.5 ± 3.5 oraz Ag - 82.2 ± 2.7 i Pb - 16.5 ± 1.1 . Pozostałe pomiary wykonane dla tego obiektu w 4 mikroobszarach (w tym 3 pomiary dla przekroju naturalnego) wykazują znaczny stopień jednorodności stopowej przy średniej zawartości Ag - 92.2 %wg. wzgl. i Pb - 5.7 %wg. wzgl. W porównaniu z plackiem o nr inw. 3 zawartość Pb w obszarach poza wysiękowymi jest tutaj ok. 100 razy większa. Wobec tego, ze względu na znaczną zawartość Pb, można przyjąć, iż placki ten jest produktem niedokończonej ekstrakcji złożowej, gdzie na powierzchni jako mikrowysięki widoczny jest PbO usuwany jako niskotopliwa frakcja w trakcie kupelacji. Korelację zawartości Pb i O w stopie placków przedstawiono na Rys. 60 natomiast w zestawieniu z Ag na Rys. 62.

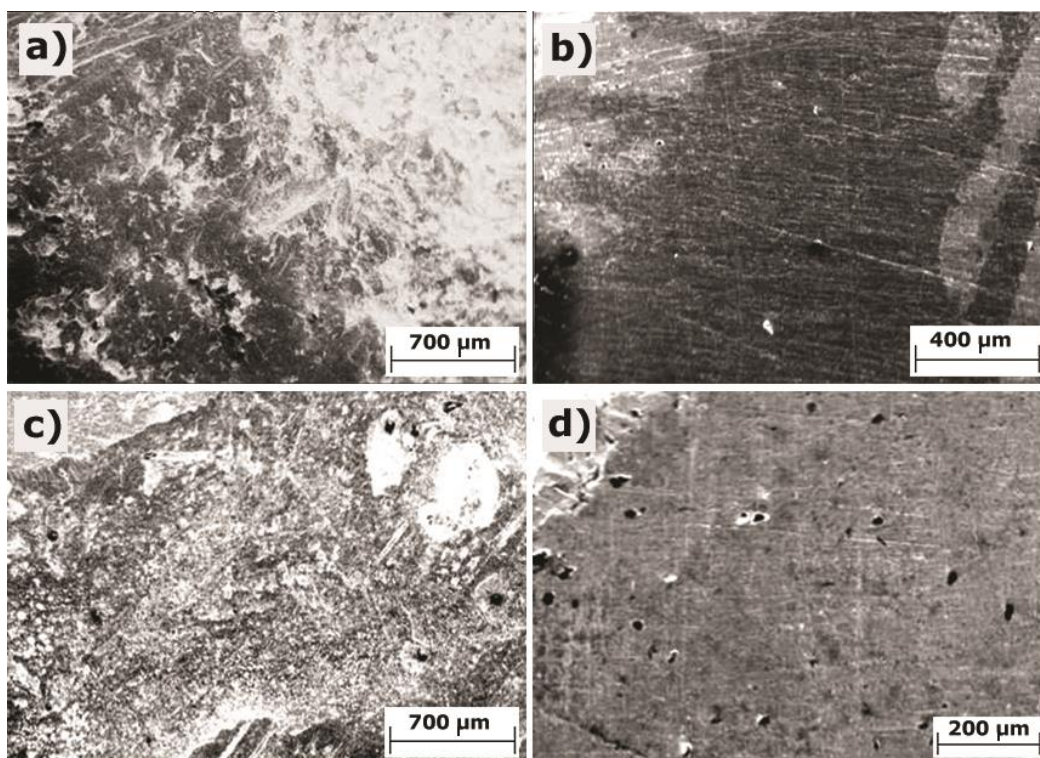
Nawiązując do powyższego dla placka o nr inw. 440 odnotowano podwyższoną zawartość O w obszarze wysiękowym Pb na powierzchni. Rysunek 62 obrazuje zależność znormalizowanych zawartości Ag, Pb i O dla placków o nr inw. 3 i 440.



Rysunek 62. Wyniki EDX dla obiektów o nr inw. 3 i 440 wyrażone jako %wg wzgl. Pb, Ag i O.

Dla placka o nr inw. 440 widoczny jest wzrost zawartości Pb oraz O kosztem ubytku Ag w dwóch mikroobszarach na powierzchni. Dla tych punktów pomiarowych zawartość O wynosi (%wg. wzgl. dla serii Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn, Zn, O $\pm 1\sigma$) - 21.8 ± 4.2 oraz 6.0 ± 1.9 , natomiast dla obszarów bez wzbogacenia w Pb wynosi 2.3 (dla n = 4 jako śr. %wg wzgl.). W przypadku obiektu o nr inw. 3 zawartość O wynosi 4.4 (dla n = 9 jako śr. %wg wzgl.).

Rysunek 63 przedstawia obrazy SEM – SE obszarów na powierzchni i przekroju omawianych powyżej dwóch placków, dla których, dzięki naturalnemu złamaniu poprzecznemu, była możliwość przebadania ich wewnętrznej struktury.



Rysunek 63. Obrazy SEM – SE: (a) powierzchni placka o nr inw. 440, (b) powierzchnia przekroju naturalnego placka o nr inw. 440; (c) powierzchni placka o nr inw. 3; (d) powierzchnia przekroju naturalnego placka o nr inw. 3.

Powierzchnia obu placków charakteryzuje się znacznym stopniem niejednorodności topograficznej (Rys. 63: a i c). Na Rys. 63:a widać, że placek o nr inw. 440 posiada mikrowysięki Pb o rozmiarach rzędu kilku μm (dla porównania - na Rys. 4 wysięk ma rozmiar kilkuset μm) co jest charakterystyczne dla I grupy ekstrakcyjnej. W porównaniu do powierzchni zewnętrznej placków powierzchnia ich przekrojów naturalnych

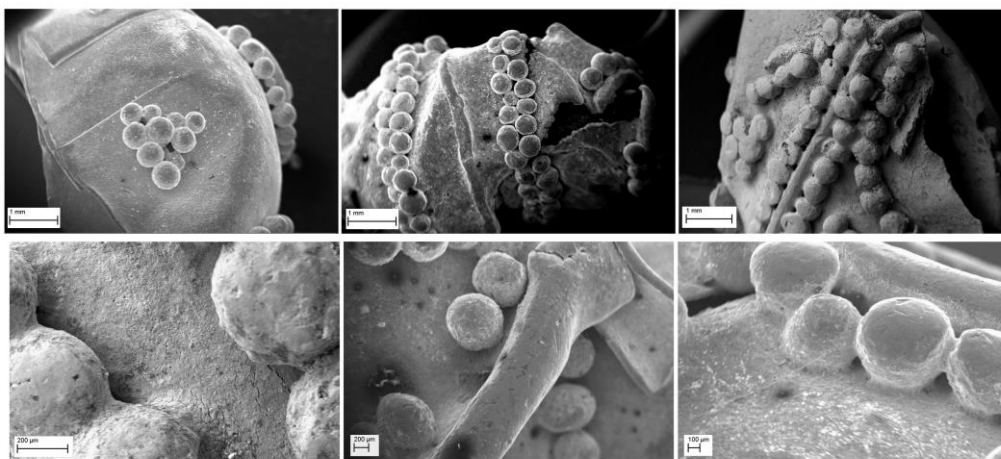
(Rys. 63: b i d) jest pozbawiona wysięków stopowych i, pomimo braku preparatyki laboratoryjnej, wykazuje znaczny stopień wygładzenia.

Wyniki przeprowadzonej analizy składu pierwiastkowego i morfologii powierzchni sreber surowych oraz przekrojów plackó, stanowią dowód analityczny na to, iż placki są bezpośrednim produktem ekstrakcji złożowej. Nie zawierają one bowiem dodatku Cu (polepszającego wytrzymałość stopu Ag) i wykazują na powierzchni wzbogacenie w Pb w formie Pb - O jako frakcji usuwanej z galeny w procesie ekstrakcji złożowej. Dodatkowo, zestawienie wyników składu pierwiastkowego, uzyskanego dla placków, sztabek i dirhemów, pokazuje, iż dirhemy jako liczny materiał w skarbach, mają skład pierwiastkowy odmienny od sreber surowych - głównie istotne jest tu porównanie składu dla sztabek, które licznie współwystępują z dirhemami w skarbach. Placki często są jedynym lub dominującym składnikiem skarbów polskich.

VI. 1.3. Ozdoby.

Założeniem wstępnym analiz składu pierwiastkowego ozdób i ich fragmentów był podział obiektów w zależności od użytego surowca. Jednak w trakcie prac badawczych okazało się, że sprawa jest bardziej skomplikowana a znaczna zmienność składu charakteryzuje jeden obiekt i jest konsekwencją użycia tak zwanego lutu chemicznego na bazie żywic organicznych oraz związków Cu (m.in. Duczko 1985, Demortier et al. 1999, Pliniusz 1929, Miśta - Jakubowska et al. 2019). Wobec czego ozdoby, ze względu na skomplikowany warsztat wytwórczy i ich kontekst historyczny opisany w rozdziale III, stanowią osobliwy materiał badań. Jako obiekty licznie występujące w skarbach polskich, skandynawskich, czeskich i ruskich wymagają poszerzonej analizy chemicznej przede wszystkim w celu przybliżenia zastosowanej techniki złotniczej. Poniżej zestawiono wyniki badań SEM – EDX 22 ozdób wykonanych z użyciem techniki granulacji i filigranu opisaną przez Duczko (1985). Pochodzą one ze skarbów srebrnych odnalezionych w Słuszkowie w powiecie kaliskim (5 szt.) oraz Rajskowie – obecnej dzielnicy Kalisza (17 szt.).

Na Rys. 64 pokazano przykładowe obrazy SEM - SE morfologii powierzchni wybranych ozdób. Analiza pierwiastkowa EDX dla odmiennych wizualnie mikroobszarów pozwoliła na rozróżnienie trzech obszarów technologicznych. Niemniej rozpoznanie to jest obarczone znacznym błędem ze względu na dyfuzję ciepłą lutu chemicznego, którym mocowano granulaty, do całej powierzchni (Wolters 1983: s. 57).

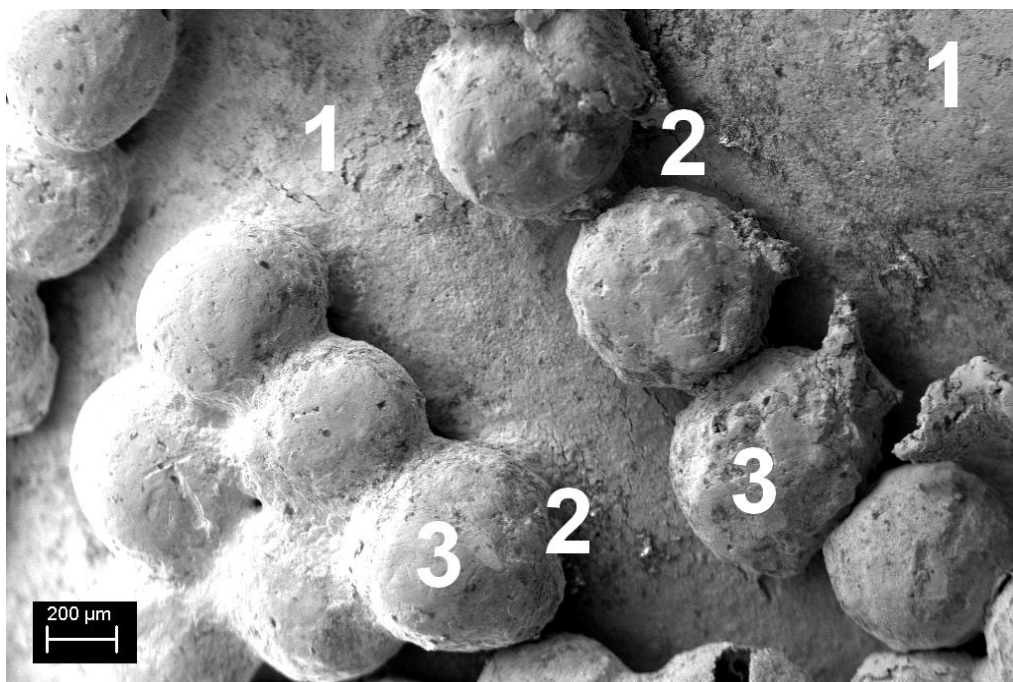


Rysunek 64. Obrazy SEM – SE powierzchni ozdób z widocznymi elementami technologicznymi w postaci ornamentu powierzchniowego (granulacji) mocowanego do powierzchni bazowej za pomocą lutu chemicznego.

Jako charakterystyczne dla zastosowanej technologii, roboczo wytypowano trzy obszary odmienne składowo i morfologicznie, nazywane dalej obszarami technologicznymi (pokazane na Rys. 65):

- 1) *bazowy stop powierzchni,*
- 2) *lut czy obszar lutowania,*
- 3) *ornament powierzchniowy – tutaj granulacja (granulat).*

Obszary technologiczne ozdób nie mają ustalonych granic. Ze względu na zastosowane w trakcie produkcji procesy cieplne (Duczko 1984, Wolters 1983: s.57), mogą być rozlane po większym mikroobszarze, co utrudnia dokładne rozpoznanie ich zasięgu. Pomimo tego możliwe jest wstępne rozróżnienie składu, głównie w oparciu o zawartość Cu, na powierzchni granulatu, powierzchni ozdoby, do której mocowany jest ornament oraz w obszarze lutu, znajdującym się pomiędzy granulem i powierzchnią (Rys. 65) (Miśta- Jakubowska et al. 2019).



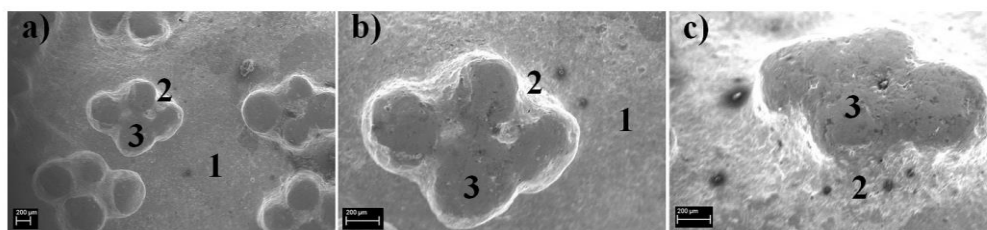
Rysunek 65. Obraz SEM - SE mikroobszarów technologicznych: 1 – powierzchnia, baza stopowa; 2 – lut; 3 – granulat (ornament powierzchniowy).

Dla całej serii badanych ozdób wykryto wzbogacenie w Cu w obszarze lutu, co już wcześniej odnotowano w literaturze (m.in. Zoll - Adamikowa et al. 1999, Ashkenazi et al. 2017 i 2018, Carroll 1974, Duczko 1985, Demortier et al. 1999, Čáp et al. 2011, Ottenwelter et al. 2016, Macháček et al. 2016). Idąc dalej, podczas badań serii ozdób wykryto dodatkowe znaczące zróżnicowanie składu i morfologii w obrębie układu technologicznego obiektów. Mianowicie obszary lutowania granulatu mają odmienną morfologię, przejawiającą się innym stopnia zagładzenia spoiwa. Wspominała o tym pośrednio, wyłącznie w kontekście wytwórczym, w swojej pracy Carroll (1974) oraz Ferro et al. (2009) rozróżniając wielkość granulek ok. 200 μm jako efekt użycia lutowania chemicznego. Jak się okazało w trakcie niniejszych prac, różnice w morfologii obszaru lutowania będące efektem lutowania chemicznego, mogą być związane również ze stopniem utlenienia powierzchni oraz zawartością w stopie takich niskotopliwych pierwiastków Pb, Bi, Zn, Sn, Sb czy też Hg i Au (patrz poniżej w Tab. 21 i 22). Pierwiastki te mogły być dodawane do mieszaniny lutującej jako tzw. asem. Papirus Lejdejski X opisuje sposób uzyskania sztucznej chryzokoli (nośnika Cu będącego głównym składnikiem lutu chemicznego) jako mieszanki: miedzi z Cypru – 4 części, właśnie *asema* – 2 części oraz złota - 1 część (Demortier et al. 1999). Natura asema użyta

w tej recepturze jest nieznana, ale uważa się, że termin może wskazywać na substancję o właściwościach podobnych do lutowanego metalu szlachetnego (Berthelot 1889).

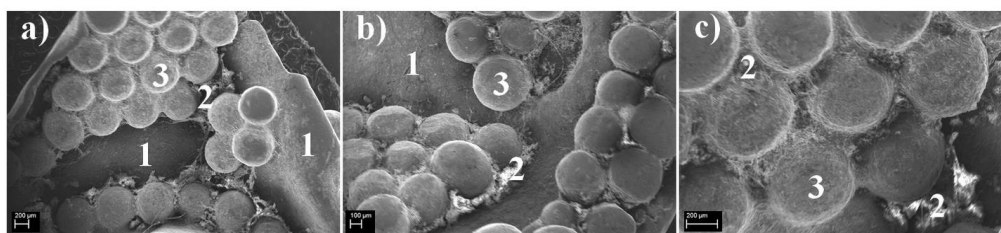
Na podstawie morfologii widocznej na obrazie SEM, to jest stopnia rozbudowania struktur tlenkowych, wyróżniono *trzy typy łączenia tj. mocowania granulek do powierzchni za pomocą lutu*. Zobrazowano je na Rys. 66 - 69.

Pierwszy z nich (Rys. 66) charakteryzuje brak rozbudowanych struktur tlenkowych i znaczny stopień zagładzanie lutu w obszarze pomiędzy powierzchnią bazową a granulatem (Rys. 66: c). Ornament powierzchniowy, granulat, jest tutaj rozmyty a granulki są ze sobą stopione w jedną całość. Taki układ wyróżniono dla ozdób ze zbioru Słuszków.

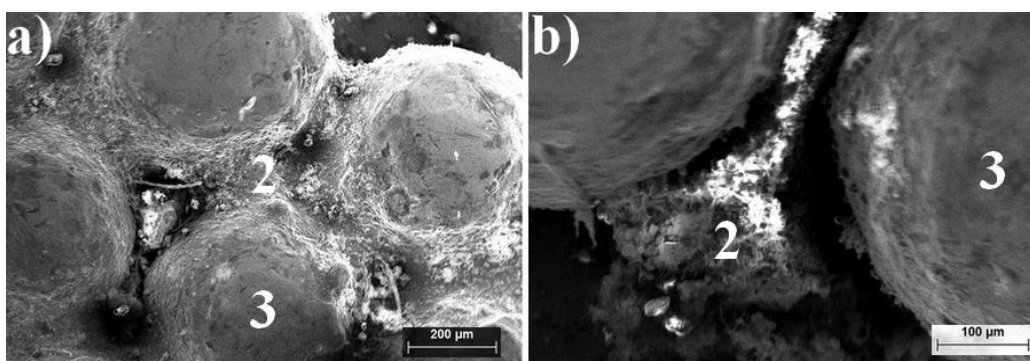


Rysunek 66. Paciorek nr 12680, skarb Słuszków. Obrazy SEM – SE powierzchni z granulacją: a) widok większego obszaru ornamentowania, b) widok czterech granulek z góry oraz c) widok tych samych granulek z boku. Oznaczono obszary technologiczne: 1 - bazowy stop powierzchni, 2 – lut, 3 - ornament powierzchniowy (granulat).

Drugi typ łączenia przedstawiają Rys. 67 i 68. Występuje on w zbiorze ozdób pochodzących ze skarbu odnalezionego w Rajskowie. Charakteryzują go rozbudowane struktury tlenkowe obszaru lutowania tzw. struktury „chmurzaste” (Rys. 68) oraz regularne kształty granulek związane w przestrzeni lutowania za pomocą struktur tlenkowych.

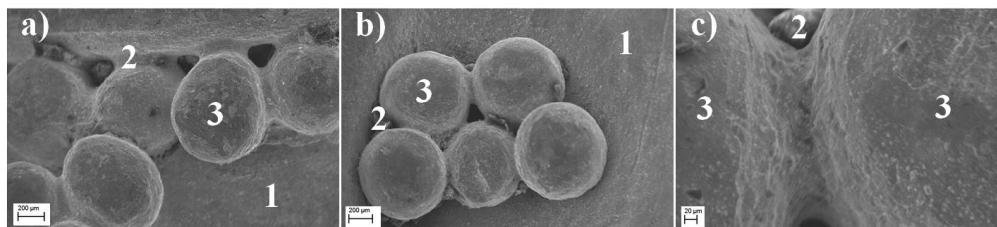


Rysunek 67. Paciorek ze skarbu Rajsków. Obrazy SEM – SE powierzchni z granulacją: a) widok z góry, b) widok z boku, c) przybliżenie obszaru. Rozróżnienie obszarów technologicznych jak na Rys. 66.



Rysunek 68. Paciorek nr 251, skarb Rajsków. Obrazy SEM – SE obszaru granulacji: a) widok ogólny, b) zbliżenie. Rozróżnienie obszarów technologicznych jak na Rys. 66.

Trzeci typ łączenia, podobnie jak typ 2 występujący w obiektach ze skarbu odnalezionego w Rajskowie, pokazano na Rys. 69. Nie posiada rozbudowanych struktur tlenkowych, a granulat nie jest rozmyty.



Rysunek 69. Paciorek ze skarbu Rajsków. Obrazy SEM powierzchni z granulacją, odpowiednio: a) widok z boku, b) widok od góry, c) zbliżenie – obszar łączenia pomiędzy dwoma granulkami. Widoczny jest obszar lutowania bez rozbudowanej struktury tlenkowej z symetrycznymi granulkami. Rozróżnienie obszarów technologicznych jak na Rys. 66.

Różnice w składzie pierwiastkowym w obrębie roboczych obszarów technologicznych dla paciorków ze skarbu odnalezionego w Słuszkowie zestawiono w Tab. 21. Niska zawartość O potwierdza obraz SEM uzyskany dla pierwszego typu łączenia, pozbawiony widocznych na obrazie SEM „chmurzastych” struktur tlenkowych i wykazujący rozmycie granulatu (Rys. 66). Dodatkowo seria paciorków wykazuje znaczne rozmycie lutu na powierzchni (brak wyraźnych granic lutowania) stąd rozróżnienie pozostałości typowego lutu na podstawie różnic składu stało się tu niemożliwe dla 4 z 5 analizowanych obiektów, tylko dla paciorka o nr inw. 12680 wydzielono skład lutu jako $n = 3$ pomiary w mikroobszarach.

Tabela 21. Skład EDX ozdób ze Słuszkowa z roboczym wyróżnieniem obszarów technologicznych. Wynik podany jako średnia z n - pomiarów punktowych EDX oraz jako Δ – zakres zmienności n, LLD=0.1, $1\sigma < 30\%$.

Roboczy obszar technologiczny		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn	Sb	O
Powierzchnia	średnia (n=44)	82.7	4.4	0.9	1.0	1.1	0.7	0.2	0.1	<0.1	8.8
	Δ	62.8-95.6	<11.0	<3.4	<4.7	<6.3	<3.1	<1.7	<0.9	<0.9	1.4-27.4
Ornament	średnia (n=14)	88.7	4.3	0.6	0.3	0.5	0.6	0.2	<0.1	<0.1	4.7
	Δ	75.2-93.9	1.3-8.6	<0.3	<2.3	<3.6	<2.4	<0.8	<0.1	<0.1	1.2-9.2
Lut (dla 1/5 obiektów)	średnia (n=3)	81.3	6.9	1.7	1.1	1.3	1.9	0.5	0.5	<0.1	4.8
	Δ	86.2-71.7	5.0-10.4	<5.0	<3.2	<2.3	<2.0	<1.0	<1.0	<0.1	<5.7

Jak pokazują dane zawarte w Tab. 21 paciorki ze skarbu odnalezione w Słuszkowie nie wykazują znacznych różnic w składzie w obrębie trzech roboczych obszarów technologicznych. Niewielkie wzbogacenie w Cu (śr. 6.9%wg.) i Bi (śr. 1.7%wg.), zaobserwowano w obszarze lutowania tylko dla jednego z pięciu analizowanych obiektów. Taka słaba statystyka pomiarowa dla obszaru lutowania jest spowodowana utrudnionym uchwyceniem na obrazie SEM pozostałości spoiwa. Spowodowane jest to słabym różnicowaniem morfologicznym powierzchni i pozostałości lutu przy tym znacznym stopniem zagładzenia powierzchni na całym zabytku, co z kolei jest charakterystyczne dla pierwszego typu łączenia (Rys. 66).

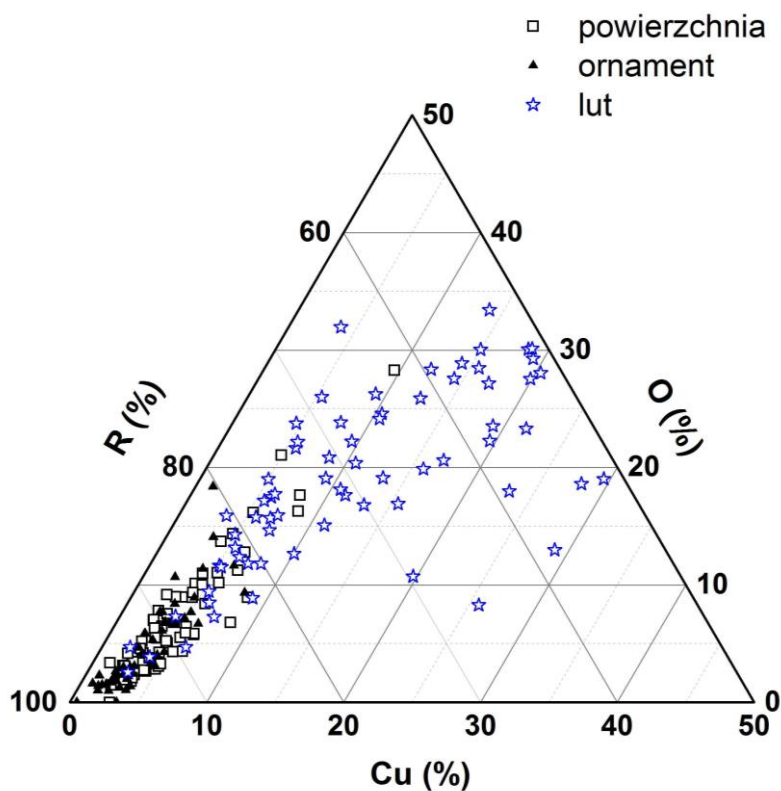
Drugi i trzeci typ łączenia, pokazany na Rys. 67 – 69, jest charakterystyczny dla ozdób ze skarbu odnalezionego w Rajskowie. Tabela 22 przedstawia skład pierwiastkowy ozdób w ich obszarach technologicznych.

Tabela 22. Skład EDX ozdób z Rajskowa z roboczym wyróżnieniem obszarów technologicznych. Wynik podany jako średnia z n-pomiarów punktowych EDX oraz jako Δ – zakres zmienności n, LLD=0.1, $1\sigma < 30\%$.

Roboczy obszar technologiczny		Ag	Cu	Bi	Au	Pb	Hg	Sn	Zn	Sb	O
Powierzchnia	średnia (n=67)	85.6	4.4	0.6	0.8	0.6	0.9	0.2	0.01	0.01	6.9
	Δ	50.6-97.1	1.3-9.6	<4.0	<3.4	<3.5	<4.0	<2.1	<0.8	<0.5	<28.3
Ornament	średnia (n=51)	89.5	3.2	0.6	0.8	0.3	0.8	0.2	0.1	<0.1	4.7
	Δ	74.7-99.0	0.5-8.1	<3.1	<3.4	<3.5	<4.0	<2.1	<0.9	<0.1	<18.4
Lut	średnia (n=70)	46.2	16.4	1.1	0.9	1.3	0.8	4.0	0.4	2.0	26.7
	Δ	2.2-90.2	2.2-57.3	<9.5	<6.4	<7.0	<3.8	<24.7	<2.3	<19.5	2.7-56.3

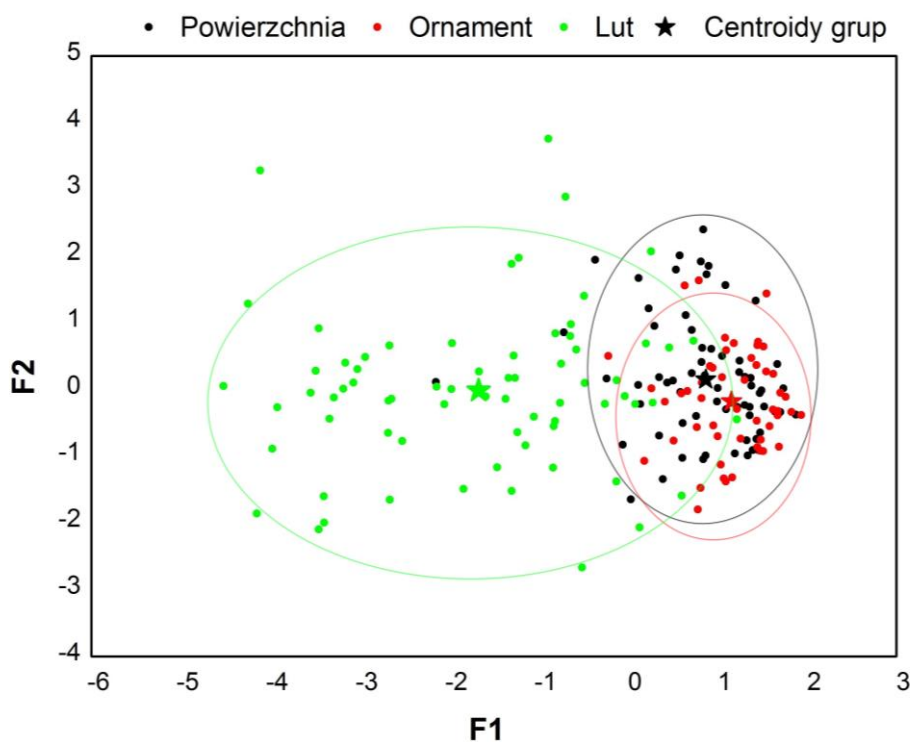
Jak widać z Tab. 22 skład pierwiastkowy powierzchni i ornamentu jest podobny. W obszarze lutowania widoczne jest wzbogacenie w główny składnik lutu chemicznego - Cu (śr. 16.4%wg.), oraz w niskotopliwe - Sn (śr. 4.0%wg.), Pb (śr. 1.3%wg.), Sb (śr. 2.0%wg.) oraz Bi (śr. 1.1%wg.) i Zn (śr. 0.4%wg.) przy znacznym stopniu utlenienia obszaru (śr. 26.7%wg.). Wzbogacenie w tlen odpowiada tutaj, widocznym na obrazie SEM (Rys. 67 i 68), „chmurzastym” strukturom tlenkowym charakterystycznym dla drugiego typu łączenia. Przy czym zawartość tlenu w obszarze lutowania wynosi od 2.7 – 56.3 %wg., zatem ta niższa jego zawartość odpowiada trzeciemu typowi łączenia bez rozbudowanych struktur tlenkowych (Rys. 69). Drugi i trzeci typ łączenia nie da się rozróżnić na podstawie zawartości pozostałych pierwiastków i mogą one współwystępować jednocześnie w danym obiekcie.

Rysunek 70 przedstawia porównanie zawartości O i Cu (jako głównego składnika lutu chemicznego) w stopie dla serii ozdób ze skarbu Rajsków w trzech obszarach technologicznych wyróżnionych na podstawie stopnia utlenienia obszaru lutowania.



Rysunek 70. Ozdoby, skarb z Rajskowa. Wyniki SEM – EDX. Zestawienie względnych zawartości Cu i O w stopie w trzech obszarach technologicznych dla wszystkich pomiarów EDX (n =188) wykonanych dla serii obiektów.

Rysunek 71 przedstawia graficznie wyniki analizy LDA (przyporządkowanie a posteriori w grupach pokazuje Tab. 23) uwzględniające podział na robocze obszary technologiczne w zbiorze Rajsków. Dane uzyskano dla wszystkich n - pomiarów w zbiorze dla zawartości Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg i O (%wg. wzgl.).



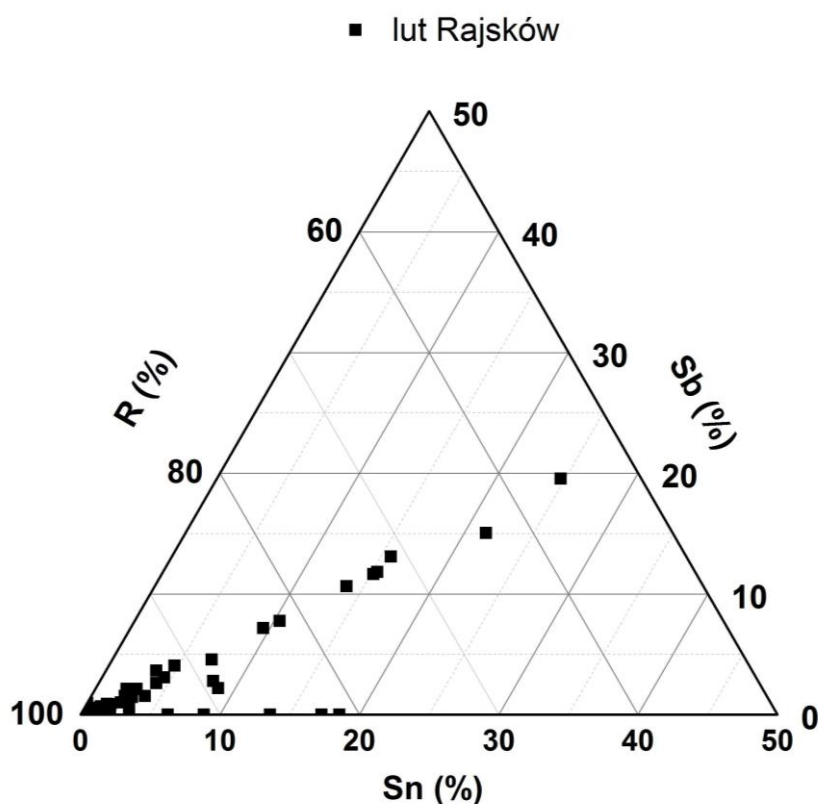
Rysunek 71. Wyniki LDA dla grupy ozdób z Rajskowa z podziałem na robocze grupy technologiczne (7 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg i O; 3 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

Tabela 23. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla roboczych obszarów technologicznych ozdób z Rajskowa ; n – ilość wyników analiz punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 71.

n/%	Powierzchnia	Ornament	Lut
Powierzchnia	28	37	2
	42%	55%	3%
Ornament	22	29	0
	43%	57%	0%
Lut	12	5	53
	17%	7%	76%

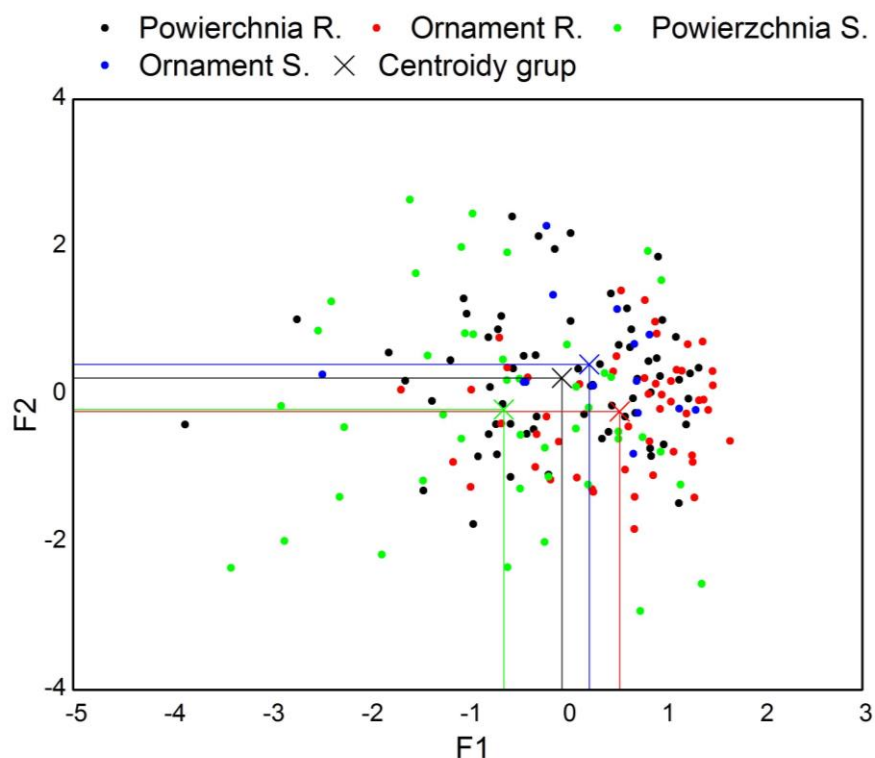
Wyniki analizy LDA (Rys. 71 i Tab. 23) dla zbioru ozdób z Rajskowa wskazują na słuszność założenia dwóch a nie trzech obszarów technologicznych. Dobrze wydzielony jest jedynie obszar lutowania (76%), skład powierzchni i ornamentu jest podobny, co widać już z wyników zamieszczonych w Tab. 22. W związku z czym w dalszych studiach obszary powierzchni i ornamentu nazywane będą *bazą surowcową*.

Porównując wyniki analiz składu pierwiastkowego uzyskanych dla obiektów z obu skarbów (Tab. 21 i 22), dla Rajskowa skład lutu znacznie odróżnia się od bazy surowcowej (Rys. 71, Tab. 23). Względem paciorków ze Słuszkowa obszar lutowania w Rajskowie jest znacznie utleniony i wzbogacony w Cu (do 57.3%wg.), Bi (do 9.5%wg.), Pb (do 7.0%wg.), oraz Sb (do 19.5%wg.) i Sn (do 24.7%wg). Co jest istotne wzrost zawartości Sn w lucie na ogół odpowiada wzrostowi zawartości Sb i stopnia utlenienia obszaru. Rysunek 75 przedstawia liniową korelację zawartości Sn, Sb w stopie w obszarze lutowania ozdób ze skarbu odnalezioneego w Kaliszu - Rajskowie.



Rysunek 72. Obszar lutowania ozdób ze skarbu z Rajskowa. Wyniki SEM – EDX. Zestawienie względnych zawartości Sb i Sn w stopie.

Porównanie składu pierwiastkowego bazy surowcowej, to jest ornamentu i powierzchni, ozdób z obu skarbów przedstawiają wyniki analizy LDA umieszczone na Rys. 73 i w Tab. 24.



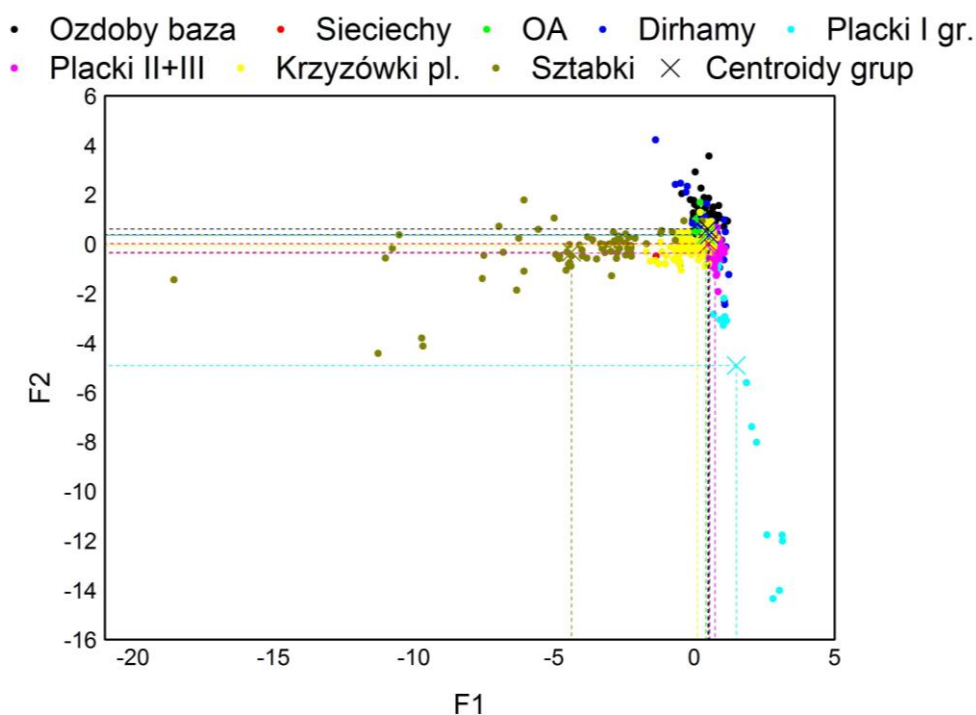
Rysunek.73 Wyniki LDA analizy składu bazy surowcowej (powierzchnia, ornament) obiektów ze skarbu odnaniezonego w Słuszkowie i Rajskowie. (7 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg i O; 4 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne wraz z położeniem wektorów w grupach.

Tabela 24. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla bazy surowcowej ozdób z dwóch skarbów (R - Rajsków, S – Słuszków); n – ilość wyników analiz punktowych EDX w grupie. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 73.

n/%	Powierzchnia R.	Ornament R.	Powierzchnia S.	Ornament S.
Powierzchnia R.	11	15	20	21
	16%	22%	30%	31%
Ornament R.	5	24	12	10
	10%	47%	23%	20%
Powierzchnia S.	6	11	16	11
	12%	25%	36%	25%
Ornament S.	3	6	3	2
	21%	43%	21%	14%

Jak widać w zestawieniu powyżej, z Rys. 73 i Tab. 24, skład bazy surowcowej ozdób pochodzących z dwóch odmiennych skarbów, jest podobny. Najlepsze przyporządkowanie w grupie wykazuje obszar ornamentu obiektów z Rajskowa (47%), co może być spowodowane tym, iż jego skład jest zmieniony przez składniki właściwego lutu dyfundujące w procesie cieplnym przebiegających w temperaturze do 1600°C do bazy surowcowej (Walters 1983, Duczek 1985).

Dowodem na to, że powierzchnia ozdób jest zmieniona składowo przez lut są wyniki analizy LDA (Rys. 74, Tab. 25) przedstawiające porównanie składu powierzchni ozdób (bazy surowcowej) ze składem powierzchni wcześniej analizowanych obiektów muzealnych wykonanych bez użycia lutowania.



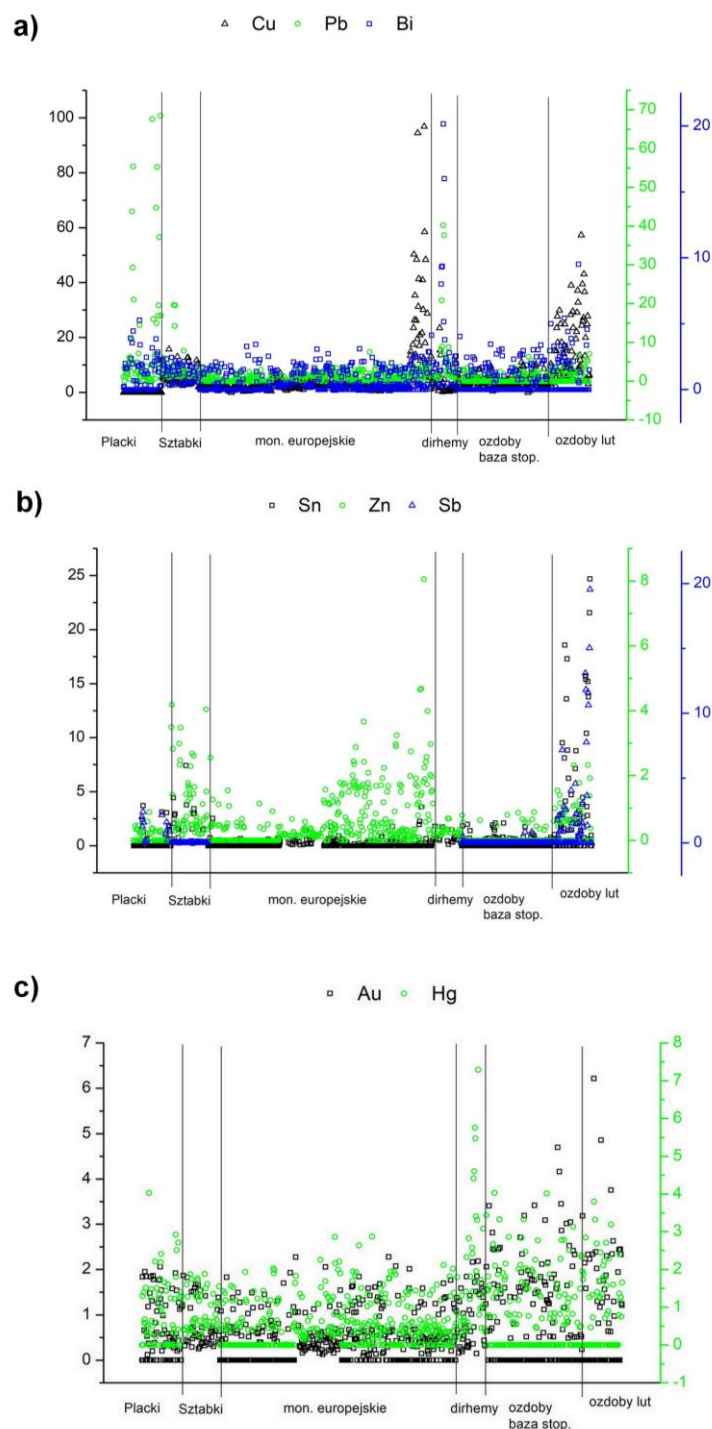
Rysunek 74. Wyniki LDA dla składu stopu bazy surowcowej ozdób ze skarbów Słuszków i Rajsków (Ozdoby baza) oraz innych obiektów muzealnych: OA – denary Ottona i Adelajdy, reszta opisu na legendzie (8 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn, Zn; 8 grup). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne wraz z położeniem wektorów w grupach.

Tabela 25. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana dla bazy surowcowej ozdób z dwóch skarbów; n – ilość wyników analiz punktowych EDX pasujących do grupy. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 74.

n/%	Ozdoby	Sieciech	OA	Dirhemy	Krzyżówki polskie (powierzchnia)	Placki Igr.	Placki II + III grupa	Sztabki
Ozdoby	58	25	58	26	3	0	6	0
	33%	14%	33%	15%	2%	0%	3%	0%

Z Rys. 74 i Tab. 25 wynika, że skład bazy surowcowej w 33% (dla n = 58) odpowiada zadanej grupie. Reszta punktów pomiarowych znajduje się w strefie centroidów grup europejskich monet Sieciecha i Ottona i Adelajdy oraz wschodnich dirhemów.

Na Rys. 75 (poniżej), zestawiono porównanie składu pierwiastkowego (%wg. wzgl. w analizowanym zbiorze Cu, Pb, Bi, Sn, Zn, Sb, Au, Hg) dla obszarów technologicznych ozdób oraz obiektów muzealnych (jak na Rys. 74), to jest monet europejskich - denary Sieciecha, denary Ottona i Adelajdy, krzyżówki polskie, dirhemów i srebra surowego - placki, sztabki. W przypadku ozdób, zgodnie z Rys. 73, uwzględniono zbiorczo skład bazy surowcowej, natomiast przedstawiając skład krzyżówek jako części analizowanego zbioru monet europejskich, wzięto pod uwagę ich skład oznaczony dla powierzchni i dla rdzeni we wżerach.



Rysunek 75. Porównanie wyników analizy EDX w n – punktach pomiarowych w grupach referencyjnych obiektów muzealnych (monety europejskie, dirhemy, placki, sztabki) oraz obszarów technologicznych ozdób (lut, baza stopowa) pochodzących ze skarbu Rajsków i Słuszków wyrażone jako %wg. wzgl. dla Cu, Bi, Pb, Sn, Zn, Sb, Au, Hg (LLD = 0.1%wg., $1\sigma < 30\%$): a) zawartość Cu, Pb i Bi; b) zawartość Sn, Zn i Sb; c) zawartość Au i Hg.

Jak widać na Rys. 75 obszar lutu znacznie różni się swoim składem od bazy stopowej (surowcowej) ozdób, co omówiono wcześniej na Rys. 70 i 71 i zestawiono w Tab. 21 i 22. Baza stopowa, co jest zgodne z wynikami LDA przedstawionymi na Rys. 74 i w Tab. 25, jest podobna jeśli chodzi o zawartość Cu, Pb i Bi (Rys. 75: a) po części do dirhemów oraz w znacznym stopniu do monet europejskich poza obszarem wzbogacenia monet krzyżowych w Cu, odpowiadającemu składowi rdzeni odsłoniętych na powierzchni przez proces korozji.

Zawartość Sn i Zn w bazie stopowej ozdób jest natomiast inna niż dla monet europejskich, które charakteryzują się większą zawartością Zn będącego, jak wykazały przedstawione w poprzednich rozdziałach badania, potencjalnym składnikiem rdzenia monetarnego. Zawartość Sn i Zn w bazie stopowej ozdób jest bardziej podobna do dirhemów. Placki i sztabki, jak wykazano na Rys. 74 i w Tab. 25, są odmienne surowcowo od bazy stopowej ozdób (Rys. 75).

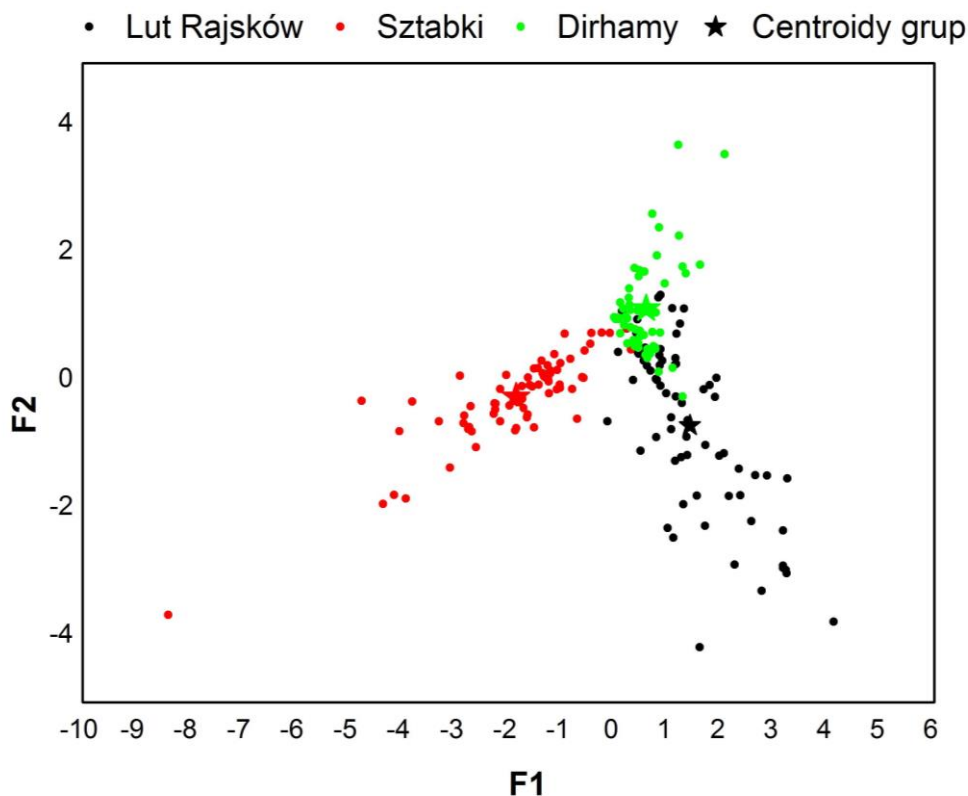
Obszar lutu w ozdobach jest wzbogacony w Cu, podobnie jak rdzenie monet krzyżowych. Dodatkowo wykazuje, podobnie jak dirhemy, podwyższoną zawartość Bi (Rys. 75: a). Co jest istotne i przedstawione powyżej na Rys. 75, obszar lutowania jest bogaty w Sn i Sb. Antymon, jako niskotopliwy produkt ekstrakcji złożowej, występuje jedynie w plackach ale na zdecydowanie niższym poziomie i nie w korelacji z Sn (Rys. 75: b). Względem bazy stopowej w lucie widoczna jest większa zawartość Zn (Rys. 75: b) ale jest ona na zdecydowanie niższym poziomie niż maksymalna wartość dla rdzeni krzyżówek czy sztabek srebra.

Jak pokazano na Rys. 75: c, ozdoby wykazują wzbogacenie w Au i Hg, gdzie zawartość Hg jest wyższa tylko w przypadku dirhemów.

Skład lutu to wypadkowa składu pierwotnego mieszaniny lutującej oraz procesów cieplnych, jakim zabytek został poddany w trakcie wytwarzania, co miało również wpływ na zmianę składu powierzchni bazowej, do której przylutowywano ornament.

Zgodnie z literaturą (Merkel 2016, Eniosova i Mitoyan 2011) uznaje się, że dirhemy jako produkt masowo występujący w skarbach średniowiecznych a będący już w obiegu od VII w., mogły być używane do przetopu i produkcji między innymi ozdób. Jak wykazano na Rys. 74 w swoim składzie odpowiadają bazie surowcowej ozdób jedynie w 15%.

Rysunek 76 i Tabela 26 przedstawiają analizę LDA podobieństwa składu monet wschodnich do lutu w kontekście możliwości użycia w lutowaniu również masowo występujących sztabek srebra.



Rysunek 76. Wyniki LDA dla składu stopu lutu, sztabek srebra i dirhemów jako potencjalnych surowców. (8 parametrów: Ag, Cu, Bi, Au, Pb, Hg, Sn, Zn; 3 grupy). F1, F2 – funkcje klasyfikacyjne.

Tabela 26. Tabela przyporządkowania LDA uzyskana lutu, sztabek srebra i dirhemów; n – ilość wyników analiz punktowych EDX pasujących do grupy. Tabela odpowiada analizie graficznej przedstawionej na Rys. 76.

n/%	Lut	Sztabki	Dirhemy
Lut	44	0	26
	63%	0%	37%
Sztabki	0	63	7
	0%	90%	10%
Dirhemy	3	0	51
	6%	0%	94%

Powyższe wyniki analizy LDA, pokazują, iż skład lutu jest inny niż sztabek natomiast jedynie w 37% przyporządkowanie grupy n - pomiarów dla lutu odpowiada składowi dirhemów.

Podsumowując, otrzymane wyniki analiz składu pierwiastkowego ozdób pozwoliły na wytypowanie trzech rodzajów lutu w oparciu o ich charakterystykę morfologiczną. Podział ten związany jest głównie ze stopniem utlenienia obszaru lutu a co za tym idzie, obszar wzbogacony w tlen jest również bogatszy w pierwiastki niskotopliwe i mające duży potencjał utleniający takie jak Cu, Bi, Sn, Sb i Pb. Wszystkie te składniki, zgodnie ze starożytnymi zapisami złotniczymi (Pliniusz 1929, Papirusy Lajdejskie X) mogą wchodzić w skład mieszaniny zwanej lutem chemicznym. Jednakże znaczny stopień utlenienia obszaru lutu w przypadku ozdób z Rajszkowa mógłby być również efektem użycia lutowania metalicznego w warunkach utleniających. Porównanie składu pierwiastkowego bazy surowcowej, to jest powierzchni ornamentu i powierzchni poza ornamentem, z danymi referencyjnymi uzyskanymi z analiz składu innych opisanych w rozdziałach poprzednich obiektów, pokazuje, iż skład ten jest podobny do monet europejskich i po części do dirhemów typowanych jako obiekty pewne do użycia w przetopie wtórnym. Część składu bazy surowcowej jest zmieniona poprzez dyfuzję cieplną składników lutu do powierzchni (Walters 1983, Duczko 1985). Skład lutu jest różny od materiału referencyjnego w znacznym stopniu i jedynie w 37% podobny do stopu dirhemów. Powyższe wyniki stały się podstawą do pogłębienia studiów technologicznych w oparciu o analizy fizyko-chemiczne nad masowym materiałem jakim są ozdoby w skarbach. Obecnie realizowane są dwa projektu badawcze, stanowiące ciąg dalszy badań. Analizy obejmują około 500 obiektów ze skarbów polskich i skandynawskich oraz są uzupełnione o dokładniejsze studia ich składu pierwiastkowego i o analizę chemiczną pozostałości węglowych lutu chemicznego bazującego na dodatku żywic organicznych (Miśta – Jakubowska et al. 2019).

VI.2. Analiza składu izotopowego ołowiu.

Badanie stosunków izotopowych ołowiu jest podstawową metodą stosowaną do określania pochodzenia złożowego zabytków. Jest to niezbędne do względnego datowania zabytków w odniesieniu do danych historycznych na temat funkcjonowania kopalń w danym okresie i cyrkulacji obiektów użytkowych powstałych z wytopu rudy z tych kopalń. Jest to jedyna metoda datowania obiektów wykonanych ze stopów metali w skład których wchodzi ołów i srebro. Do badania stosunków izotopowych ołowiu stosuje się spektrometrię mas z jej różnymi wariantami opisanymi szerzej w Rozdziale V. Ze względu na duże możliwości rozdzielania molekuł analizowanych jonów, co pozwala na eliminację interferencji masowych, stosuje się powszechnie spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej z analizatorem wielokanałowym (MC – ICP - MS). Jednak ta technika wymaga rozpuszczenia próbki przed wprowadzeniem jej do układu pomiarowego, co stoi w sprzeczności z wymogiem analiz nieinwazyjnych w obszarze badań nad dziedzictwem kulturowym. Poza tym rozpuszczenie próbki, powstałej ze stopienia różnych źródeł surowca, prowadzi do błędnego wnioskowania historycznego. Stąd użyta w przedstawianej pracy w mikroniszcząca ablacja laserowa (w układzie ICP - QMS, patrz Rozdział V) jako metoda pobierania próbki jest właściwą metodą badania obiektów, dla których, ze względu na technologię wytopu, jest konieczny pomiar w różnych miejscach.

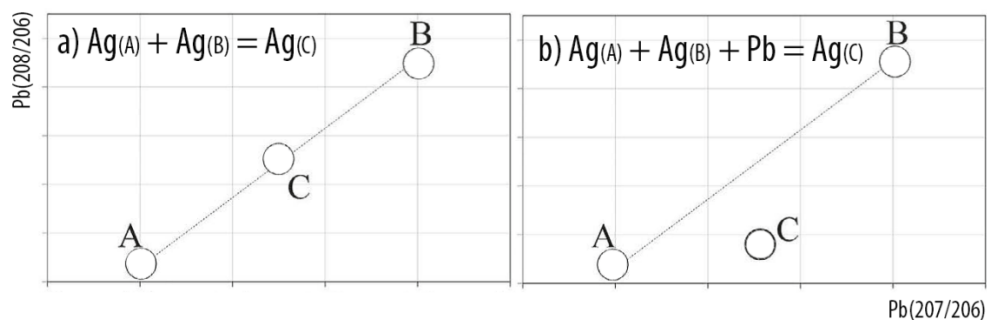
Ze względu na możliwe interferencje masowe od jonów Hg^{204} (abundancja 6.87%) i Pb^{204} (Woods 2014¹) uzyskane z pomiarów LA – ICP - QMS dane przedstawiono w funkcji stosunków $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. W analizie statystycznej LDA tylko te stosunki są przeliczane jako miara podobieństwa w grupach zadanych apriori. W tym przypadku analiza LDA została użyta w celu znalezienia podobieństwa n - pomiarów uzyskanych dla grup w oparciu o porównanie obliczonych odległości Mahalanobiusa punktów pomiarowych od centroidów tych grup (patrz rozdział V). Taka procedura statystyczna pozwala na uwzględnienie w analizie proveniencyjnej wszystkich uzyskanych danych liczbowych. Dodatkowo w pracy przeprowadzono porównanie wyników analizy LDA z uwzględnieniem wszystkich n-pomiarów w grupie jako wariantu

¹ http://read.nxtbook.com/agilent/agilentbooks/icpqqqhandbook/sectionfour_one.html z dnia 24.07.2019r.

szczegółowego jak i arytmetycznej wartości średniej dla obiektów w grupie nazwanej wariantem ogólnym.

Przed przystąpieniem do analizy danych uzyskanych dla zabytków przeprowadzono weryfikację użyteczności metodologii na przykładzie danych złożowych jako punktu odniesienia do badania proveniencji geologicznej oraz wykonano test metody w oparciu o dobrze rozpoznane pochodzeniowo dirhemy (patrz poniżej Rozdział VI.2.1).

Opracowane poniżej dane złożowe (patrz Rozdział VI.2.2) zostały otrzymane dzięki zastosowaniu technik niszczących spektrometrii mas MC – ICP - MS i TIMS. W niniejszej pracy do analizy zabytków użyto mikroniszczący wariant SM (spektrometrii mas) tj. LA – ICP - QMS. Umożliwiło to oznaczenie stosunków izotopowych Pb w 40 miejscach/obiekt, przy opracowaniu wyników odrzucono błędy grube uwzględniając powtarzalność wyników. W kontekście możliwości użycia przetopów z innych obiektów i użycia niejednorodnych izotopowo złóż, a co za tym idzie w konsekwencji niejednorodności izotopowej całego obiektu, użycie techniki nieniszczącej w skali makro wydaje się być słuszne i istotne historycznie. Skład stopu jest już uśredniany na etapie pozyskiwania surowca i zmieszania, co przedstawia obrazowo Rys. 80 (Merkel 2016, Pernicka 2014). Na Rys. 80:a zmieszanie srebra A i B daje srebro C, którego skład jest średnią ważoną A i B a jego znaczniki izotopowe wypadają pomiędzy wartościami odpowiadającymi A i B. W odróżnieniu do mieszania, kupelacja jako metoda pozyskania srebra ze złoża (patrz rozdział II) wymaga niekiedy dodania Pb (z innego źródła, gdy proces przebiega z galeny ubogiej w Pb) do ekstrahowanego srebra. Kupelacja (patrz opis w rozdziale II) z dodatkiem Pb łamie związek pomiędzy A i B, jednak stosunki izotopowe dla C są zależne od danych dla Pb dodanego (Rys. 80: b).



Rysunek 80. Metody otrzymywania srebra wraz z położeniem zmierzonego stosunku izotopowego dla tych modeli: a) zmieszania, b) procesu dodatnia ołowiu obcego.

Techniki niszczące SM uśredniają wynik już na etapie pobierania próbki i jonizacji. Takie podejście zatracą informację historyczną o obiektach archeologicznych. Zastosowanie ablacji laserowej jako techniki pobierania próbki w badaniach zabytków przy zachowaniu wystarczającej statystyki pomiarowej ma na celu zminimalizowanie następstw uśrednień pomiarowych.

Poniżej przedstawiono wyniki analiz porównawczych otrzymane dla dwóch, zaproponowanych przeze mnie, wariantów analitycznych, polegających na badaniu pochodzenia złożowego w oparciu o:

a) wartości uśrednione z pomiarów dla jednego obiektu (jako wartość n - pomiarów przyjmując ilość pomiarów w grupie archeologicznej, np. $n = 5$ przebadanych placzków, z czego każde n otrzymane jest z uśrednienia około 40 pomiarów LA – ICP – QMS/obiekt po odrzuceniu błędów grubych). Procedura została nazwana *wariantem ogólnym*;

b) bez uśrednień uwzględniając wszystkie n - pomiarów w grupie archeologicznej, np. w placzkach ($n = \text{ok. } 40$ pomiarów, po odrzuceniu błędów grubych, LA – ICP – QMS/obiekt $\times$ liczebność grupy czyli np. 5 przebadanych placzków). Procedura została nazwana *wariantem szczegółowym*.

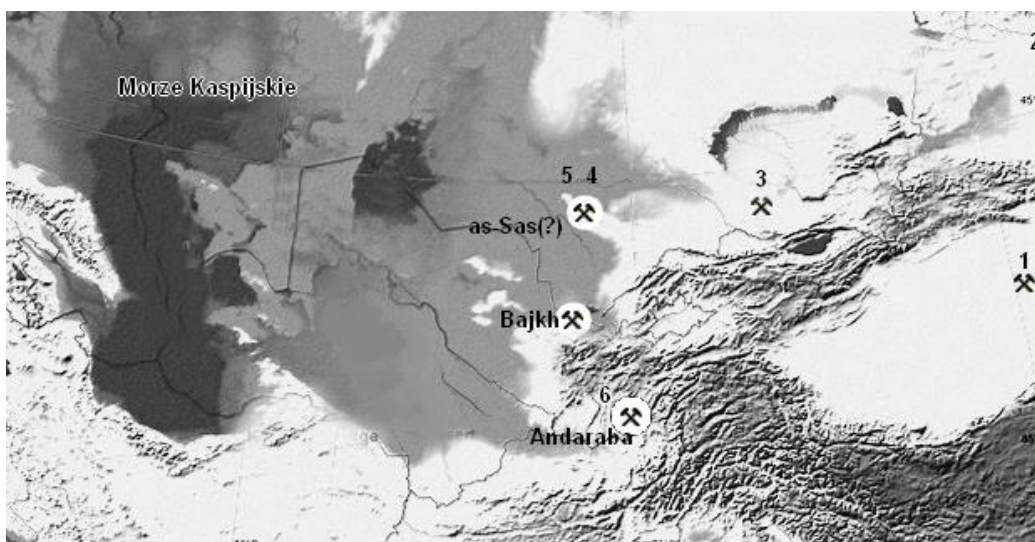
VI.2.1. Monety wschodnie. Dirhemy.

Test wiarygodności metody.

Rozdział ten opisuje przeprowadzony test wiarygodności techniki LA – ICP – QMS wraz z analizą statystyczną otrzymanych danych pomiarowych w odniesieniu do danych literaturowych. Ze względu na dobrze rozpoznany temat, w sprawdzaniu słuszności ścieżki analitycznej, bazowano na wynikach otrzymanych dla dirhemów (Merkel 2016). Prace literaturowe na temat pochodzenia złożowego dirhemów opierają się na zastosowaniu technik niszczących SM natomiast w niniejszej pracy przedstawiono porównawczo wyniki otrzymane z LA – ICP – QMS przy uśrednieniu wyników z n - pomiarów/obiekt (wariant ogólny) i przy uwzględnieniu wszystkich n - pomiarów/grupie (wariant szczegółowy) wraz z zastosowaniem analizy dyskryminacji liniowej (LDA).

Badania własne obejmują pomiary wykonane dla 10 dirhemów wybitych ok. połowy X w. w trzech mennicach arabskich: aš - Šaš (Taszkient = Tunket), Andaraba i Ma'din. Rysunek 81 przedstawia przybliżoną lokalizację tych mennic (Merkel et al. 2014). W skarbach polskich datowanych na wczesne średniowiecze odnajdywane są dirhemy pochodzące z około 80 mennic arabskich ².

² „Między Wschodem a Zachodem. Od Damaszku do Andaluzji – pieniądz islamski w wiekach średnich”: mnk.pl/images/upload/pliki/wystawy/Miedzy_Wschodem_a_Zachodem.pdf z dnia 10.03.2018r.

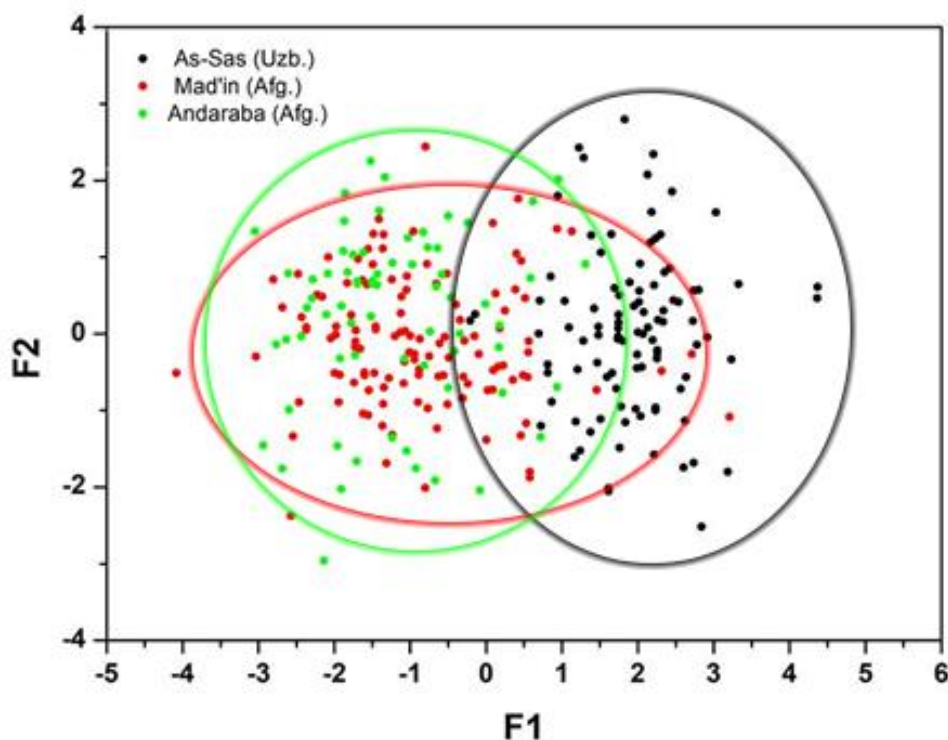


Rysunek 81. Lokalizacja mennic (gdzie „?” – dokładna lokalizacja nie znana), z których pochodzą przebadane izotopowo dirhemy wraz ze źródłami: 1 – Chiny (prowincja Xinjiang), 2 – Mongolia (źródło Yustid), 3 – Kirgistan (Tien Shan), 4 i 5 – Uzbekistan (Laszerek, Taszkient), 6 – Afganistan (dolina Panjhīr).

Mennica aš - Šaš związana była z dużymi kopalniami srebra Laskerek i Taszkient. Kopalnie eksploatowane były w czasie panowania dynastii Samanidów (874-999) (Dekówna 1971: s. 487). *Mennica Andaraba* znajdowała się w Afganistanie, blisko doliny Panjhīr (Cowell i Lowick 1988), gdzie zlokalizowane były, poświadczone źródłami pisanymi, duże złoża srebra. Podobnie produkcja mennicy Ma'din musiała opierać się na kruszcu kopalnym, o czym niedwuznacznie informuje sama nazwa mennicy - Ma'din to po arabsku „kopalnia”. Słowo to pojawia się sporadycznie na monetach już za Abbasydów we frazie „Ma'din aš - Šaš”. Za Samanidów zarówno określenie mennicy aš - Šaš, jak słowo Ma'din występują na monetach samodzielnie, odnosząc się do dwóch różnych mennic. Jednak lokalizacja mennicy Ma'din nie jest łatwa. Ośrodek o tej nazwie mógł się znajdować w każdym z poprzednio wspomnianych okręgów górniczych. Istnieją pewne przesłanki, aby łączyć omawiane monety z ośrodkiem górniczym Panjhīr. Zauważono bowiem, że na monetach z niedaleko położonych mennic w Balkh i Andarabie pojawia się zwrot „moc w ręku Allaha”, podobnie jak na niektórych z Ma'din, natomiast z innych dirhemów zwrot ten nie jest znany (Kmietowicz i Kubiak 1969: s. 291 - 292).

W związku z powyższym dirhemy, jako monety dobrze rozpoznane historycznie i wytopione bezpośrednio z rudy a nie z przetopu złomu, stanowią dobry materiał referencyjny do metodologicznych studiów porównawczych.

Na Rysunku 82 i w Tabeli 27 przedstawiono porównanie szczegółowej zmienności izotopowej dla wszystkich n - pomiarów w przebadanych grupach menniczych.



Rysunek 82. Badania własne. Wynik analizy dyskryminacyjnej LDA dirhemów (2 parametry: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 3 grupy), F1, F2 – funkcje dyskryminacyjne. Rysunek odpowiada danym z Tab. 27 – wariant szczegółowy.

Analiza graficzna LDA (Rys. 82) i macierz korelacji LDA (Tab. 27) monet rozróżnia od pozostałych te bite w mennicy aš - Šaš wykorzystującej złoża z Laskerek i Taszkientu. Dirhemy z mennic afgańskich mają podobny odcisk izotopowy, co pokrywa się z wiedzą archeologiczną, bazująca na tym, że produkcja w mennicy Andaraba i Ma'din mogła być oparta o wykorzystanie tych samych złóż z doliny Panjhīr.

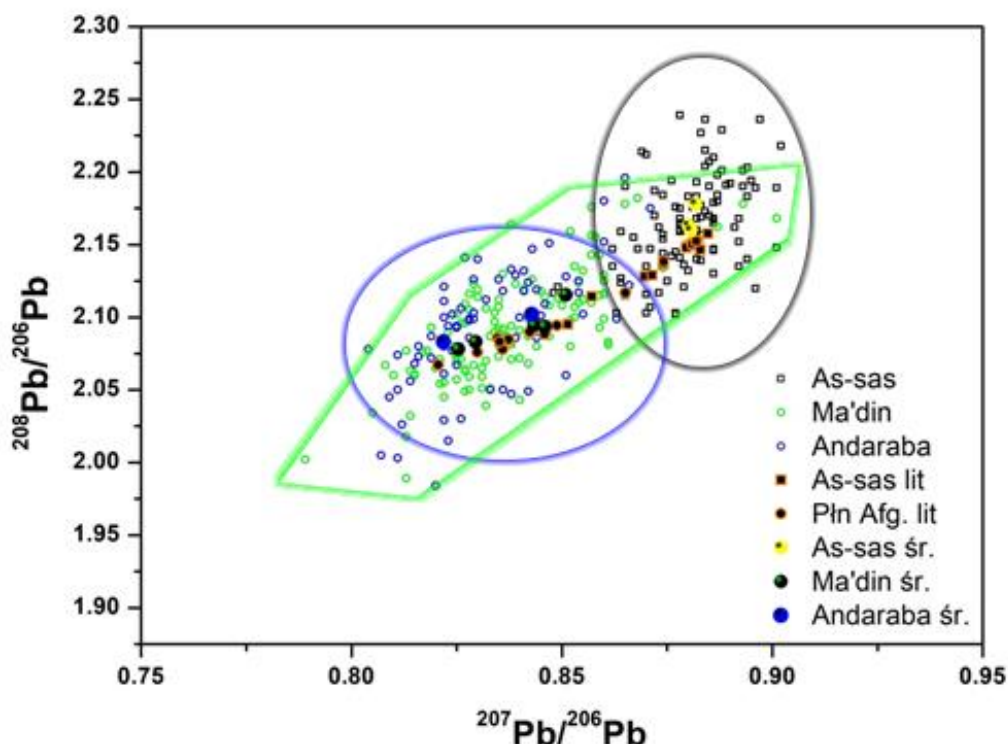
Tabela 27. Badania własne. Macierz korelacji (LDA) dla dirhemów z mennic Ma'din, aš - Šaš oraz Andaraba. Rys. 82 przedstawia analizę graficzną LDA dla wariantu szczegółowego.

(%)	Zmienna	Aš - šas	Ma'din	Andaraba
Wariant szczegółowy	Aš - šas (Uzb.)	98	2	
	Ma'din (Afg.)	7	49	44
	Andaraba (Afg.)	9	30	61
Wariant ogólny	Aš - šas	100		
	Ma'din		40	60
	Andaraba		100	

Zarówno w wariancie ogólnym jak i szczegółowym, powyższa macierz korelacji LDA wyróżnia grupę uzbecką dirhemów. W przypadku monet afgańskich widoczne jest użycie tego samego surowca w grupach, jednak podział pomiędzy dwie mennice jest inny w przypadku dwóch podejść analitycznych. Dla wariantu szczegółowego podział jest mniej więcej pół na pół, w wariancie ogólnym dirhemy z Andaraby są w 100% przyporządkowane do Ma'din podczas, gdy przyporządkowanie w grupie Ma'din jest porównywalne do wariantu szczegółowego. Istotną różnicą jest tutaj udział surowca uzbeckiego (do 9%) w produkcji dirhemów afgańskich. Wobec powyższego sens historyczny w obu wariantach analitycznych jest ten sam, a występujące tutaj różnice klasyfikacyjne można uznać za nieistotne.

Otrzymane z badań własnych stosunki izotopowe dla dirhemów zestawiono z danymi literaturowymi. Zastosowano podział na dirhemy północno - afgańskie pochodzące z mennic Andaraba (2 szt.) i Ma'din (5 szt.) oraz uzbeckie z mennicy aš - Šaš (3 szt.). Monety referencyjne pochodzą z mennicy aš - Šaš (11 szt.) oraz tych zlokalizowanych na terenie północnego Afganistanu - Balkh i Andaraba (10 szt.). Lokalizacja mennic pokazana została powyżej na Rys.81.

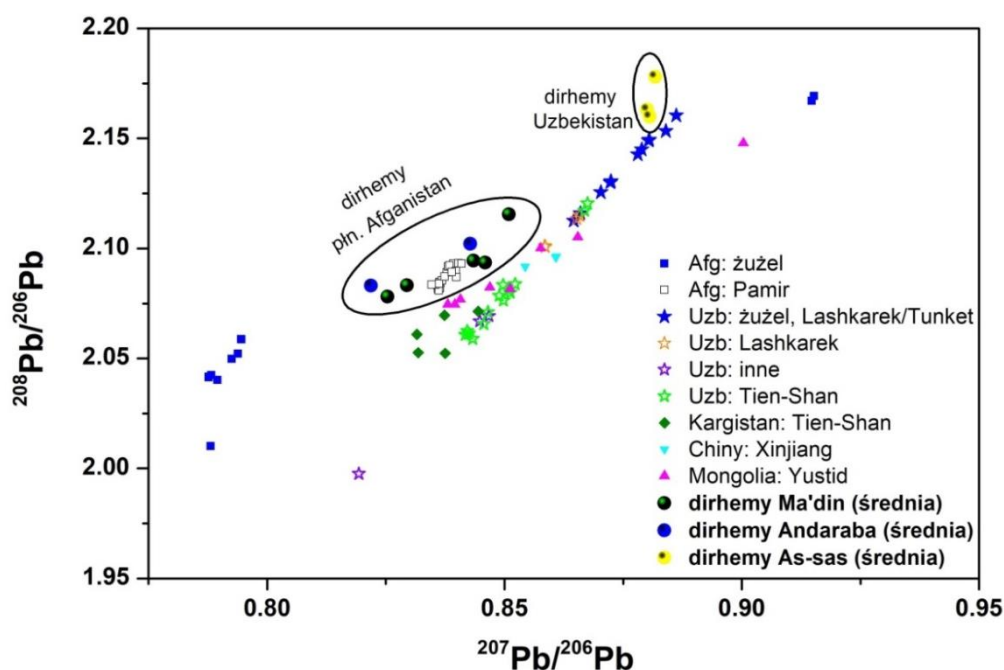
Rys. 83 przedstawia zestawienie liniowe wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla dirhemów badanych i referencyjnych. Porównano wyniki otrzymane przy zastosowaniu wariantu ogólnego i szczegółowego.



Rysunek 83. Dirhemy. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Zestawienie danych literaturowych z pomiarowymi własnymi uwzględniające dwa warianty analityczne.

Z zestawienia powyżej widać, że podział na dirhemy północno-afgańskie i uzbeckie jest zachowany (podobnie jak na Rys. 82, Tab. 27) w przypadku obu wariantów, a wartości uśrednione dla badań własnych są zbliżone do danych literaturowych. Trzeba pamiętać, że monety referencyjne to nie te same monety, które zostały przebadane w trakcie prac własnych stąd możliwe rozbieżności o ile zachowana zostanie spójność historyczna.

Rysunek 84 przedstawia zestawienie danych własnych dla wariantu ogólnego w kontekście badania proveniencji złożowej. Przyporządkowanie dirhemów do złóż jest właściwe, to znaczy odpowiadające lokalizacji geograficznej mennic, w których zostały wybite.



Rysunek 84. Dirhemy i dane złożowe. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Zestawienie złożowych danych literaturowych z wynikami badań własnych stosując wariant ogólny (średnia).

Tabela 28 przedstawia wyniki analizy LDA dla badania proveniencji złóżowej dirhemów korzystając z danych literaturowych i dwóch podejść analitycznych zastosowanych do wyników badań własnych.

Tabela 28. Macierz korelacji (LDA) dla zmiennego zbioru dirhemów (dane lit., wariant ogólny i szczegółowy) i danych złożowych (6 grup, dwie zmienne $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).

(%)		brak dopasowania	U	A	M	K	Ch
Dirh. płn. afg.	Wariant szczegółowy	40	6	29	5	16	4
	Wariant ogólny	43	14	43			
	Lit.	68	8	25			
Dirh. uzbeckie	Wariant szczegółowy	79	16	2			3
	Wariant ogólny	100					
	Lit.	93	7				

W przypadku dirhemów uzbeckich widać, że dla wszystkich trzech przypadków podobieństwo do złóż jest niewielkie, z 100% brakiem przyporządkowania złożowego dla wariantu ogólnego. Dla danych literaturowych (Lit.) i wariantu szczegółowego pojawia się wkład od złóż uzbeckich. Dodatkowo dla wariantu szczegółowego występują niewielkie wkłady od złóż afgańskich oraz chińskich. Niemniej stosując wariant szczegółowy uzyskujemy lepsze przyporządkowanie do złóż. Niestety wynosi ono zaledwie 21%, co wskazuje na brak właściwych danych złożowych. Tym bardziej, że sytuacja jest powtarzalna dla wariantu ogólnego (przyporządkowanie wynosi 0%) i danych literaturowych (przyporządkowanie 7%).

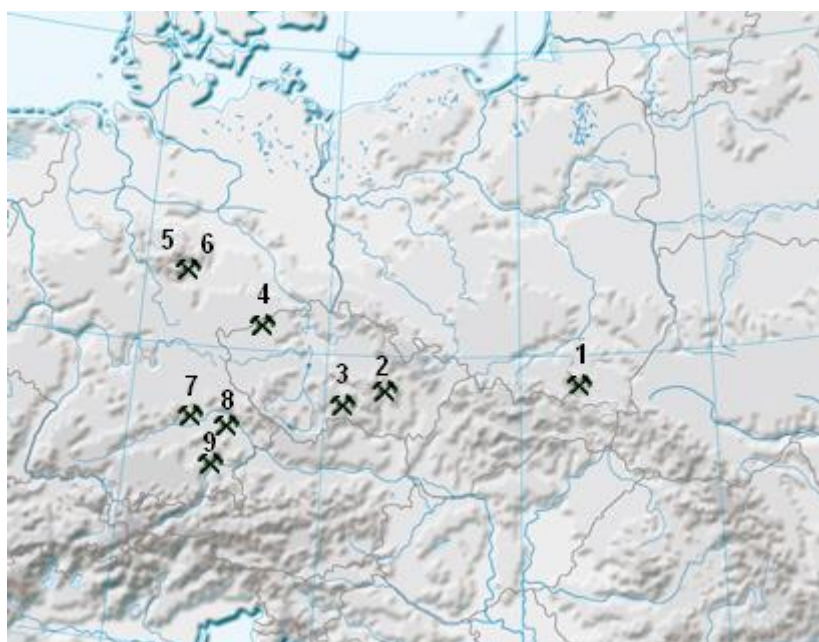
Monety afgańskie wykazują znacznie bardziej niejednorodną strukturę izotopową (Rys. 82 i 83), co widać dla wariantu szczegółowego. Jednakże ze względu na słabe rozdzielenie izotopowe złoża uzbeckiego od kirgistańskiego i chińskiego informacja proveniencyjna może być tu obarczona błędem (złoża są podobne izotopowo co wykazano niżej w Tab. 31). Jak widać z Tab. 28 dla wszystkich trzech przypadków największy wkład występuje od złóż afgańskich, co jest zgodne lokalizacyjnie i historycznie. Najslabiej przyporządkowane do złóż są tutaj dane literaturowe, w ok. 20% mniej niż dane uzyskane z zastosowania wariantu szczegółowego i ogólnego.

Analiza wyników uzyskanych dla dirhemów skazuje, że wariant szczegółowy daje najlepsze przyporządkowanie złożowe, które jest zgodne historycznie i nie powoduje utraty informacji izotopowej o obiekcie wynikającej z dodatkowego, oprócz technologicznego (Rys.80), uśrednienia pomiarowego i statystycznego.

Użyta metodologia bazująca na wariancie szczegółowym dobrze dopasowuje dirhemy do mennicy w tym ich lokalizacji (Rys. 82, Tab. 27) wyróżniając dirhemy bite w mennicy Aš - šas zlokalizowanej na terenie Uzbekistanu. Graficzne porównanie danych literaturowych stosunków izotopowych monet z uzyskanymi danymi z LA – ICP - QMS wykazuje zgodność przy zachowaniu podziału na dirhemy uzbeckie i afgańskie zarówno dla wariantu szczegółowego jak i ogólnego (Rys. 83 i 84). Wyniki analizy złożowej przedstawione w Tab.28 pokazują, w przypadku dirhemów uzbeckich, że wariant szczegółowy pozwala na lepsze przyporządkowanie złożowe odpowiadające lokalizacji geograficznej mennicy Aš - šas. Podczas gdy wariant ogólny nie wykazuje żadnego dopasowania. W przypadku dirhemów afgańskich dopasowanie dla trzech rozpatrywanych przypadków jest podobne i zgodne historycznie (Tab. 28).

VI.2.2. Złóża.

Poniżej zestawiono opracowanie wybranych danych literaturowych dla wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ złóż geologicznych mających związek z omawianymi w pracy zabytkami. Złóża te mogły wchodzić w skład surowca srebrowego używanego w produkcji obiektów będących w obiegu w okresie wczesnego średniowiecza. Z terenu Europy uwzględniono dane dla próbek z wychodni Olkusz – Chrzanów - Pomorzany: OlkChrzPom (Polska), Kutna Hora i Pribram (Bohemia - Czechy) (Ettler et al. 2015) oraz z Niemiec – Górny Harz, Freiberg, i Rammelsberg (Hatz et al. 1991, Lehmann 2011, Merkel 2016), Gammersham (Merkel et al. 2014), Oberlausitz i Buchberg (Ettler et al. 2015) (Rys.85). Dane izotopowe z Kutnej Hory i Pribramu w obliczeniach połączono jako jedną grupę ze względu na znaczne podobieństwo izotopowe.

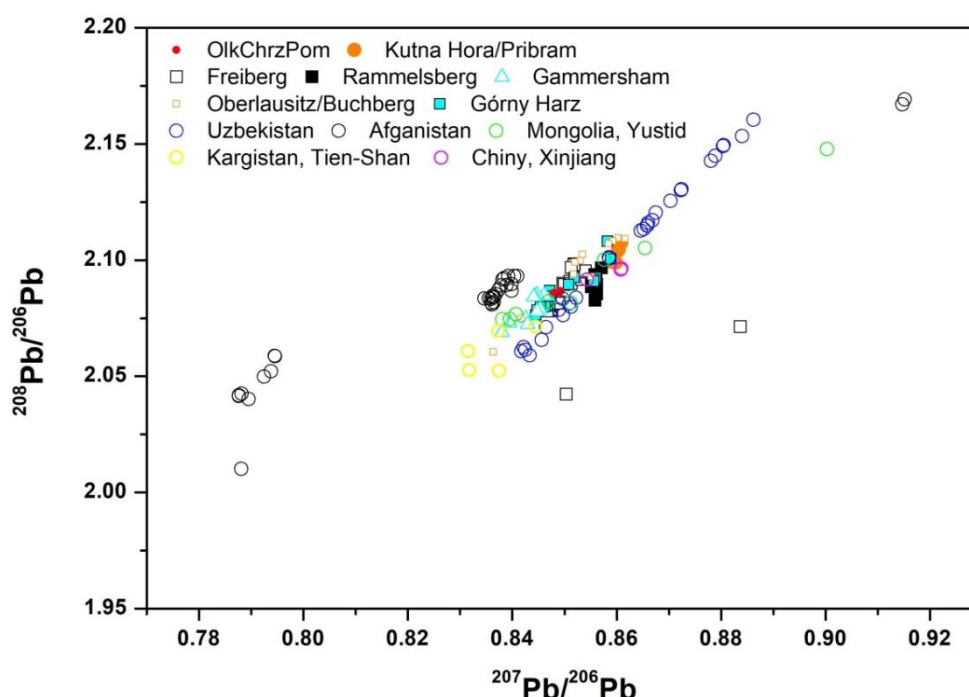


Rysunek 85. Mapa lokalizacji uwzględnionych w obliczeniach złóż europejskich: 1- OlkChrzPom, 2 – Kutna Hora, 3 – Pribram, 4 – Freiberg, 5 i 6 – Rammelsberg, Górny Harz, 7 – Buchberg, 8 – Oberlausitz, 9 – Gammersham.

W kontekście możliwości użycia surowca do produkcji monet i ozdób z przetopu dirhemów (m.in. Merkel 2016) w badaniach uwzględniono złoża z terenu Afganistanu (Lehmann 2011, Merkel et al. 2014, Pavlova i Borisenko 2009), Uzbekistanu (Lehmann 2011), Kirgistanu (Chiaradia et al., 2006), Mongolii (Pavlova & Borisenko 2009) oraz Chin (Chiaradia et al. 2006) (patrz Rys. 81 powyżej). W obiegu, w dobie wczesnych

wieków średnich, mógł być również kruszec ze złóż uwzględnionych w pracy S. Merkel'a (2014, s. 50: Fig. 4.1), jednak brak jest wystarczających danych izotopowych dotyczących tych złóż. Ponieważ baza złożowa ciągle jeszcze wymaga weryfikacji i uzupełnień, na potrzeby niniejszej pracy, w celu weryfikacji metodologii uwzględniono tylko najbardziej prawdopodobne złoża.

Rysunek 86 przedstawia zestawienie złóż uwzględniając ich charakterystykę izotopową ołowiu dla wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Stosunki te, ze względu na dostępność literaturową, są zmienną użytą w dalszych analizach.



Rysunek 86. Literaturowe izotopowe dane złożowe zestawione jako stosunek $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Z Rysunku 86 wynika, iż uwzględnienie wszystkich danych literaturowych w badaniu proveniencji złożowej zabytków może być obarczone znacznym błędem. Wynika to z tego, iż izotopowe „odciski palca” dla złóż z różnych regionów są podobne lub pokrywają się. Jak wynika z analizy LDA (Tab. 29) przyporządkowanie aposteriori do grupy, czyli względnie dobre rozdzielanie izotopowe, wykazują złoża z Rammelsbergu (85%), Afganistanu (91%), Kirgistanu (80%) i Chin (67%), gorsze złoża z Uzbekistanu (53%). Największy stopień niejednorodności izotopowej wykazują złoża z terenu Freibergu, Oberlausitz, Górnego Harzu i Mongolii.

Tabela 29. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych izotopowych złóż mogących być surowcem do wytopu badanych zabytków.

	(%)	OCP	KHP	Fr	Ram	Ob	GH	Gam	U	A	M	K	Ch
PL	OlkChrzPom (OCP)	40					60						
Sł	KutnaHora /Pribram (KHP)		20						60				20
Niemcy	Freiberg (Fr)	10		31		17	28				7	7	
	Rammels. (Ram)				85						15		
	Oberlausitz (Ob)					36		9	36		9	9	
	Górny Harz (GH)	35	5	10	10	10		25			5		
	Gammersham (Gam)	40						50				10	
Wschód	Uzbekistan (U)		7	20					53			20	
	Afganistan (A)								6	91		3	
	Mongolia (M)		12	12			12	38	13				13
	Kargistan (K)							20				80	
	Chiny (Ch)										33		67

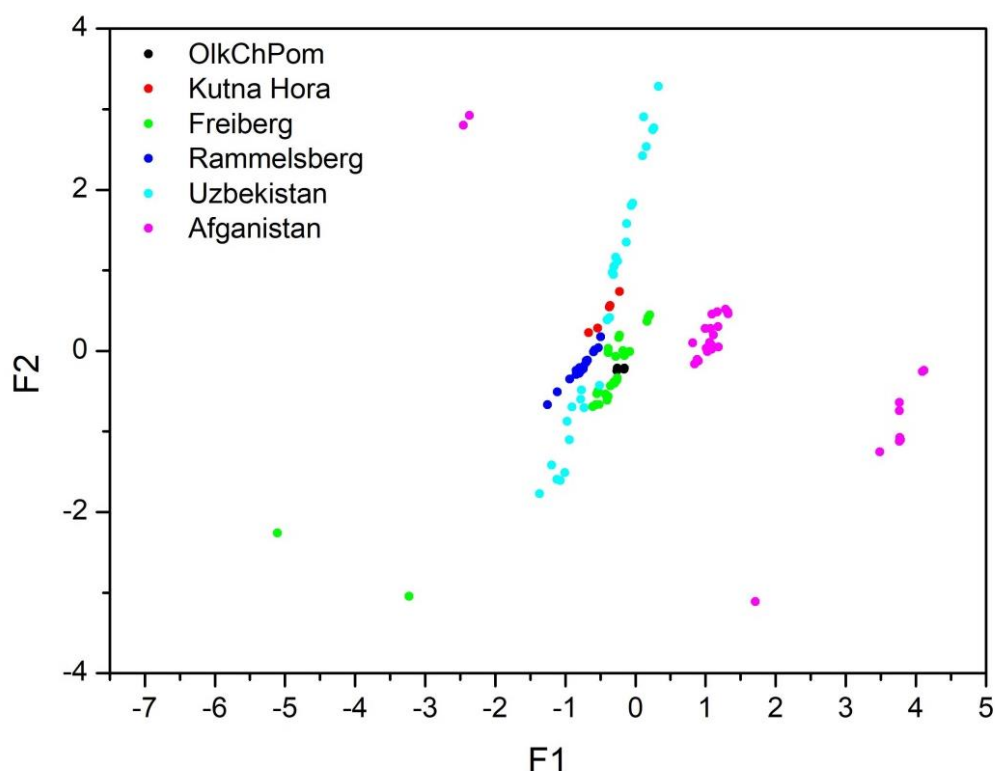
Podobieństwo izotopowe złóż wprowadza błąd w analizie proveniencyjnej stąd w dalszych badaniach uwzględniono złoża, które według danych historycznych (Merkel 2016, Rozmus 2013) były na pewno eksploatowane w okresie średniowiecza, a kruszec z tamtych terenów docierał na ziemie polskie. Tabela 30 przedstawia wyniki analizy LDA przeprowadzonej dla tych złóż.

Tabela 30. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych izotopowych wybranych złóż europejskich i wschodnich, n – liczebność grupy. Rysunek 87 zawiera graficzną interpretację analizy.

n		Złoże (%)	OCP	KHP	Fr	Ram	U	A
5	PL	OlkChrzPom (OCP)	100					
5	Sł	KutnaHora/Pribram (KHP)		40			60	
29	Niem.	Freiberg (Fr)	41	17	35	7		
26		Rammels. (Ram)		4		96		
32	Wsch.	Uzb. (U)		7	40		53	
30		Afg. (A)					6	94

W stosunku do wielkości zebranych w Tab. 29 przyporządkowanie w grupach w Tab. 30 jest wyraźnie lepsze, odpowiednio złoża OlkChrzPom wykazują zmianę z 40 na 100%, Kutna Hora/Pribram z 20 na 40%, Freiberg z 31 na 35%, Rammelsberg z 85 na 96%, Uzbekistan – bez zmian (53%) oraz Afganistan z 91 na 94%. Jedynie w przypadku złóż polskich (OlkChrzPom) oraz Rammelsbergu i Afganistanu rozdzielenie jest zadowalające, bliskie 100%. Najmniej jednorodne jest złożo z terenu Freibergu, stąd jeśli narzędzie statystyczne (LDA) użyte w kontekście proveniencji złożowej przyporządkuje nam dany zabytek lub zbiór do tego złoża, to prawdopodobieństwo dobrego przyporządkowania wynosi jedynie 35%. Grupa KutnaHora/Pribram jest podobna izotopowo w 60% do złóż uzbeckich i aż w 40% do Freibergu.

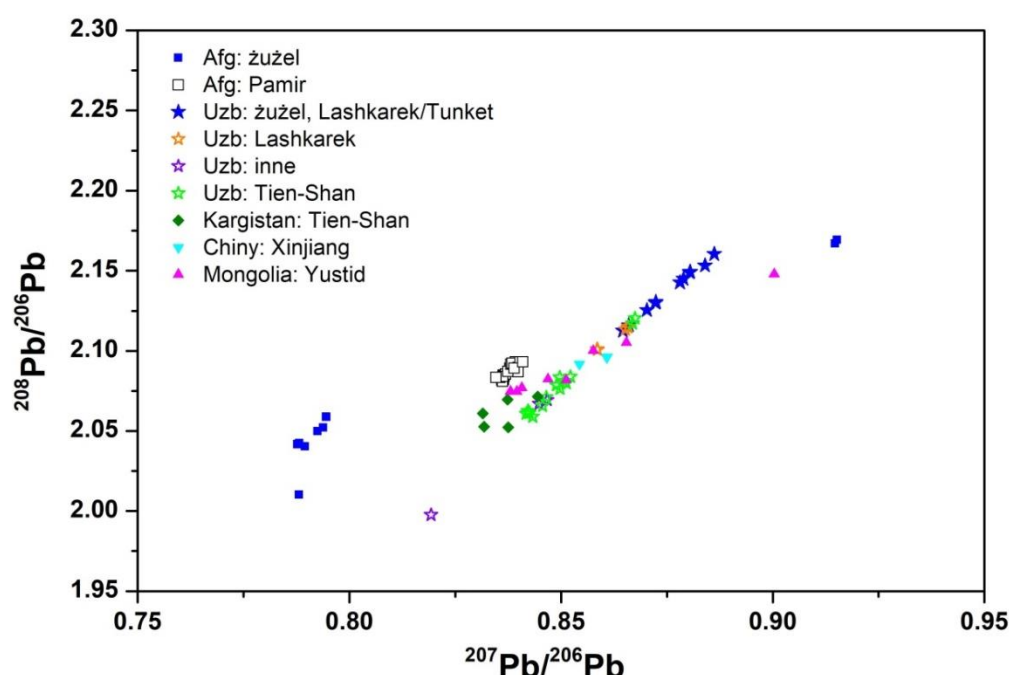
Wobec powyższego przyporządkowanie izotopowe obiektu do złóż o słabym stopniu przyporządkowania aposteriori do grupy jest obarczone znacznym błędem. Poniżej wyniki analizy graficznej danych z Tabeli 30.



Rysunek 87. Wynik analizy dyskryminacyjnej LDA (2 parametry: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 6 grup). Złóża istotne historycznie w analizie proveniencyjnej zabytków europejskich. Przedstawienie graficzne danych z Tab. 30.

Ze względów historycznych osobno rozpatrywane są złoża azjatyckie. Są one surowcem dla odmiennego typu monet – dirhemów opisanego izotopowo w Rozdziale VI.2.1. W trakcie analizy tych obiektów zostały wzięte pod uwagę wszystkie dane złożowe z rozpatrywanego terenu Azji tj. z Afganistanu, Uzbekistanu, Kirgistanu oraz Chin.

Poniżej przedstawiono zestawienie $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla złóż azjatyckich. W obrębie złóż z terenu Afganistanu oraz Uzbekistanu uwzględniono podział na uzyskany z wytopu rudy żużel oraz rudę (Lehmann 2011).



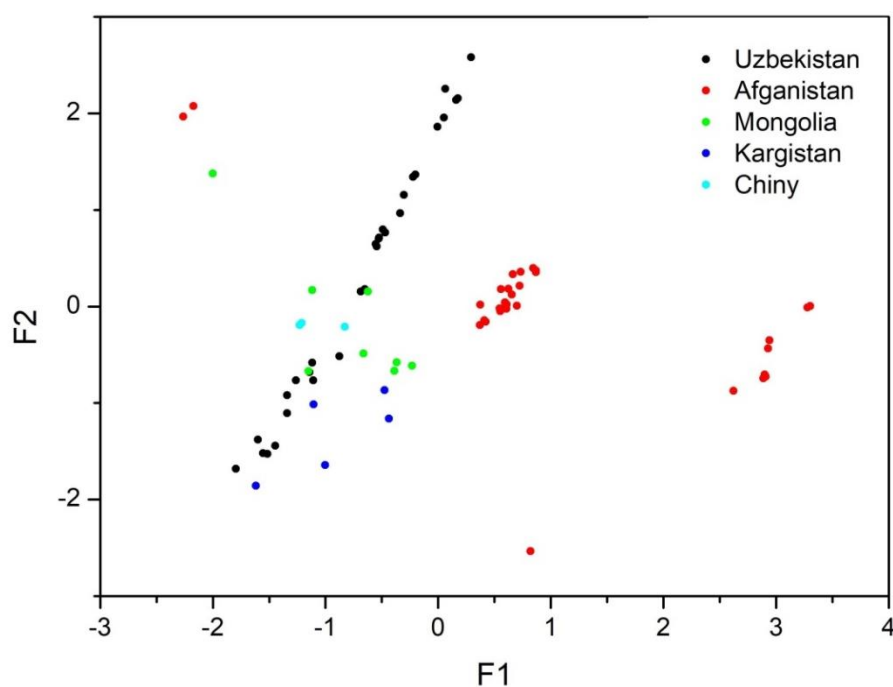
Rysunek 88. Literaturowe izotopowe dane złożowe z terenu Azji zestawione jako stosunek $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Zestawienie powyżej pokazuje znaczną różnorodność izotopową w obrębie złóż afgańskich, w tym dobre rozdzielenie danych uzyskanych dla żużla (Merkel et al. 2014) i z doliny Pamir (Pavlova i Borisenko 2009). Roboczo, w celu ułatwienia analizy, w obrębie złóż przyjęto podział na kraje. Wyniki analizy LDA złóż wschodnich zgrupowanych krajami przedstawiono w Tab. 31 i na Rys. 89.

Tabela 31. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych izotopowych złóż wschodnich przyporządkowanych do krajów. Tabela odpowiada graficznej prezentacji na Rys. 89.

(%)	U	A	M	K	Ch
Uzb. (U)	60		3	23	13
Afg. (A)	6	91		3	
Mongolia (M)	25		50		25
Kargistan (K)			20	80	
Chiny (Ch)			33		67

W stosunku do Tab. 29, dane w Tab. 31 pokazują podobne rozdzielanie dla złóż uzbeckich, kargistańskich i chińskich. Także złoża uzbeckie w tym przypadku są słabo rozdzielone i wykazują podobieństwo izotopowe zarówno do złóż europejskich (z Tab. 29: 20% Freiberg i 7% Kutna Hora/Pribram) jak i innych azjatyckich (Kirgistan ok. 20%). W porównaniu z danymi z Tab. 29 nieznacznie lepsze rozdzielanie wykazują złoża afgańskie (z 91 na 94%) oraz lepsze, ale niezadowalające, mongolskie (50%). Graficzne podobieństwa w grupach (krajach) przedstawia zestawienie LDA na Rys. 89.

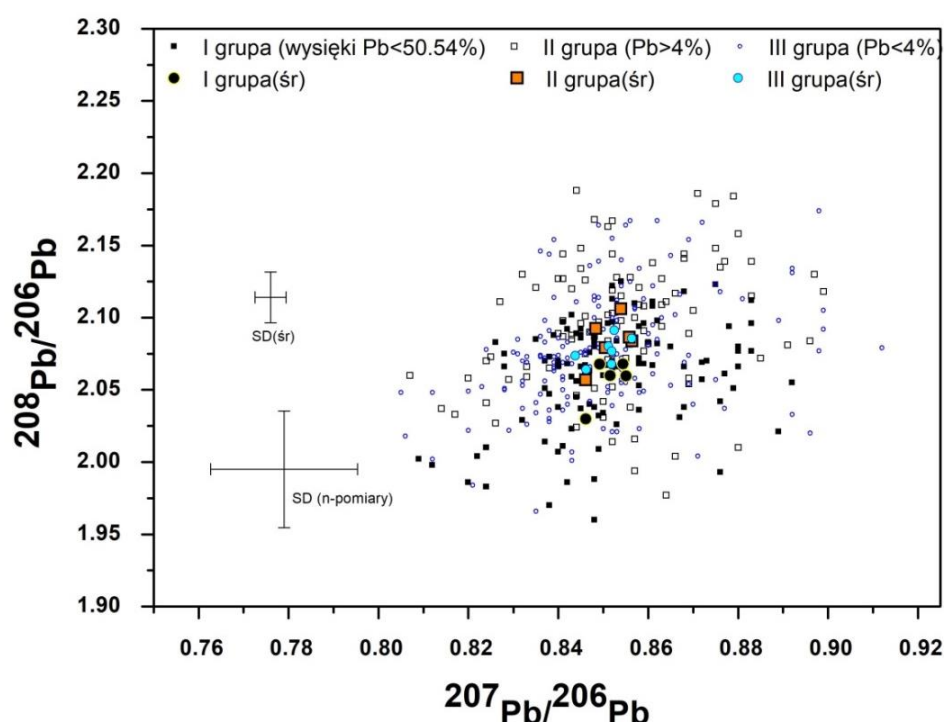


Rysunek 89. Wynik analizy dyskryminacyjnej LDA (2 parametry: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 5 grup). Złoża azjatyckie przyporządkowane do krajów istotnych historycznie dla analizy proveniencyjnej dirhemów. Przedstawienie graficzne odpowiada danym zawartym w Tab. 31.

VI.2.3. Obiekty archeologiczne.

VI.2.3.1. Srebro lane. Placki.

Rysunek 90 przedstawia zestawienie uzyskanych danych izotopowych dla placków srebrnych, przy czym w zestawieniu uwzględniono, opisany w Rozdziale VI.1.2 podział na grupy technologiczne według zawartości i charakteru skupień ołowiu na powierzchni. Celem zachowania tego podziału było sprawdzenie czy któraś z grup różni się izotopowo, co mogłoby być efektem dodatku obcego ołowiu do oczyszczenia surowki po ekstrakcji bezpośrednio ze złoza.



Rysunek 90. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla srebra surowego uwzględniająca wariant ogólny (śr.) i szczegółowy.

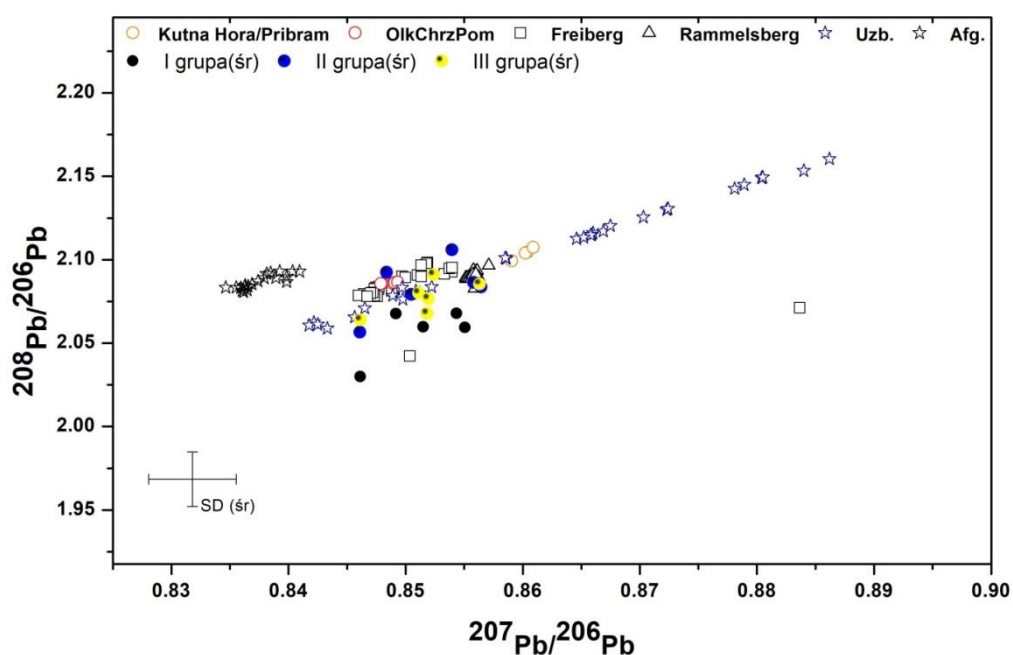
Z Rys. 90 dla wariantu ogólnego widoczne jest wydzielenie I grupy, co odpowiada 80% przyporządkowania do grupy w Tab. 32. Pozostałe grupy wykazują przesunięcie w stronę wyższych wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i podobieństwo do siebie (Tab. 32). Podobną zależność uzyskano w trakcie analizy wyników składu pierwiastkowego (patrz Rozdział VI.1.2).

Tabela 32. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych sreber surowych dla podejścia ogólnego i szczegółowego z podziałem na grupy ekstrakcyjne (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 3 grupy); n – liczebność pomiarów w grupie.

(%)	Grupa	I	II	III
Wariant szczegółowy	I grupa (n = 105)	56	22	22
	II grupa (n = 100)	21	58	21
	III grupa (n = 151)	35	34	31
Wariant ogólny	I grupa (n = 5szt.)	80		20
	II grupa (n = 6szt.)	17	17	67
	III grupa (n = 7szt.)	14	43	43

Analiza LDA dla wariantu szczegółowego i ogólnego pokazuje rozbieżności. Zwłaszcza dla II grupy placków wykazując w wariancie szczegółowym przyporządkowanie do grupy w 58% podczas, gdy dla wariantu ogólnego wynosi ono jedynie 17%. Ogólnie dla obu wariantów I grupa jest najlepiej wydzielona. Dalej dla wariantu szczegółowego wyraźne wydzielenie pokazuje II grupa – 58%. Wydzielenie I i II grupy może być tłumaczone tym, iż oznaczony na powierzchni Pb może być pochodzenia obcego (jako dodatek Pb w procesie kupelacji przedstawiony graficznie na Rys. 80: b). Dla III grupy jako grupy o największym stopniu ekstrakcji ołów ten mógł być już w części usunięty jako frakcja niskotopliwa PbO. W kontekście takiej interpretacji wariant ogólny wydaje się być obarczony błędem uśrednienia szczegółowego składu izotopowego.

Na Rys. 91 przedstawiono wyniki analizy proveniencyjnej dla placków. Przedstawia on położenie wartości uzyskanych z wariantu ogólnego ($\bar{x}$) na tle złóż mogących mieć udział w surowcu srebrnym zabytków. W kontekście uznania placków za produkt miejscowy, odnajdywany tylko w skarbach polskich i nielicznych skandynawskich, w obliczeniach LDA nie uwzględniono się złóż azjatyckich (Tab. 33).



Rysunek 91. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla placków w wariancie ogólnym (śr) i danych złożowych (lit.).

Tabela poniżej przedstawia wyniki analizy LDA dla badania proveniencji placków uwzględniając wariant szczegółowy i ogólny. Ze względu na słabe wydzielenie w grupach (patrz Tab. 32) w trakcie analizy nie uwzględnia się podziału placków na robocze grupy ekstrakcyjne.

Tabela 33. Macierz korelacji (LDA) dla placków i europejskich danych złożowych (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 5 grup); n – liczebność pomiarów w grupie.

	brak dopasowania	KHP	Fr	Ram	OCP
Wariant szczegółowy (n=356)	33	25	1	8	33
Wariant ogólny (n=18szt.)	50	6	17	17	11

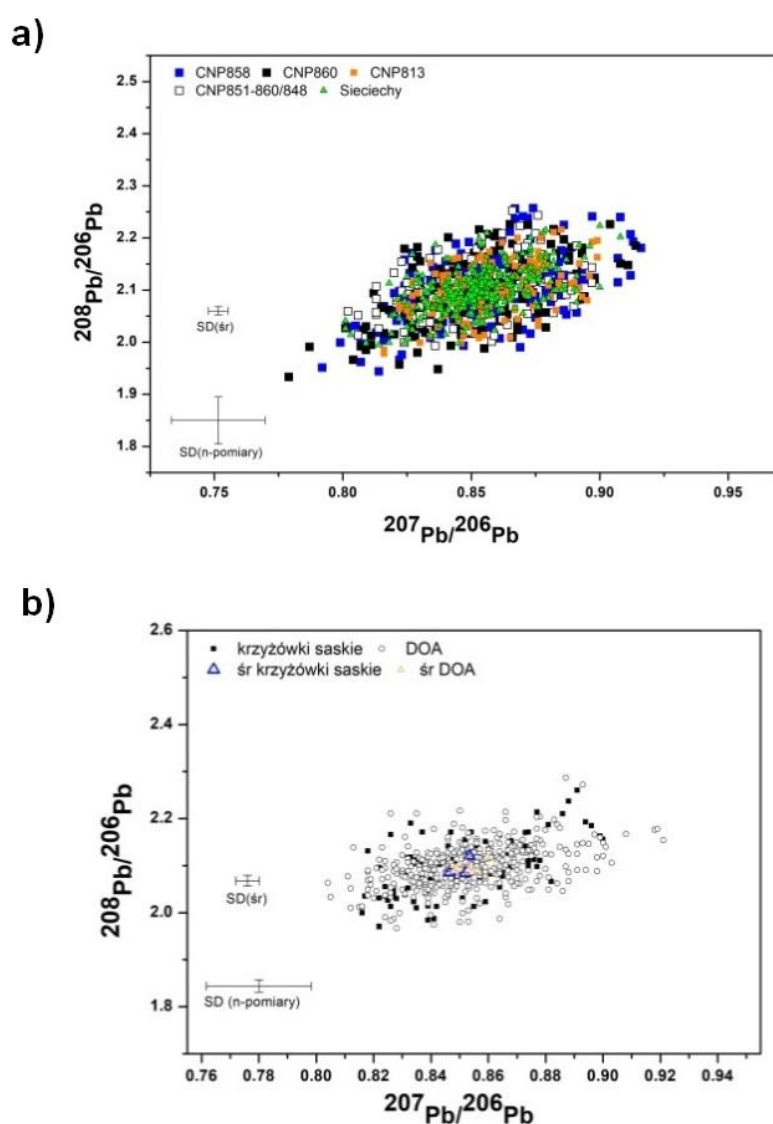
Dane uzyskane z analizy LDA są rozbieżne w zależności od zastosowanego wariantu analitycznego. Lepsze przyporządkowanie do grup złożowych wykazuje wariant szczegółowy (67%), zgodnie z którym dominujący wkład dają złoża polskie (33%) i czeskie (25%) natomiast złoża niemieckie w 34% stanowią dominujący udział złożowy dla wariantu ogólnego. Powstaje zatem pytanie: która metoda przedstawienia wyników jest zatem słuszna? W kontekście historycznym, związanym z odnajdywaniem placków głównie w skarbach z terenu polski, udział kruszcu polskiego powinien być dominujący

jak to wynika z wariantu szczegółowego. Znaczny udział kruszcu czeskiego również pokrywa się z danymi historycznym, które mówią o wykorzystaniu Pb z tamtych okolic w procesie kupelacji (m.in. Rozmus 2013). Udział kruszcu niemieckiego może być w tym kontekście tłumaczony jedynie podobieństwem izotopowym złóż niemieckich, zwłaszcza z Freibergu, do polskich i czeskich (patrz Tab. 30).

VI.2.3.2. Monety polskie i niemieckie.

Poniżej przedstawiono wyniki analiz szczegółowej i ogólnej zmienności izotopowej w grupach monet polskich i niemieckich wraz z wynikami analiz proveniencji złożowej.

Rysunek 92 przedstawia wyniki pomiarów MS dla monet z wydzieleniem ich odmian, przy czym dla monet niemieckich naniesiono wartości średnie z n – pomiarów/grupie (Rys. 92: b). Dla monet polskich na Rys. 92: a nie uwzględniono wartość średnich ze względu na jego czytelność.



Rysunek 92. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla monet europejskich:

a) polskich, b) niemieckich uwzględniająca wariant ogólny (b) i szczegółowy (a,b).

Tabele 34 i 35 przedstawiają analizę izotopową kruszcu odpowiednio monet polskich i niemieckich uwzględniając oba warianty analizy.

Tabela 34. Macierz korelacji (LDA) dla monet polskich (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 5 grup).

(%)	Grupa/odmiana	CNP858	CNP860	CNP 851-860/848	CNP813	Sieciechy
Podjęcie szczegółowe	CNP858		24	38	37	1
	CNP860		31	31	37	1
	CNP851-860/848		25	43	31	1
	CNP813		24	37	39	
	Sieciechy		24	38	36	2
Podjęcie ogólne	CNP858	22	33	23	22	
	CNP860		40	20	20	20
	CNP851-860/848	25	25	50		
	CNP813	40	20	20	20	
	Sieciechy		30	20	20	30

Jak widać z Tab. 34 monety polskie wykazują słabe przyporządkowanie w grupach, zarówno dla wariantu szczegółowego jak i ogólnego z największym przyporządkowaniem dla odmiany krzyżówek CNP851 - 860/848, odpowiednio 43% i 50%. Znaczne rozbieżności dla odmiennych wariantów uzyskano dla odmiany CNP858 i Sieciechów, dla których znacznie lepsze przyporządkowanie do grupy występuje w przypadku wariantu ogólnego. Jednak ze względu na znaczny stopień niejednorodności izotopowej w dalszej analizie monety polskie uznane zostały za jedną grupę kruszczową.

Analogiczna sytuacja występuje dla monet niemieckich (Tab. 35), gdzie niemożliwe jest ich rozdzielenie na drodze dyskryminacji liniowej. W związku z tym tworzą one, tak jak monety polskie, jedną grupę kruszczową.

Tabela 35. Macierz korelacji (LDA) dla monet niemieckich (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 2 grupy).

(%)	Grupa	SAS	DOA
Wariant szczegółowy	Denary saskie (SAS)	53	47
	Denary Ottona i Adelajdy (DOA)	52	48
Wariant ogólny.	SAS		100
	DOA	50	50

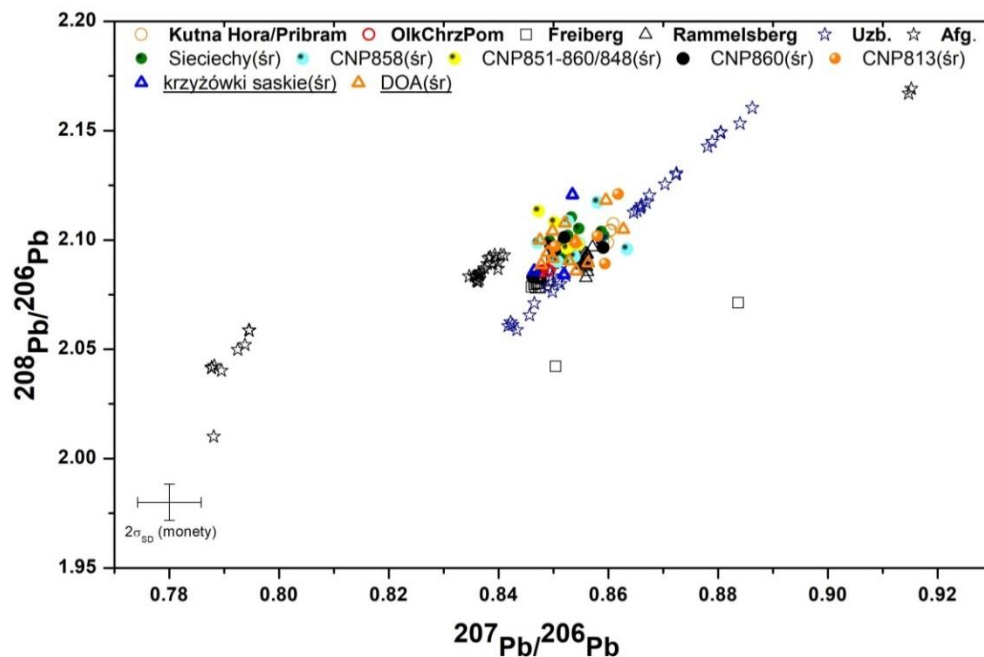
Tabela 36 pokazuje wyniki analizy dyskryminacyjnej dla omawianych powyżej dwóch grup monet to jest polskich i niemieckich.

Tabela 36. Macierz korelacji (LDA) dla monet polskich i niemieckich (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 2 grupy).

(%)	Grupa	polskie	niemieckie
Wariant szczegółowy	polskie	49	51
	niemieckie	47	53
Wariant ogólny	polskie	49	51
	niemieckie	477	53

Z danych zawartych w Tab. 36 wynika, iż niestety i w tym przypadku grupy monet nie dają się wydzielić zarówno stosując wariant szczegółowy jak i ogólny – podział jest identyczny procentowo. To z kolei przekłada się na wyniki analiz w kontekście proveniencji złóżowej (niżej Tab. 37), gdzie wyniki podziału dla dwóch grup monet (podział wg. krajów) dla szczegółowego wariantu analitycznego są podobne, niewielkie rozbieżności występują natomiast dla wariantu ogólnego.

Poniżej przedstawiono wyniki analizy proveniencyjnej dla monet. Rysunek 93 przedstawia położenie uśrednionych arytmetycznie wartości izotopowych (danych ogólnych) uzyskanych dla wszystkich typów i odmian monet polskich i niemieckich w odniesieniu do złóż.



Rysunek 93. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla monet (variant ogólny: śr) i danych złożowych (lit.).

Z zestawienia na Rys. 93 widać, iż wartości izotopowe monet skupiają się na podobnym obszarze. Jednak z wyników analizy LDA zamieszczonych w Tab. 37 dla wartości ogólnych monet polskich i niemieckich widać subtelne różnice w udziale złóż w kruszcu menniczym.

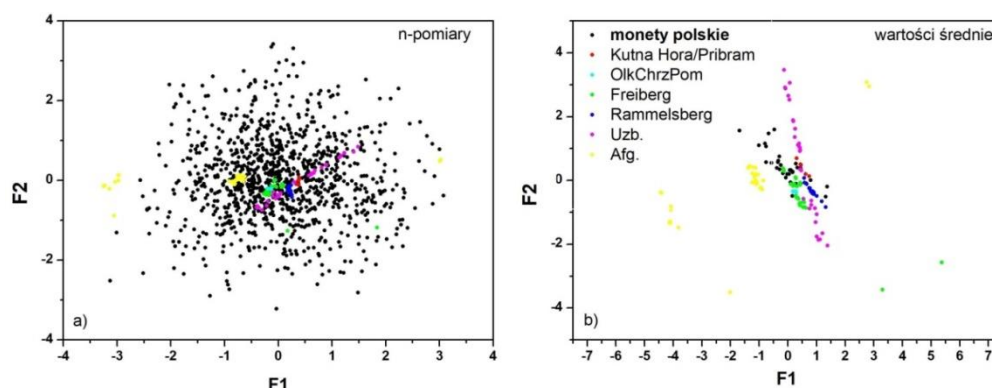
Tabela 37. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych monet polskich i niemieckich danych złożowych (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 7 grup); n – liczebność pomiarów w grupie; WSz – wariant szczegółowy, WO – wariant ogólny.

(%)		brak dopasowania	KHP	Fr	Ram	OCP	U	A
Monety polskie	WSz (n = 1050)	18	1	10	12	10	27	22
	WO (n = 33szt.)	64	6		9	15	3	3
Monety niemieckie	WSz (n = 494)	17	1	13	12	9	26	22
	WO (n=15szt.)	46	7	7	13	20		7

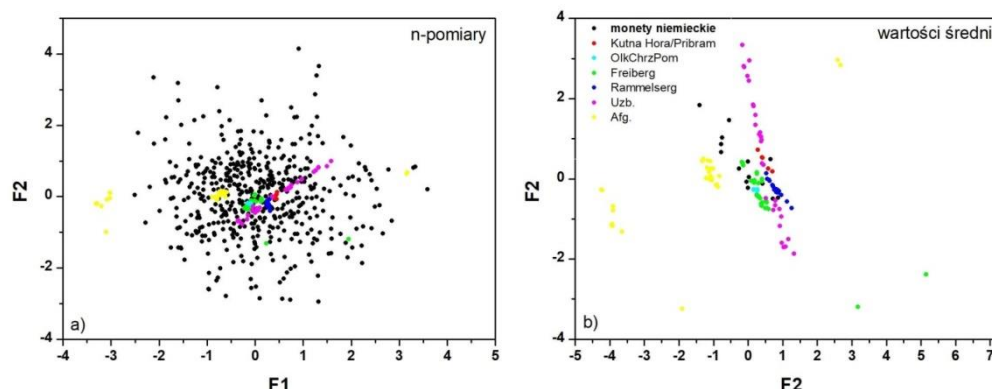
Wyniki analizy dyskryminacji liniowej z Tab. 37 pokazują w wariancie szczegółowym podobieństwo izotopowe kruszcu monet polskich i niemieckich. Dopasowanie izotopowe jest tutaj znaczne (ok. 82 i 83%). Duży jest udział złóż wschodnich, co zgadza się z koncepcją użycia przetopów dirhemów w produkcji wczesnośredniowiecznej z terenu Europy (Eniosova Mitoyan 2011, Eniosova 2009, Merkel 2016). Dodatkowo istotny jest wkład od złóż niemieckich oraz polskich. Bardzo mały jest udział złóż czeskich, co świadczy o odmienności kruszcu monet od placków, dla których udział tych złóż jest istotny (25% z Tab. 33). Pozwala to na stwierdzenie, że placki nie były surowcem do produkcji menniczej, co raczej wskazywałoby na ich funkcję płacidła lub użycie do produkcji innych niż badane obiektów.

Wariant ogólny, w stosunku do wariantu uwzględniającego wyniki wszystkich n - pomiarów, nieznacznie różnicuje proveniencyjnie monety polskie i niemieckie. Jednakże stopień przyporządkowania złożowego jest tutaj znacznie niższy, odpowiednio 36% dla polskich i 54% dla niemieckich monet. Nadal jest istotny wkład od złóż polskich przy niewielkim udziale złóż wschodnich, co wydaje się być sprzeczne z wnioskowaniem historycznym dotyczącym wykorzystania w przetopie dirhemów.

Poniżej przedstawiono graficzne zestawienie wyników LDA, odpowiednio dla monet polskich – Rys. 94 i monet niemieckich – Rys.95.



Rysunek 94. Analiza proweniencji złotych. Wynik analizy LDA monet polskich (2 zmienne: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 7 grup): a) wariant szczegółowy, b) wariant ogólny.



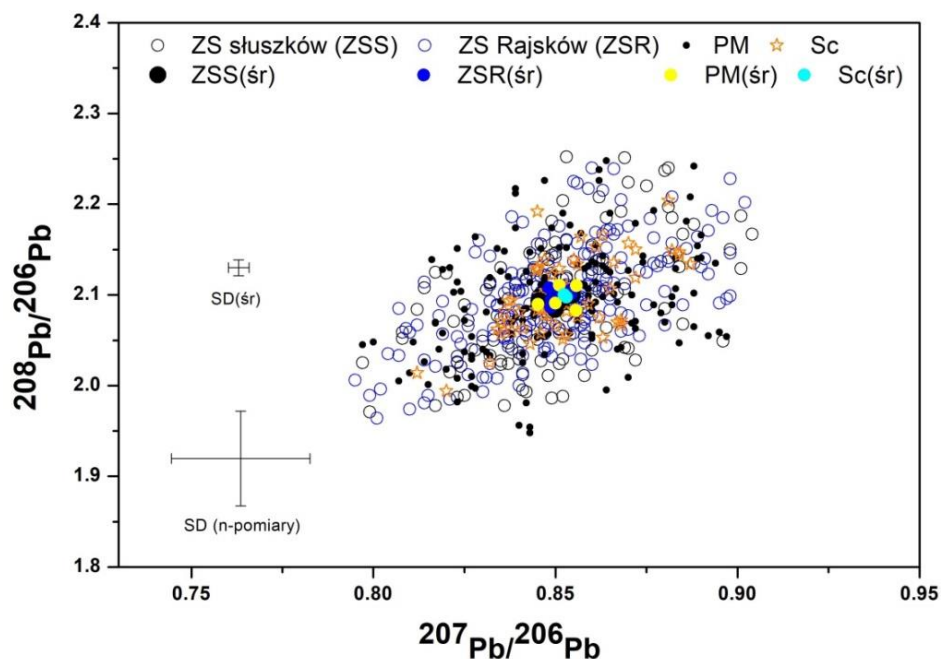
Rysunek 95. Analiza proweniencji złotych. Wynik analizy LDA monet niemieckich (2 zmienne: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 7 grup): a) wariant szczegółowy, b) wariant ogólny.

Z powyższych zestawień graficznych widać, że zarówno dla monet polskich jak i niemieckich wartości średnie w wariancie ogólnym zajmują obszar pomiędzy danymi dla złóż czeskich i afgańskich w górnym obszarze diagramu LDA, w dolnym obszarze nakładają się na pozostałe rozpatrywane złoża. Taki układ może być efektem przetopu ze złóż czeskich i afgańskich (zgodnie z Rys. 80) i owocuje brakiem przyporządkowania grupy do złoża (Tab. 37) w wariancie ogólnym. Stąd układ a) jako wariant szczegółowy uwzględnia obszar zmienności w całym rozpatrywanym zakresie bez uśrednienia wyników dając możliwość lepszego dopasowania złożowego.

VI.2.3.3. Ozdoby.

Ozdoby srebrne są kolejnym, prócz placków, szczególnym przypadkiem materiału archeologicznego. Wykonane zostały z użyciem techniki granulacji i filigranu, gdzie niewykluczone jest użycie lutów mających w składzie niskotopliwy ołów, pochodzący zgodnie z wnioskowaniem literaturowym (m.in. Merkel 2016) z surowca dirhemów czy z ołowiu pozyskanego jako odrzut z procesu ekstrakcji galeny srebronośnej (Miśta – Jakubowska et al. 2019). Wobec powyższego w trakcie analizy izotopowej ozdób możemy mieć do czynienia co najmniej z dwoma źródłami surowca bogatego w ołów. Zatem do danych izotopowych wynikających z uśrednienia przetopowego i surowcowego (Rys. 86) oraz arytmetycznego może dojść zmienna wynikająca z użycia obcego ołowiu jako składnika lutu.

W trakcie opracowania wyników analiz ołowiu dla ozdób zastosowano podział technologiczny, to jest wydzielono następujące grupy (rozumiane jako warsztaty złotnicze): zachodniosłowiańska ze skarbu Słuszków (ZSS, 5 szt.), zachodniosłowiańska ze skarbu Rajsków (ZSR, 7 szt.), post-morawska (PM, 5 szt.) oraz o bardzo małej liczebności skandynawska (Sc, 2 szt.). Rysunek 96 przedstawia rzut 2d wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla wariantu ogólnego i szczegółowego z uwzględnieniem w ozdobach podziału na grupy technologiczne.



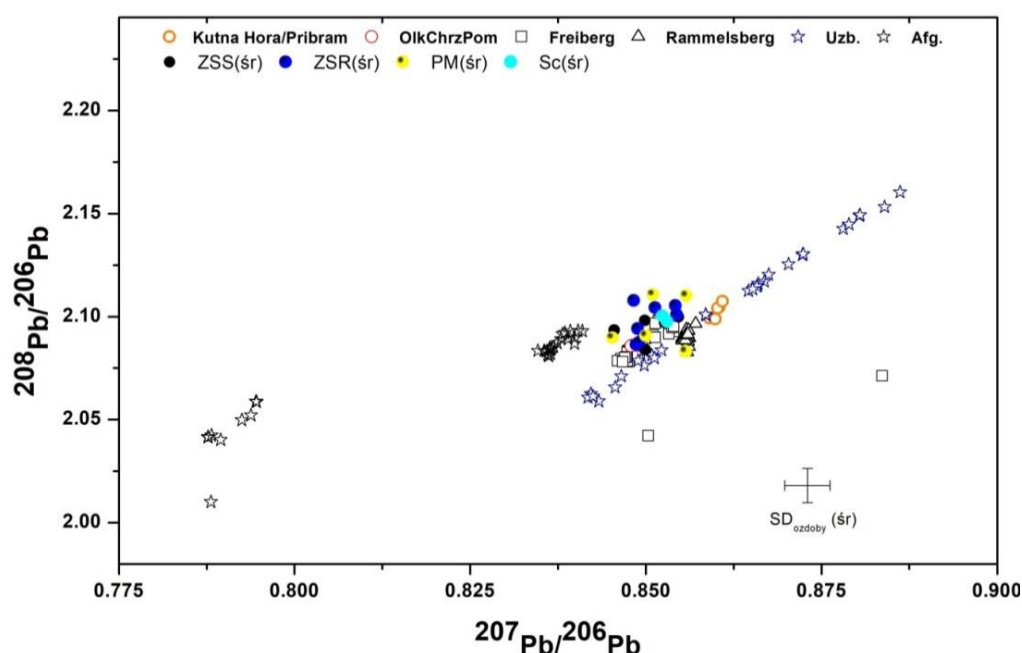
Rysunek 96. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla poszczególnych typów ozdób uwzględniająca wariant ogólny (śr) i szczegółowy.

Jak widać z Tabeli 38 stopień niejednorodności izotopowej w grupach ozdób jest znaczny (Rys. 96). W zależności od wariantu analitycznego inaczej wygląda stopień przyporządkowania do grup, ale w obu przypadkach nie przekracza on 50%, co uniemożliwia zadowalające wydzielenie grup.

Tabela 38. Macierz korelacji (LDA) dla ozdób (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 4 grupy); n – liczebność pomiarów w grupie.

(%)	Grupa	ZSS	ZSR	PM	Sc
Wariant szczegółowy	ZSS (n = 134)	37	31		32
	ZSR (n = 207)	36	24		41
	PM (n = 159)	30	26		43
	Sc (n = 59)	36	28	2	34
Wariant ogólny	ZSS (5 szt.)		40	20	40
	ZSR (7 szt.)	43	29		28
	PM (5 szt.)	40	20		40
	Sc (2 szt.)			50	50

Podobieństwo surowcowe pomiędzy grupami ozdób widać również w rzucie 2d wartości $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ w wariancie ogólnym na dane złożowe (Rys. 97).



Rysunek 97. Zależność izotopowa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dla ozdób uwzględniająca wariant ogólny: (śr) i danych złożowych (lit.).

Z wnioskowania historycznego i danych analitycznych (Eniosowa 2009, Merkel 2016, Mišta - Jakubowska et al. 2019) wiemy, iż do produkcji ozdób mógł być używany kruszec z dirhemów. Srebro azjatyckie bogate jest w niskotopliwe pierwiastki takie jak Pb, Bi, Hg oraz w Au. Z drugiej strony pierwiastki te mogły pochodzić z innych źródeł, chociażby z niskotopliwej frakcji tlenkowej usuwanej ze złóż srebronośnych (galeny) w trakcie procesu ekstrakcji srebra. Przy produkcji ozdób pierwiastki takie jak Pb, Bi, Sn, Sb, Zn czy Au i Hg były pożyteczne nie tylko jako niskotopliwe składnik lutu chemicznego (prawdopodobnie dodawane jako część zwana asem wspomniany przez Demortier et al. 1999, Pliny, 1929, opisanego w Rozdziale III) czy metalicznego (Duczko 1985) ale również jako składniki nadające ozdobom złotą barwę. W świetle wiedzy dotyczącej użycia dirhemów w przetopie przedstawienie wyników analiz izotopowych jako uśrednienie (w wariancie ogólnym) wydaje się być złym podejściem analitycznym, bowiem umniejsza wkład od surowca wschodniego, odpowiednio z 49% w wariacie szczegółowym do 5% w ogólnym (Tab. 39).

Tabela 39. Macierz korelacji (LDA) dla zbioru zmiennych ozdób i danych złożowych (2 zmienne: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 7 grup); n – liczebność pomiarów w grupie; WSz – wariant szczegółowy, WO – wariant ogólny.

(%)		brak przyporządkowania	KHP	Fr	Ram	OCP	U	A
Ozdoby	WSz (n = 559)	19	2	11	12	8	25	24
	WO (n = 18szt.)	68		5	5	16		5
ZSS	WSz (n = 134)	16		16	13	5	24	26
	WO (n=5szt.)	80		20				
ZSR	WSz (n = 207)	19	2	11	12	8	21	27
	WO (n = 7szt.)	57				29		14
PM	WSz (n = 286)	16	2	8	11	7	30	26
	WO (n = 5szt.)	40			20	20		20
Sc	WSz (n = 186)	20		15	19	12	17	17
	WO (n = 2szt.)	100						

Wyniki analizy LDA z Tab. 39 w poszczególnych grupach technologicznych ozdób w wariancie ogólnym również zaniżają wkład złożowy od potencjalnego przetopu z dirhemów i wykazują mniejsze przyporządkowanie złożowe w stosunku do podejścia szczegółowego. Z analizy składu pierwiastkowego wiemy, że podobieństwo kruszcu ozdób do dirhemów jest niewielkie, ale nie zerowe (patrz Rozdział VI.3). Ogólnie biorąc nie da się wydzielić warsztatów technologicznych ozdób w oparciu o udział procentowy złóż. Można powiedzieć, że największy udział surowcowy w stopie całej serii ozdób mają złóża niemieckie i azjatyckie. Udział złóż czeskich jest tutaj znikomy i pomijalny, toteż w tym przypadku, podobnie jak dla monet, wnioskujemy, że placki srebrne nie były półfabrykatem do wyrobu ozdób. Placki składają się głównie z surowca czeskiego i polskiego.

Podsumowując, biorąc pod uwagę niejednorodność izotopową złóż i zabytków wynikającą z przetopów i ekstrakcji złożowej, stosowanie mikroniszczącej ablacji laserowej jako wariantu techniki SM z odpowiednią ilością powtórzeń pomiarowych (n) wydaje się być uzasadnione. Stosując podejście analityczne polegające na uwzględnieniu w obliczeniach statystycznych wszystkich n - pomiarów dla zabytku (wariant szczegółowy) zmniejszamy ryzyko pominięcia danych izotopowych istotnych z punktu widzenia historycznego. Dowodem na słuszność postępowania analitycznego jest porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi dobrze rozpoznanych dirhemów. Prócz dobrze przyporządkowanych do mennic i złóż dirhemów,

żadna z badanych grup zabytków nie jest dokładnie rozpoznana źródłowo. Mogą one być efektem przetopów wtórnych, na co wskazują wyniki analiz izotopowych dla monet i ozdób, będących efektem użycia głównie złóż azjatyckich i niemieckich, przy czym monety i ozdoby są podobne izotopowo (Tab. 37 i 39). Przyporządkowanie badanych zabytków do złóż azjatyckich jest dowodem na użycie przetopu z dirhemów, które licznie docierały w tamtych czasach na teren Europy.

Placki są ewidentnie produktem związanym z pozyskiwaniem srebra ze złóż rodzimych i czeskich. Są zatem odmienne izotopowo od pozostałych grup zabytków. Poza tym znaczny udział kruszcu czeskiego w plackach (Tab. 33) i jego brak w monetach i ozdobach (Tab. 37 i 39) wskazuje na to, iż nie były stosowane w ich produkcji. W myśl za tym wnioskowaniem idzie brak miedzi w stopie placków, co w efekcie wskazuje na funkcję placków jako płacidła bezpośredniego w formie nominalnej tzw. siekańców (Rozmus 2013).

Zastosowana metodologia badania proveniencji izotopowej dobrze wpisuje się w kontekst historyczny zabytków. Należy jednak zaznaczyć, iż użyta baza danych źródłowych może być niepełna. Została ona pozyskana z dostępnych w sieci danych. Nie istnieje, podobny do bazy OXALID, zbiór wszystkich danych źródłowych istotnych z punktu widzenia średniowiecznej Europy. Stąd otrzymane przyporządkowanie źródłowe może się zmieniać w zależności od doboru danych odniesienia. Głównym celem opracowania izotopowego w niniejszej pracy było pokazanie jak istotny wpływ na uzyskaną informację ma podejście metodologiczne i zrozumienie tematu od strony technologii produkcji zabytków.

VII. DYSKUSJA.

Badanie nieniszczące obiektów zabytkowych są elementem fizyki aplikacyjnej od lat 60 - tych XX wieku stanowiąc interdyscyplinarną gałąź archeologii. Przedstawione wyniki prac nad odnajdywanymi masowo w skarbach zabytkami srebrnymi pozwoliły na odkrycie możliwości użycia powierzchniowej metody SEM – EDX do rozpoznawania kluczowych dla wnioskowania historycznego różnic morfologii powierzchni i odpowiadającego jej składu pierwiastkowego w mikroobszarach. Zaobserwowane w grupach zmiany morfologii powierzchni wraz z jej składem pierwiastkowym są efektem użytej technologii produkcji. Analiza izotopowa zestawiona z opracowaniem statystycznym LDA serii uzyskanych danych $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ stała się pomocnym narzędziem przy uwzględnianiu niejednorodności izotopowej obiektu i złoża. Pozwoliła na przeprowadzenie wiarygodnej analitycznie, tj. sprawdzonej w odniesieniu do dostępnych dobrze rozpoznanych danych dla dirhemów (patrz Rozdział VI.2.1), analizy zmienności izotopowej z użyciem wariantu szczegółowego metody.

Badane zabytki monetarne pochodzą z dobrze datowanych i rozpoznanych zespołów (patrz Rozdział II). Ich wybór związany jest z konkretnymi pytaniami o pochodzenie zabytków i pochodzenie srebra użytego do ich wytworzenia.

W przypadku monet przy użyciu SEM możliwe jest obserwowanie stopnia zagładzenia powierzchni (Rys. 36) będącego efektem stopnia wymieszania surowca i obróbki cieplnej. Słaby stopień wygładzenia powierzchni jest charakterystyczny dla dirhemów (Rys. 36:a), gdzie widoczna jest również znaczna niejednorodność składu pierwiastkowego (Tab. 8 i 9, Rys. 34). Pod względem morfologii powierzchni oraz składu pierwiastkowego dirhemy są dobrze wydzielone z grupy analizowanych monet (Tab. 4 i 7, Rys. 34 i 37), przy czym ich stop wzbogaczony jest w Pb, Hg i Bi (Tab. 4). Skład pierwiastkowy powierzchni dirhemów, jak wynika z Rys. 35 i Tab. 9, nie odpowiada przynależności dirhemów do poszczególnych mennic. Jest to zrozumiałe w odniesieniu do szeregu opisanych w Rozdziale II przemian jakim podlega surowiec. Na podstawie analizy składu pierwiastkowego stopu nie jesteśmy w stanie określić proveniencji surowca. Możliwe jest to w oparciu o analizę izotopową, tak jak to zostało pokazane w Rozdziale VI, gdzie opracowanie uzyskanych danych dla dirhemów jest zgodne z ich przynależnością do mennic (Rys. 27, Rys. 82) korzystających ze

zdefiniowanych historycznie złóż, odpowiednio dla mennicy aś - Šaś – uzbeckich, dla Ma'din i Andaraba – afgańskich (Rys. 81). Poza tym użyta metodyka polegająca na uwzględnieniu niejednorodności surowca w podejściu szczegółowym dla analizy izotopowej wydaje się być słuszna w oparciu o opisane w Rozdziale VI.2.1. sprawdzenie metodologii na dobrze rozpoznanych danych dla dirhemów.

Analiza SEM zagładszonej powierzchni (Rys. 36: b, c), dobrze wydzielonych pod względem składu pierwiastkowego denarów krzyżowych (Tab. 4, Rys. 34 i 37), pozwoliła na zaobserwowanie mikrowżerów powierzchniowych (Rys. 39). Ubytki te pokazały, iż monety odmian CNP 813, 860 i 858 mogą posiadać rdzenie na bazie miedzi (Rys. 40 i 41, Tab. 10). Jak wykazały niszczące wyniki badań mikroskopowych przekroju monety wzorcowej (Rys. 44 i 49) pozyskanej z kolekcji prywatnej rdzenie zostały obite blachą srebrną o grubości rzędu 100 µm prawdopodobnie w technice platerowania. Do tej pory informacja o istnieniu monet rdzeniowych wśród denarów krzyżowych była wyłącznie przypuszczeniem wśród numizmatyków. W oparciu o referencyjne dane zawierające informacje SEM – EDX uzyskane dla przekroju wzorcowych monet, jednej z rdzeniem a drugiej bez rdzenia, podjęto niedaną próbę typowania monet rdzeniowych w zbiorze monet muzealnych. Jak przedstawia Rys. 54 i odpowiadające mu przyporządkowanie w grupach w Tab. 14, skład wzbogaconej w Zn, Pb i Cu powierzchni wzorcowej monety rdzeniowej jest znacznie wydzielony ze zbioru i odbiega od bezrdzeniowej monety wzorcowej. Niemniej wyniki uzyskane dla powierzchni serii krzyżówek muzealnych (Rys. 53) nie umożliwiają identyfikacji w nich rdzeni w odniesieniu do wyników uzyskanych dla monet wzorcowych (Rys. 54, Tab. 14). Wobec tego na dalszym etapie przewiduje się wypracowanie nieinwazyjnej metodologii detekcji rdzenia.

Denary krzyżowe zasługują na szczególne zainteresowanie ze względu na historię i technikę wykonania. Przez wiele lat historia i pochodzenie tych monet było punktem spornym wśród numizmatyków. Badacz Marian Gumowski w swojej pracy z 1939 (*Korpus Nommorum Poloniae CNP*) dokonał podziału tych monet według wizerunku stempla wyróżniając wśród nich osiem odmian. On i inni przed nim dowodzili, że są to monety słowiańskie. Niektórzy wręcz uważali je za typowo polski środek płatniczy bity zgodnie ze wzorcem zachodnim i służący jako środek wymiany handlowej z zachodnimi ziemiami. Słowiańska proveniencja krzyżówek była przyjęta przez polskich i niemieckich badaczy, gdzie ci drudzy uważali, iż wybijano je w niemieckich mennicach

biskupich. Pogląd ten zmienił R. Kiersnowski (1960, 1962), który wnioskował, iż denary produkowano w mennicach saskich i przypisał im proveniencję niemiecką. Od tej pory rozpoczęła się trwająca aż do dzisiaj dyskusja na temat pochodzenia tych monet. W chwili obecnej tematyka denarów krzyżowych nie jest jeszcze wyczerpana. Niewątpliwie prace Adama Kędzierskiego rozpoczęte na przełomie XX i XXI wieku stanowią kamień milowy w badaniach nad tym rodzajem monet (m.in. Kędzierski 1998). Bazując na monetach odkrytych w 1935 roku w skarbie ze Słuszkowa (zawierającym 12 500 sztuk denarów krzyżowych) badacz odnotował podobieństwo stempla jednego z denarów do stempla monety palatyna Sieciecha. To spostrzeżenie pozwoliło na wnioskowanie, iż część denarów krzyżowych mogła pochodzić z mennic polskich użytkowanych za Władysława Hermana. Obecnie uznaje się, że monety te początkowo były bite w niemieckich mennicach biskupich, kolejno przejęte zostały przez polskich władców, którzy rozpoczęli ich produkcję na ziemiach polskich. Przy czym odmiany młodsze, to jest badane w niniejszej pracy odmiany CNP 858, CNP 813, CNP 860, CNP 813, CNP 851-860/848, uznać można za typowo polskie monety. Są one wiązane z kaliskim mennictwem Władysława Hermana i jego syna Zbigniewa.

W świetle powyższego, wyniki analiz izotopowych przedstawione w Rozdziale VI.2.3.2. wykazują znaczne podobieństwo kruszcowe monet polskich (krzyżówek i denarów palatyna Sieciecha: Tab. 34) i saskich (krzyżówek saskich i denarów Ottona i Adelajdy: Tab. 35 i 36). Jak wynika z Tab. 37 (wariant szczegółowy) największy wkład do surowca mają złoża azjatyckie (49% dla monet polskich, 48% dla niemieckich) oraz niemieckie (22% - polskie, 25% - niemieckie). Istotny jest tutaj również udział surowca z Polski, pochodzącego ze złoża Olkusz-Chrzanów-Pomorzany, gdzie przyporządkowanie wynosi odpowiednio dla monet polskich – 10%, dla niemieckich – 9% przy czym złóż to jest w 100% wydzielone izotopowo z pozostałych analizowanych złóż (Tab. 30) toteż nie ma możliwości złego przyporządkowania złożowego. Niemniej, jak wynika z Tab. 30, odcisk izotopowy złoża z Freibergu (Niemcy) jest w 41% podobny do złoża polskiego toteż w tym przypadku przyporządkowanie w 10% do Freibergu (monety polskie) i w 13% (monety niemieckie) może być błędne na korzyść złoża polskiego. Podsumowując, kruszec użyty do bicia monet saskich jest taki sam jak w przypadku monet polskich. Stop menniczy składa się z surowca powstałego z przetopu dirhemów (w ok. 40%), z surowca o pochodzeniu niemieckim (10 - 20%) i polskim

(w ok. 10% - 20%). Być może pogłębienie analiz, pozwalających na detekcję rdzeni i określenie skali zjawiska jako punktu odniesienia do rozpatrywania wyników analiz izotopowych, pozwoli na jednoznaczne określenie przynależności menniczej monet zakładając, że istnienie rdzenia jest związane np. z określoną odmianą monety przynależnej do mennicy danego władcy. Monety bite przez palatyna Sieciecha, zgodnie z wynikami analiz opublikowanymi przez Kędzierskiego (1998) i opracowanymi w Rozdziale VI.1 w odniesieniu do bieżących wyników (Tab. 15) można potencjalnie typować, podobnie jak krzyżówki, jako posiadające rdzenie. To stoi w zgodzie z wynikami analiz stempli przeprowadzonymi przez Kędzierskiego.

Ozdoby i ich fragmenty oraz srebro lane tzw. „placki” i sztabki to osobny, w stosunku do zabytków monetarnych (m.in. Rys. 75), typ obiektów występujący w skarbach wczesnośredniowiecznych. W związku z tym ich skład pierwiastkowy i izotopowy należy rozpatrywać w osobnych kategoriach technologicznych.

Jak wykazała analiza składu pierwiastkowego i morfologii serii placków stanowią one bezpośredni produkt z ekstrakcji złożowej. Ich stop pozbawiony jest dodatku miedzi, który to na etapie wytwórczym był dodawany do stopu w celu polepszenia jego wytrzymałości (Ashkenazi et al. 2017) (Tab. 16). Dodatkowo posiadają mikrowysięki lub warstwę PbO na powierzchni (Rys. 56 i 58), co w zestawieniu z podwyższoną zawartością niskotopliwego Sb i Bi (Tab. 16), jest dowodem na niedokończenie procesu ekstrakcji ze złoża, gdzie ze złoża usuwano niskotopliwe pierwiastki w formie tlenków prowadząc do pozyskania srebra (patrz Rozdział II.1.1). W zestawieniu ze składem innej, typowej dla Skandynawii wzbogaconej w Cu, Sn i Zn formy srebra lanego (sztabek) (Tab. 16) oraz dirhemów placki są wydzielone w 88% (Tab. 17, Rys. 57). Odmienność placków podkreśla ich przynależność złożowa (Rozdział VI.2.3.1) do złóż polskich (Tab. 33: w 33%) i czeskich (Tab. 33: w 25%). Przy czym wkład złóż niemieckich jest niewielki (9%). To, w zestawieniu z wynikami analiz izotopowych otrzymanych dla pozostałej grup zabytków, dla których w surowcu dominuje wkład ze złóż azjatyckich, niemieckich i częściowo polskich bez wkładu czeskiego, stawia placki (w zestawieniu z ich charakterystyką pierwiastkową) w roli obiektów będących bezpośrednim produktem ekstrakcji złożowej z polsko - czeskich złóż, mającym być może funkcję płaćdła

bezpośredniego. Przy czym niskotopliwy ołów pochodzenia czeskiego mógł być dodawany w celu lepszej ekstrakcji srebra ze złoży polskiego (Rozmus 2013).

Ozdoby pod względem proveniencji złóżowej są podobne do monet (Tab. 37 i 39). Zbadanie morfologii i analiza składu pierwiastkowego (SEM – EDX) ozdób pozwoliła na wyróżnienie obszarów technologicznych takich jak granulacja, obszar lutowania, baza stopowa, na którą mocowano granulat przy pomocy lutu (Rys. 65 i 71, Tab. 23). Możliwe okazało się wyróżnienie trzech odmian lutowania charakteryzujących się odmienną morfologią i składem pierwiastkowym obszaru mocowania granulek do powierzchni (Rys. 66 – 68). Podział ten jest oparty o stopień utlenienia obszaru lutowania (Tab. 21 i 22, Rys. 70), którego wzrost koreluje dodatnio z zawartością pierwiastków niskotopliwych w lucie, takich jak Sb, Sn, Bi i Pb.

Powyższe wyniki nad ozdobami stały się podstawą do pogłębienia studiów technologicznych w oparciu o analizy fizykochemiczne nad tym masowym w skarbach materiałem. Obecnie realizowane są dwa projektu badawcze, stanowiące ciąg dalszy badań. Analizy obejmują około 500 obiektów ze skarbów polskich i skandynawskich oraz są uzupełnione o dokładniejsze studia ich składu pierwiastkowego i o analizę chemiczną pozostałości węglowych lutu chemicznego bazującego na dodatku żywic organicznych i pierwiastków niskotopliwych.

Podsumowanie

Analiza składu obiektów zabytkowych nie stanowi prostego zadania. Uzyskany skład pierwiastkowy czy izotopowy nigdy nie powinien być jest daną numeryczną. Związane jest to ze znacznym stopniem niejednorodności surowcowej zabytków będącej efektem nierzadko skomplikowanych zabiegów technologicznych i procesów dyspozycyjnych oraz konserwatorskich jakim poddawany był obiekt. Nowoczesne badania nad dziedzictwem kulturowych zawsze są wsparte analizami fizykochemicznymi, w tym pierwiastkowymi. Przystępując do badania struktury czy składu zabytków, w tym wykonanych ze stopów srebra, należy zadać sobie pytanie jakie informacje możemy uzyskać daną metodą fizykochemiczną i czy zastosowana preparatyka pomiarowa nie wpłynie istotnie na uzyskiwaną informację historyczną. Tak skonstruowany problem badawczy wymaga znajomości zjawisk fizykochemicznych jak i wiedzy z zakresu interesującego nas obszaru historii. W przedstawionej pracy dzięki takiemu interdyscyplinarnemu podejściu udało się wypracować podejście metodologiczne do problemu pochodzenia surowca srebrowego na ziemiach Polskich u zarania państwowości. Wyniki analizy izotopowej i pierwiastkowej wsparte analizą z użyciem modelu liniowej dyskryminacji, pozwalającego na porównywanie wyników analizy wielowymiarowej, pozwoliły na opracowanie, w tym historyczne, dużej serii danych pomiarowych w odniesieniu do grup technologicznych zabytków. Analiza izotopowa, uwzględniająca niejednorodność izotopowa złoża jak i zabytku, potwierdziła dominujący wkład w X – XI w. produkcji menniczej i złotniczej stopu dirhemów oraz surowca niemieckiego. Pokazała, że złoża polskie również pozostawały tu nie bez znaczenia a co jest istotne to one były, wraz ze złożami czeskimi, budulcem placków masowo odnajdywanych w skarbach polskich. Wyniki analiz składu pierwiastkowego powierzchni monet, ozdób i placków pozwoliły na pokazanie różnic w obrębie ich odmian, między innymi jasno wskazując, w przypadku monet, na możliwość istnienia mennic fałszerskich lub specyficznej techniki menniczej bazującej na wykorzystaniu rdzenia monetarnego na bazie stopu miedzi.

Literatura

Adlington WL (2017): The Corning Archaeological Reference Glasses: New Values for “Old” Compositions. *Papers from the Institute of Archaeology*, 27(1): Art. 2: 1–8, doi: <https://doi.org/10.5334/pia-515>.

Ager JF, Moreno-Suárez IA, Scrivano S, Ortega-Feliu I, Gómez-Tubío B i Respaldiza AM (2013): Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 306: 241–244.

Agricola G. (1950): *De Re Metallica*. Translated from the I-st Latin Ed. of 1556 by Herbert Clark Hoover and Lou Henry Hoover, New York: Dover Publications.

Albarède F, Desaulty AM, Blichert – Toft J (2012): A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry. *Archaeometry* 54 (5): 853-867.

Arden JW i Gale NH (1974): A new electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. *Analytical Chemistry* 46: 2–9.

Ashkenazi D i Iddan N (2012): Archaeometallurgical characterization of Hellenistic metal objects: the contribution of the bronze objects from Rishon Le-Zion (Israel). *Archaeometry* 54(3):528–548. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00631.x>.

Ashkenazi D, Gitler H, Stern A i Tal O (2017): Metallurgical investigation on fourth century BCE silver jewellery of two hoards from Samaria. *Scientific Reports* 7: 1-14, <https://doi.org/10.1038/srep40659>.

Ashkenazi D, Gitler H, Stern A i Tal O (2018): Archaeometallurgical Characterization and Manufacturing Technologies of Fourth Century BCE Silver Jewelry: The Samaria and Nablus Hoards as Test Case. *Metallography, Microstructure, and Analysis* 7(4), 387-413.

Ashkenazi D, Taxel I i Tal O (2015): Archaeometallurgical characterization of Late Roman- and Byzantine- period Samaritan magical objects and jewelry made of copper alloys. *Mater Charact* 102:195–208. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.01.019>

Baker J, Stos S i Waight T (2006): Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Archaeometry* 48: 45-56.

Balcaen L, Moens L i Vanhaecke F (2010): Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes d a review. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 65: 769-786.

Banies R. (2005). *The Reconstruction of Historical Jewellery and its Relevance as Contemporary Artefact*. Rozprawa doktorska. RMIT University Portfolio of Design & Social Context School of Art.

Barbacki A (red.): *Mikroskopia elektronowa*, WPP Wyd.3 popr., Poznań 2007, ISBN 978-83-7143-339-9.

Barnes IL, Gramlich JW, Diaz MG i Brill RH (1978). *The possible change of lead isotope ratios in the manufacture of pigments: a fractionation experiment*, [w:] Carter GF (red.) 'Archaeological chemistry II', *Advances in chemistry series* 171, s. 273–277, American Chemical Society, Washington.

Barnes IL, Murphy TJ, Gramlich JW i Shields WR (1973): Lead separation by anodic deposition and isotopic ratio mass spectrometry of microgram and smaller quantities. *Analytical Chemistry* 45: 1881–1884.

Baxter M (2016): *Multivariate Analysis of Archaeometric Data: An Introduction*. https://www.academia.edu/24456912/Multivariate_Analysis_of_Archaeometric_Data_An_Introduction z dnia 25.07.2019r.

Baxter MJ (2003). *Statistics in archaeology*. Londyn.

Baxter MJ (2006): *A review of supervised and unsupervised pattern recognition in Archaeometry*. *Archaeometry* 48, 4 s. 671–694.

Baxter MJ, Beardah CC i Westwood S (2000): Sample Size and Related Issues in the Analysis of Lead Isotope Data. *Journal of Archaeological Science* 27: 973–980.

Beck L, Alloin E, Berthier C, Réveillon S. i Costa V (2008): Silver surface enrichment controlled by simultaneous RBS for reliable PIXE analysis of ancient coins. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 226: 2320–2324.

Beck L, Bosonnet S, Réveillon S, Eliot D i Pilon F (2004): Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 226: 153–162.

Beck L, Bosonnet S, Réveillon S, Eliot D, i Pilon F (2004): Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), 153–162. doi:10.1016/j.nimb.2004.06.044.

Belshaw NS, Freedman PA, O’Nions RK, Frank M i Guo Y (1998): A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry* 181: 51–58.

Berger MJ i Seltzer SM (1964): *Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons*. Natl. Res. Council Pub. 1133, Washington, DC: 205.

Bernasik A (2011): *Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS): nowe możliwości badawcze*, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/seminarium/Bernasik_2011_04_15.pdf z dnia 19.04.2019r.

Berthelot M (1889): *Introduction à d’élachimie des anciens et du Moyen-Age Editions*. Paris, France: Georges Steinheil.

Bethe H (1933): *Handb. Der Phys.* 24: 273. Berlin.

Bode R. (1997). *Minerały*. Warszawa.

Bogucki J i Lis J (1966): Skład izotopowy i wiek bezwzględny ołowiu z galeny z obszaru śląsko-krakowskiego. *Kwartalnik Geologiczny* tom 10, nr. 4: 911-929.

Bogucki M (2004): Dlaczego we wczesnym średniowieczu powstawały skarby złomu srebrnego? *Wiadomości Numizmatyczne* XLVIII, z. 1 (177): 49-76.

Bon I. De (1786). *Amalgamation des minerais d’or et d’argent*. Wiedeń.

Brill RH i Wampler JL (1967): Isotope studies of ancient lead. *American Journal of Archaeology* 71: 63-77.

Brill RH i Wampler JL (1965): Isotope studies of ancient lead. *American Journal of Archaeology* 69:165–166.

Brown G i Tindall SA (1979): The measurement of the silver concentrations of coins using a small neutron source. *Archaeometry* 21: 27–46.

Buda A i Jarynowski A (2010): *Life-time of correlations and its applications vol.1*, Wydawnictwo Niezależne: 5–21, ISBN 978-83-915272-9-0.

Budd P, Haggerty A, Pollard AM, Scaife B, Thomas RG (1995): New heavy isotope studies in archaeology. *Israel Journal of Chemistry* 35: 125–130.

Cameron AE, Smith DH, Walker RE (1969): Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. *Anal. Chem.* 41: 525–526.

Čáp P, Macháček J, Špaček J, Hložek M (2011): *Tajemství výroby velkomoravského šperku. Archeologický experiment: Koniasch*. Latin Press.

Carmana N, Ortega – Feliu I, Gómez – Tubío B i Villegas MA (2010): Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses. *Materials Characterization* 61: 257-267.

Carroll DL (1974): A Classification for Granulation in Ancient Metalwork. *American Journal of Archaeology* Vol. 78, no. 1: s. 33-39.

Carter E i Carter WH (1974): Chemical composition of the Septimus Severius denari. *Archaeometry*, t. 16 (2): 2001-2005.

Carter GF (1964): Preparation of ancient coins for accurate X-ray fluorescence analysis, *Archaeometry*, t. 7: 106-113.

Catanzaro EJ (1967): Absolute isotopic abundance ratios of three common lead reference samples. *Earth and Planetary Science Letters* 3: 343–346.

Catanzaro EJ, Murphy TJ, Shields WR, Garner EL (1968): Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom and radiogenic lead isotopic standards. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 72A: 261–267.

Chabrzyk P i Młodecka H (2012). *Polskie czy obce? Placki i siekańce srebrne z wybranych skarbów wczesnośredniowiecznych*, [w:] *Pieniądze i banki na Śląsku. Studia nad dziejami pieniądza i bankowości w Polsce*, W. Garbaczewski, R. Macyna red., Poznań s. 111-130.

Chabrzyk P i Młodecka H (2013). *Obecność cynku w monetach pochodzących z wczesnośredniowiecznych skarbów Polskiej Środkowej*. [w:]: Argenti fossore et alii, Chronicon P. Boronia red., Wrocław, s. 243-256.

Chamberlain V i Gale NH (1980): *The isotopic composition of lead in Greek coins and in galena from Greece and Turkey*. [w:]: Slater EA, Tate JO (red) Proceedings of the 16th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection, Edinburgh 1976. The National Museum of Antiquities of Scotland, s. 139-155.

Chiaradia M, Konopelko D, Selmann R i Cliff RA (2006): Lead isotope variations across terrane boundaries of the Tien Shan and Chinese Altaj. *Miner Deposita* 41: 422-429.

Condamin J i Picon M (1964): The influence of corrosion and diffusion on the percentage of silver Roman denarii. *Archaeometry* 7: 98–105.

Condamin J i Picon M (1965): Notes on diffusion on ancient alloys. *Archaeometry* 8: 110–114.

Condamin J. i Picon M. (1972): *Changes suffered by coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis*, [w:] *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage* E.T. Hall, D.M. Metcalf red. Londyn: 49-66.

Cope LH (1972a): *The metallurgical analysis of Roman Imperial silver and ores coinage*, [w:] *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage* E.T. Hall, D.M. Metcalf red. London 1972, s. 3-47.

Cope LH (1972b): Surface-silvered ancient coins, [w:] *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage* E.T. Hall, D.M. Metcalf red. London 1972, s. 261-278.

Costa V (2001): The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. *Studies in Conservation*, 46(1), 18-34.

Cowell MR i Lowick NM (1988): *Silver from the Panjhir mines*. [w] Oddy WA (red.) *Metallurgy in Numismatics*, Vol.2. The Royal Numismatics Society, Londyn.

Cygański A (2009): *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WNT Warszawa.

Darke AS, Tyson FJ (1993): Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry. A review, *J. Anal. At. Spectrom.* 8: 145–209. doi:10.1039/ja9930800145.

Dekówna M (1971): Stan badań nad górnictwem srebra i tzw. kryzysem srebra w Azji środkowej, *Archeologia Polski*, t. XVI, s. 483-501.

Dekówna M (1974): *Ozdoby i srebro lane* [w:] Dekówna M., Reyman J., Suchodolski S., Wczesnośredniowieczny skarb srebrny z Zalesia, pow. Słupca, II. Monety bizantyjskie. Monety zachodnioeuropejskie. Ozdoby. Podsumowanie, Wrocław.

Dekówna M (1982): *Złotnictwo*, [w:] Słownik starożytności słowiańskich, t.7, cz.1, s.145-153, Wrocław-Warszawa-Kraków.

Dekówna M (1985): *Pochodzenie ozdób srebrnych z zespołów IX-XII w. z terenu Polski w świetle badań technologicznych*, [w:] Tezisy dokładow pol'skiej delegacji na V Międzynarodnym Kongresie Slavianskoj Archeologii, Kiev 1985, Warszawa, s. 116–126.

Dekówna M (2000): Badania technologiczne zabytków srebrnych. Zarys problematyki – źródła – wnioski (nie opublikowane).

Dekówna M i Statlerówna E (1961): *Wczesnośredniowieczny skarb srebrny z Sejkwic, pow. Gostynin*. Wrocław-Warszawa-Kraków.

Del Hoyo - Meléndez MJ, Świt P i Klisińska – Kopacz A (2015): Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland. *Nuc. Inst. and Methods In Physic Research B*, doi: 10.1016/j.nimb.2015.02.018.

Demortier G, Fernandez-Gomez F, Ontalba Salamanca MA i Coquay P (1999): PIXE in an external microbeam arrangement for the study of finely decorated tartesic gold jewellery items. *Nuc. Ins. And Meth. In Phys. Research B* 158: 275-280. doi: 10.1038/srep40659.

Deraisme A, Beck L, Pilon F i Barrandon J-N (2006): A study of the silvering process of the Gallo-Roman coins forged during the third century AD. *Archaeometry* 48/3: 468-480.

Deschler – Erb E, Lehmann E, Pernet L i Vontobel P (2004): The complementary use of neutron and X-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss Collections. *Archaeometry* 46/4: 647-661.

Duczko W (1972): *Slavic silver jewellery from the Viking Period. An analysis of material from Gotland*, C-uppsats i arkeologi. Uppsala Universitet, s. 131;

Duczko W (1984): *Die Kugelnadel aus Bj 832*. [w:]: Birka II:1, s. 1-4;

Duczko W (1985). *Birka V. The filigree and granulation work of the Viking Period. An analysis of the material from Björkö*. Uppsala, Szwecja: Uppsala University Press.

Duczko W (1986): *Vikingatidens filigran- och granulationsarbeten. En analys av materialet från Björkö*, [w:]: Annales Societatis Litterarum Humaniorum Regiae Upsaliensis, Uppsala, s. 107-110;

Duczko W (2002): *Test or Magic? Pecks on Viking-Age Silver*, [w:] *Moneta mediaevalis*. Festschrift Stanislaw Suchodolski, Institute for Numismatics, Royal Castle, Warsaw, 192-208.

Duczko W (2015): *Status and Magic. Ornaments of elites buried at Bodzia*, [w:]: Bodzia. A Late Viking-Age Elite Cemetery in Central Poland, Brill. Leiden-Boston, s. 202-221;

Duczko W (2016): *Moce wikingów. Światy i zaświaty wczesnośredniowiecznych Skandynawów*, Warszawa

Dziunikowski B (1998): *Zastosowania izotopów promieniotwórczych, Część II*. Kraków.

Eniosova N i Mitoyan R (2011): *Arabic Coins as a Silver Source for Slavonic and Scandinavian Jewellers in the Tenth Century AD*. [w] I. Turbanti - Memmi (ed), *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, 597-584. Berlin.

Eniosova NV (2009): *Tracing the routes of silver procurement to the early urban centre Gnězdovo in the 10th/early 11th centuries*. [w] T. Bendeguz (ed), *Die Archäologie der Frühen Ungarn Chronologie, Technologie und Methodik*, 261 - 283. Budapest.

Ettler V, Johan Z, Zavřel J, Selmi Wallisová M, Mihaljevič M i Šebek O (2015): *Slag remains from the Na Slupi site (Prague, Czech Republic): evidence for early medieval non-ferrous metal smelting*. *Journal of Archaeological Science* 53: 72-83.

Ferro D, Virgili V, Carraro A, Formigli E i Costantini L (2009): *A multi-analytical approach for the identification of technological processes in ancient jewellery*. *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 33, 2009, p. 51-57.

- Flament Ch i Marchetti P (2004): Analysis of ancient silver coins. NIM B 226: 179-184.
- Gałązka J (1963): Ustalanie składu chemicznego próbek wzorcowych i analiza spektrograficzna stopów srebra. Acta Archaeologica Carpathica, t. 5, z. 1-2: 191-214.
- Gale NH (1979): Lead isotopes and Archaic Greek silver coins. Archaeophysica 10. Rheinisches Landesmuseum Bonn: 194-208.
- Gale NH i Stos – Gale ZA (1982): Bronze Age copper sources in the Mediterranean: A new approach. Science, Vol. 216: 11–19.
- Gale NH i Stos-Gale ZA (2000): *Lead isotope analyses applied to provenance studies*. [w:] Ciliberto E, Spoto G (red) Modern analytical methods in art and Archaeology. Wiley, New York, s.503–584.
- Gale NH, Gentner W i Wagner GA (1980): *Mineralogical and geographical silver sources of archaic Greek coinage*, [w:] Metallurgy in numismatics, t.1, D.M. Metcalf, W.A. Ody (red.), Londyn: 3-35.
- Gale NH, Woodhead AP, Stos – Gale ZA, Walden A, Bowen I (1999): Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 184: 1–9.
- Garbacz – Klempka A i Rozmus D (2015a): The “Metallurgist’s Hoard. Silver and Lead Smelting in the Early Medieval Poland. *Archives of Foundry Engineering* 15, 17 - 20.
- Garbacz – Klempka A, Rozmus D i Tokaj J (2015b): Preliminary results of metal science research of Władysław II Wygnaniec and Bolesław IV Kędzierzawy’s coins and the silver monument soft the Metallurgist’s Hoard in analogy of the Głogów Hoard. *Śląskie Sprawozdania Archeologiczne*, T. 57: 261-269.
- Garbacz – Klempka A, Łukaszczyk A, Rozmus D i Tokaj J (2013): *Skarb hutnika w świetle badań metaloznawczych*, [w:] Argenti fossores et alli. Znaczenie gospodarcze wschodnich części Dolnego Śląska i zachodnich krańców Małopolski w późnej fazie wczesnego średniowiecza (X-XII w.), P. Boroń red., Wrocław, s. 203-224.

García – Heras M, Rincón JMa, Jimeno A i Villegas MA (2005): Pre – Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico – physical characterisation study. *Journal of Archaeological Science* 32: 727 – 738.

Goetz A, Platzner I T, Itzhak T, Habfast K, Walder AJ (1997): *Modern isotope ratio mass spectrometry*. London: J. Wiley. ISBN 0-471-97416-1

Gójska AM i Miśta - Jakubowska E (2016): Analysis of the elemental composition of the artefacts from the Kosewo archaeological site, *Acta Phys. Pol. A* Vol. 130 No 6: 1415-1419.

Gójska AM i Miśta - Jakubowska E (2018): Calibration and detection limits of homemade ED-XRF system in the analysis of silver-copper alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Vol. 433: 28-33.

Gójska MA, Miśta - Jakubowska E, Banaś D, Kubala-Kukuś A i Stabrawa I (2019): Archaeological applications of spectroscopic measurements. Compatibility of analytical methods in comparative measurements of historical Polish coins. *Measurement* 135: 869-874

Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael J (2003): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Berlin: Springer - Verlag, ISBN 0-306-47292-9.

Gordus A i Gordus PJ (1980): *Potosi silver and coinage of early modern Europe*, [w:] *Beiträge zur...*, t.2, Precious metals in the age of expansion, Papers of the XIVth International Congress of the Historical Science, Stuttgart: 225-241.

Gordus AA (1967): Quantitative non-destructive neutron activation analysis of silver in coins. *Archaeometry* 10: 78–86.

Gordus AA (1972): *Neutron activation analysis of coins and coin-streaks* [w:] *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage* E.T. Hall, D.M. Metcalf (red.) Londyn: 127-148.

Gradowski M. (1984). *Dawne złotnictwo*. Warszawa.

Grögler N, Geiss J, Grünenfelder M i Houtermans FG (1966): Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung der Herkunft römischer Bleirohre und Bleibarren. *Zeitschrift für Naturforschung* 21a: 1167–72.

Gross H J (2011): *Mass Spectrometry. A textbook*. Wyd. II, Berlin, Heidelberg.

Guerra MF (2000): *The study of the characterisation and provenance of coins and other metalwork using XRF, PIXE and Activation Analysis*, [w:] D.C. Creagh, D. A. Bradley (red.) *Radiation in art and archaeometry*, Elsevier, Amsterdam, s. 378–416.

Gupieniec A i Kiersnowscy T i R (1965): *Wczesnośredniowieczne skarby srebrne z Polski Środkowej, Mazowsza i Podlasia*. Materiały, Wrocław.

Hall ET (1960): X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. *Archaeometry*, t. 3: 29–35.

Hall ET (1961). Surface enrichment of buried metals. *Archaeometry*, t. 4: 62–66.

Harilal SS, Freeman JR, Diwakar PK, Hassanein A (2014): *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg,. doi:10.1007/978-3-642-45085-3.

Hatz G, Hatz V, Zwicker U, Gale Z, i Gale N (1991): *Otto-Adelheid-Pfennige* [w:] Suecia Repertis. Nova Series 7, The Royal Swedish Academy of Letters History and Antiquities.

Henke BL, Gullikson EM i Davis JC (1993): X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 54 (no.2): 181-342.

Hinton RW i Long JVP (1979): High resolution ion microprobe measurement of lead isotopes: variations within single zircons from Lac Seul, Northwestern Ontario. *Earth Planet. Sci. lett.* 45, 309-325.

Hirata T (1996): Lead isotopic analyses of NIST standard reference materials using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect. *The Analyst* 121: 1407–1411.

Illgner C, Schaaf P, Lieb KP, Queitsch R, Barnikel J (1998): Material transport during excimer-laser nitriding of iron, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83 (6): 2913.

Ingo MG, Angelini E, De Caro T i Bultrini G (2004): Combined use of surface and microanalytical techniques for the study of ancient coins. Appl. Phys. A 79(2): 171-176.

Jakimowicz R (1933): O pochodzeniu ozdób srebrnych znajdujących w skarbach wczesnohistorycznych. Wiadomości Archeologiczne 12: 103-136.

Jurowski K i Piekoszowski W (2015): Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie z mikropróbkowaniem za pomocą odparowania laserowego LA – ICP – MS. Scientia Et Didactis, Kraków.

Kantarelou V, Ager JF, Eugenidou D, Chaves F, Andreou A, Kontou E, Katsikosta N, Respaldiza MA, Serafin P, Sokaras D, Zarkadas Ch, Polikreti K, Karydas AG (2011): X-ray Fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: Application on Ptolemaic coinage. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 66/9-10: 681-690, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.08.001>.

Kędzierski A (1998): Polskie denary krzyżowe w skarbie ze Słuszkowa, Wiadomości Numizmatyczne, R, XLII, z 1-2.

Kędzierski A i Wyczółkowski D (2017): *Skarb placków srebrnych z Kalisza Dobrzeca. Nowe możliwości badawcze problemu srebra lanego*. [w:] Nummi et Humanista, studia ofiarowane profesorowi Stanisławowi Suchodolskiemu w 80 rocznicę urodzin: 333-350.

Keturakis CJ, Notis B, Blenheim A, Miller AC, Pafchek R, Notis MR i Wachs IE (2016): Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface spectroscopic techniques. Applied Surface Science 376: 241-251.

Kiersnowscy T i R (1955): Z dziejów obrotu kruszcowego w Polsce wczesnofeudalnej w świetle skarbu ze wsi Stojkowo, pow. Kołobrzeg. Wiadomości Archeologiczne, t.22, s. 51.

Kiersnowski R (1960): *Pieniądz kruszcowy w Polsce wczesnośredniowiecznej*. Warszawa.

Kiersnowski R (1962): *Początki pieniądza polskiego*. Warszawa.

Kiersnowski R (1962): *Początki pieniądza polskiego*. Warszawa.

Klockenkamper R, Bubert H i Hasler K (1999): Detection of near-surface silver enrichment on roman imperial silver coins by X-ray spectral analysis. *Archaeometry* 41: 311–320.

Kmietowicz A, Kubiak W (1969): Wczesnośredniowieczny skarb srebrny z Zalesia powiat Słupca, t. I, Monety arabskie, Wrocław, Warszawa, Kraków.

Kóčka – Krenz H (1993): *Biżuteria północno-zachodnio-słowiańska we wczesnym średniowieczu*, Poznań.

Kolářová K, Děd J, Ottenwelter E (2014): Metallographical examination of silver jewellery from “Lumbe’s garden” necropolis. *Castrum Pragense* 12(/2):289–310.

Kostrzewski J (1962): O pochodzeniu ozdób srebrnych w polskich skarbowach wczesnośredniowiecznych. *Slavia Antiqua* 9: 139-211.

Koziorowska L (1976):. *Oznaczanie składu chemicznego srebrnych przedmiotów zabytkowych ilościową metodą spektrograficzną*, [w:] Materiały V Konferencji Analitycznej, Gdańsk-Władysławowo: 36-38.

Koziorowska L (1982): Analiza chemiczna przedmiotów zabytkowych i przykłady wykorzystania jej wyników w opracowaniach historycznych. *Archeologia Polski*, t. 27, z.1: 7-26.

Koziorowska L (1987): *Pochodzenie zanieczyszczeń ze srebronośnych rud do srebrnych przedmiotów zabytkowych*, [w:] Materiały II konferencji „Analityka w służbie geologii”, Władysławowo: 21-22.

Koziorowska L (1989): Spektrograficzna analiza składu chemicznego przedmiotów pochodzących z grobów w Łęgu Piekarskim, woj. Konińskie. *Archeologia*, R.40: 103-104.

Koziorowska L (1992): *Znaczenie pierwiastków śladowych w badaniach archeologicznych*, [w:] Materiały I Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego, Poznań: 18-19.

Koziorowska L (1993): Chemiczne kryterium oceny podobieństwa składu rudy i wyrobów na przykładzie antycznych monet srebrnych. *Wiadomości Numizmatyczne*, R.37, z.1-2: 15-33.

Koziorowska L. (2002): Materiały złotnicze w świetle wyników analiz składu chemicznego srebrnych przedmiotów antycznych i wczesnośredniowiecznych. *Archeologia Polski* XLVII: 101-204.

Kropidłowski B (1955). *Przedromańska polska sztuka złotnicza*. Warszawa.

Kruse SE i Tatef J (1992): XRF analysis of Viking Age silver ingots. *Proc Soc Antiq Scot*, 122: 295-328.

Krysztofiak T i Wyrwa AM (red.) (2015): *Monety ze stanowiska nr 4 w Gieczu*. Biblioteka Studiów Lednickich.

Lahlil S, Biron I, Galois L i Morin G (2008): Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifier crystals. *Appl. Phys. A* 92: 109-116.

Lawrence WA. Review of Forbes J R (1950). *Metallurgy in Antiquity The Classical Review*, roz.VI., Leiden: Brill, DOI:10.1017/S0009840X00175328.

Lehmann R (2011): *Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschem Silberbarren und Münzen*, Rozprawa doktorska, Leibniz Universität Hannover, Germany.

Lekki J, Matosz M, Paluszkiewicz C, Pięta E, Pieprzyca T, Szklarz Z, Del Hoyo Mendez JM (2017): Comparison of PIXE and XRF in the analysis of silver denarii of the early Piast. *J. Radioanal Nucl Chem* 314:2309–2316; <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5556-8>.

Linke R i Schreiner M (2000): Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis and X-ray Microanalysis of Medieval Silver Coins. *Mikrochim. Acta* 133: 165- 170.

Linke R, Schreiner M i Demortier G (2004a): The application of photon, electron and proton induced X-ray analysis for the identification and characterization of medieval silver coins. *Nuc. Inst. And Meth. In Physics Research B* 226: 172-178.

Linke R, Schreiner M, Demortier G, Alram M, Winter H (2004b): *The provenance of medieval silver coins: analysis with EDXRF, SEM/EDX and PIXE*. [w:] K. Janssens, R. Van Grieken (Eds.), *Comprehensive analytical chemistry XLII, non-destructive micro analysis of cultural heritage materials*, Elsevier, Amsterdam, s.605–633.

Linke R, Schreiner M, Demortier G i Alram M (2003): The determination of the provenance of medieval silver coins: potentials and limitations of x-ray analysis using photons, electrons or protons. *X-ray Spectrom.* 32: 373–380.

Liu SR, Chen KL, Rehren Th, Mei JJ, Chen JL, Liu Y, Killick D (2018): Lead isotope and metal source of Shang bronzes: a response to Sun *et al.*'s comments. *Archaeometry* online: <https://doi.org/10.1111/arcm.12411>.

Macháček J, Dresler P, Přichystalová R, Sládek V (2016): Břeclav - Pohansko VII. Kostelní pohřebiště na Severovýchodním předhradí. Vydání první. Brno: Masarykova univerzita, 506 s. Spisy Filozofické fakulty Masarykovy univerzity ; 455. ISBN 978-80-210-8455-1. doi:10.5817/CZ.MUNI.M210-8455-2016.

Makishima A (2016): *Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS): Silicate Digestion, Separation, Measurement*, Wiley Library, ISBN: 978-3-527-34024-8.

Malinowska M (1970): *Wczesnośredniowieczne skarby srebrne z Wielkopolski*. Poznań.

Marczak J (2001): Zagadnienie wykorzystania ablacji laserowej w usuwaniu wtórnych nawarstwień z powierzchni dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze. *Ochrona Zabytków* 54/3 (214), 233-251.

Martinón-Torres M, Thomas N, Rehren T i Mongiatti A. (2008): Some problems and potentials of the study of cupellation remains: the case of post-medieval Montbéliard, France. 32/2008: *Varia.*: 59-70. <https://archeosciences.revues.org/948> z dnia 11.03.2019r.

Mass J i Matsen C (2012): *Quantitative non-destructive analysis of historic silver alloys* [w:] *Studies in Archaeological Sciences: Handheld XRF for Art and Archaeology* A. N. Shugar, J. L. Mass red. Leuven 2012: 150-247.

McLafferty FW i Tureček F (1993): *Interpretation of mass spectr.* Mill Valley, Calif.: University Science Books, ISBN 0-935702-25-3.

Melišev MV i Rumjancev VD (1987). *Srebro*. Moskwa.

Merkel S, Brautigam B, Klein S i Hauptmann A (2014): The Analysis of Slag from the Panjhir Mining Region, Afghanistan: An Investigation of (Medieval) Silver Production Technology, s.231-249.

Merkel SW (2016). *Silver and the Silver Economy at Hedeby*. Bochum. ISBN: 978-3-86757-017-6.

Metcalf DM (1972): *Analyses of the metal content of medieval coins*. [w:] Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage E.T. Hall, D.M. Metcalf red. Londyn 1972: 383-434.

Meyers P (1969): Non-destructive activation analysis of ancient coins using charge particles and fast neutrons. *Archaeometry* 11: 67–83.

Miśta - Jakubowska E, Diduszko R, Gójska AM, Kontny B, Łozinko A, Oleszak D i Żabiński G (2019b): Material description of the unique relief fibula from Poland. *Archaeological and Anthropological Sciences* 11/3: 973-983.

Miśta - Jakubowska E, Diduszko R, Gójska AM, Kalbarczyk P, Milczarek JJ, Trela K, Żabiński G i Fijał-Kirejczyk I (2019a): A silvered shield grip from the Roman Period: a technological study of its silver coating, *Archaeological and Anthropological Sciences* 11/7: 3343-3355.

Miśta E, Gójska A i Kalbarczyk P (2016a): *Badania proveniencyjne i technologiczne obiektów archeologicznych wykonanych ze stopów srebra i miedzi*, [w:] *Nauki Ścisłe i Zabytki*, Materiał pokonferencyjny s. 91, ISBN 978-83-7638-802-1, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Miśta E, Gójska A, Kędzierski A i Wyczółkowski D (2015): W poszukiwaniu źródeł srebrnego kruszcu we wczesnośredniowiecznej Polsce. *Warszawski Pamiętnik Numizmatyczny*, t. 4: 63-78.

Miśta E, Stonert A, Korman A, Milczarek JJ, Fijał-Kirejczyk I i Kalbarczyk P (2015): Materials reserach on archaeological objects using PIXE and other non-invasive techniques. *Acta Phys. Pol. A*[15] 128/5: 815, doi: 10.12693/APhysPolA.128.815.

Miśta EA, Gójska A, Kalbarczyk P, Bojarczuk J, Rzeszotarska - Nowakiewicz A i Nowakiewicz T (2016b): *Analiza składu pierwiastkowego i opracowanie zabytków kruszczowych (An Analysis of the Elemental Composition and a Study of Precious Metal Artefacts)* [w]: Starożytne miejsce ofiarne w dawnym jeziorze Nidajno na Mazurach. Wyniki badań laboratoryjnych wybranych zabytków (Ancient Sacrificial Place in Former Lake Nidajno in Masuria. Results of Laboratory Analyses of Selected Finds) T. Nowakiewicz (red.), s. 17-66, ISBN: 978-83-61376-07-1.

Miśta EA, Milczarek JJ, Tulik P i Fijał – Kirejczyk IM (2016): *X-ray and neutron radiography studies of archeological objects*, [w]: Adv. In Intelligent Systems and Computing Vol. 393, Springer Switzerland s. 187-192, doi: 10.1007/978-3-319-23923-1.

Miśta EA, Turos A, Gaca O, Gaca J, Kalbarczyk P i Dudek J (2016c): *Analiza i opracowanie składu izotopowego ołowiu zabytków kruszczowych (An Analysis and Processing of Isotopic Composition of Lead in Bullion Artefacts)*, [w]: Starożytne miejsce ofiarne w dawnym jeziorze Nidajno na Mazurach. Wyniki badań laboratoryjnych wybranych zabytków. (Ancient Sacrificial Place in Former Lake Nidajno in Masuria. Results of Laboratory Analyses of Selected Finds) T. Nowakiewicz (red.), s. 67-83, ISBN: 978-83-61376-07-1.

Miśta-Jakubowska E, Czech Błońska R, Duczek W, Gójska A, Kalbarczyk P, Żabiński G, Trela K (2019): Archaeometric studies on early medieval silver jewellery from Central and Eastern Europe. *Archaeological and Anthropological Science*, doi: 10.1007/s12520-019-00935-z.

Młodecka H (2010): Wybrane problemy konserwacji srebrnych numizmatów pochodzących ze zbiorów Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi (Selected problems of conservation of silver coins from the gatherings of the Archaeological and Ethnographical Museum in Łódź). *Biuletyn Numizmatyczny* 1: 63–68.

Moreira CV i Tschiptschin PA (2016): A Dilatometric Study of the Influence of Residual Iron Content on the Annealing Behavior of Cartridge Brass. *Materials Research*. 19(2): 483-489.

Morrisson C (1978): *La dévolution de la monnaie byzantine au XI^e siècle*, Travaux and Memoires, n 6, s.41-43.

Muller O i Gentner W (1979): On the composition and silver sources of Aeginetan coins from the Asyut Hoard. *Archaeophysica* 10. Rheinisches Landesmuseum Bonn: 176-193.

Musianowicz K (1949): Kabłączki skroniowe – próba typologii i chronologii. *Światowit* 20, 1948-1949: 115-232.

Noddack I i Noddack W (1934): Herkunftsuntersuchungen. *Angewandte Chemie* 74: 637–41.

Nowell G, Clayton R, Gale NH i Stos – Gale Z (2002): *Sources of tin - is isotopic evidence likely to help?* [w:] Bartelheim M, Pernicka E, Krause R (red) ‘The Beginnings of Metallurgy in the Old World,’ *Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft*. Band 1, Verlag Marie Leidorf, Rahden/Westf, s 291–302.

Nriagu OJ (1985): Cupellation: The oldest quantitative chemical process. *J. Chem. Educ.*, 62(8): 668. DOI: 10.1021/ed062.

Ottenwelter E, Děd J, Barčáková L (2014): *Technical study of jewellery from the "Lumbe Garden" cemetery at Prague Castle*. [w:] J. Frolík (red.), *Pohřebiště v Lumbeho zahradě na Pražském hradě. Díl II. Studie*, *Castrum Pragense* 12, Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i.: 163-287.

Pańczyk E, Sartowska B, Waliś L, Dudek J, Weker W i Widawski M (2015): The origin and chronology of medieval silver coins based on the analysis of chemical composition. *Nukleonika* 60 (3): 657-663. <https://doi.org/10.1515/nuka-2015-0108>.

Pavlova GG, Borisenko AS (2009): The age of Ag-Sb deposits of Central Asia and their correlation with other types of ores systems and magnetism. *Ore Geology Reviews* 35, 165-185.

Pereira MAS, Marques JG, Santos JP i Burbidge ChI (2013): Neutron Imaging techniques applied to studies in archaeological and Cultural Heritage fields. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 13, No 3: 137-143.

Pernicka E (2014): *Provenance Determination of Archeological Metal Objects*. [w:] B.W. Roberts, C.P. Thornton (red.): *Archaeometallurgy in Global Perspective*. Springer Science&Business Media New York. S. 239-267. doi: 10.1007/978-1-4614-9017-3_11.

Pernicka E i Bachmann HG (1983): Archäometallurgische untersuchungen zur antiken Silbergewinnung in Laurion III: Das Verhalten einiger Spurenelemente beim Abtreiben des Bleis. *Erzmetall* 36: 592–597.

Pliniusz E (1929). *Metals: mostly gold, silver and mercury*. [w] John Bostrock (przekład) Pliny the Elder: the Natural History, Book 33 chap. 25,29. <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Plin.+Nat.+toc> z dnia 17.05.2019r.

Polański A (1979): *Izotopy w geologii*. Warszawa.

Pollard AM i Heron C (2008): *Archaeological chemistry*. 2nd edn. RSC, Londyn.

Ponting M, Evans JA, Pashley V (2003): Fingerprinting of Roman mints using laser-ablation. *Archaeometry* 45: 591–597.

Pysiak J (1995): Denary Krzyżowe. *Notatki Płockie* 40/1-162: 3-4.

Rehkämper M i Mezger K (2000): Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15: 1451–1460.

Richard TA (1936): Historical Notes on the Patio Industry. *Cand. Min. Metal Bull.* 285: 23-48.

Romano P F, Garraffo S, Pappalardo L i Rizzo F (2012): In situ investigation of the surface silvering of late Roman coins by combined use of high energy broad-beam and low energy micro-beam X-ray fluorescence techniques. *Spectrochim. Acta B* 73: 13–19.

Ropka J i Wróbel B (2019): Notatki do wykładu z Fizyki kwantowej. <http://www.ftj.agh.edu.pl/~Wolny/Wcb5e8f990377c.htm> z dnia 25.07.2019r.

Rozmus D (2013). *Wczesnośredniowieczne zagłębie hutnictwa srebra i ołowiu (2 połowa XI-XII/XII w.)*, Kraków.

Rozmus D i Bodnar R (2004a): *Wczesnośredniowieczne ślady hutnictwa w Dąbrowie Górniczej – Łośniu oraz na obszarach pogranicznych*. [w:] Rozmus D. (red.) *Archeologiczne i historyczne ślady górnictwa i hutnictwa na terenie Dąbrowy Górniczej i okolic*. Wyd. Księgarnia Akademicka. Kraków.

Rozmus D i Bodnar R (2004b): *Badania archeologiczne na wielokulturowym stanowisku 8 w Dąbrowie Górniczej – Łośniu, województwo śląskie*. [w:] *Badania archeologiczne na Górnym Śląsku i ziemiach pogranicznych w latach 2001 – 2002*: 146-155, Katowice.

Rozmus D i Tokaj J (2009): *Wstępne wyniki badań nad „Skarbem Hutnika” - problematyka srebrnych placków*, [w:] *Gospodarka nad Przemszą i Krynica od pradziejów do początków XX w. w świetle badań interdyscyplinarnych*, D. Rozmus i S. Witkowski (red.), Dąbrowa Górnicza-Olkusz-Sosnowiec s. 104-115.

Rozmus D, Szmoniewski B i Wojtała I (2014): Did the advancement of early mediaeval technology of silver and lead smelting cause pollution? A case study of the Łosień - Strzemieszyce region. *Acta rerum naturalium* 16: 203–216.

Sajnóg, AJ (2017): Zastosowanie metod ablacji laserowej połączonej z ICP – MS do oznaczania i wizualizacji rozmieszczenia pierwiastków w miękkich tkankach ustrojowych. Rozprawa doktorska UAM, Poznań.

Sándor ZS, Tölgyesi S, Gresits I i Káplán – Juhász M (2000): Qualitative and quantitative analysis of medieval silver coins by energy dispersive X-ray fluorescence method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246: 385-389.

Sándor ZS, Tölgyesi S, Gresits I i Kasztovszky ZS (2002): Determination of the alloying elements in ancient silver coins by X-ray fluorescence. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 254: 283–288.

Sayre EV, Joel EC, Blackman MJ, Yenker KA i Ozbal H (2001): Stable lead isotope studies of Black Sea Anatolian ore source and related Bronze Age and Phrygian artefacts from nearby archaeological sites. *Archaeometry* 43. 77-115.

Scaife B, Budd P, McDonnell A, Pollard AM (1999): *Lead isotope analysis, oxhide ingots and the presentation of scientific data in archaeology*. [w:] Young SMM, Pollard AM, Budd P, Ixer RAF (red) *Metals in Antiquity*, BAR International Series 792. Archaeo, Oxford, s. 122–133.

Scheiner M, Woisetschläger G, Schmitz I i Wadsak M (1999): Characterisation of surface layers formed under natural environmental conditions on medieval stained glass and ancient copper alloys using SEM, SIMS and atomic force microscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14: 395-403.

Scott DA (1991). *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Singapore.

Scrivano S, Gómez – Tubio B, Ortega - Feliu I, Ager FJ, Moreno – Suárez AI, Respaldiza MA, De la Bandera ML i Marmolejo A (2013): Identification of soldering and welding process in ancient gold jewelry by micro-XRF spectroscopy. *X-ray Spectrom.* 42 (2013): 251-255.

Scrivano S, Gómez – Tubio B, Ortega – Feliu I, Ager FJ, Paul A i Respaldiza MA (2017): Compositional and microstructural study of joining methods in archaeological gold objects. *X-ray Spectrom.* [http:// doi.org/10.1002/xrs.2738](http://doi.org/10.1002/xrs.2738).

Segal I i Halicz L (2005): Provenance studies in archaeometallurgy using lead isotope ratio determination by Q-ICP-MS and MCICP-MS. *Israel J Earth Sci* 54: 87–96.

Siuzdak G (1996): *Mass spectrometry for biotechnolog.* San Diego, Calif.: Academic Press, ISBN 0-12-647471-0.

Ślesiński W (1995). *Konserwacja zabytków sztuki. Rzemiosło artystyczne*. Warszawa.

Šmit Ž i Šemrov A (2006): Early medieval coinage in the territory of Slovenia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 252: 290–298.

Sołtysiak A, Miśta-Jakubowska E, Dorosz M, Kosiński T i Fijał-Kirejczyk I (2018): Estimation of collagen presence in dry bone using combined X-ray and neutron radiography. *Appl. Radiat. Isot.* 139: 141-145.

Stawicki S (1987). *Papirusy tebańskie. Antyczne źródło wiedzy o technikach artystycznych*, Ossolineum Wrocław – Warszawa – Kraków – Gdańsk – Łódź.

Stos – Gale, A. Z. i Gale, H. N. (2009). Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeol. Anthropol. Sci.* 1: 195-213.

Suchodolski S (1967): *Moneta polska w X/XI wieku*. Wiadomości Numizmatyczne XI: 67–193.

Suchodolski S (1973): *Mennictwo Polskie w XI i XII w.* Wrocław–Warszawa–Kraków. Gdańsk.

Suchodolski S (2012): *Numizmatyka średniowieczna. Moneta źródłem archeologicznym, historycznym i ikonograficznym*. Warszawa.

Suchodolski S (2012a). *Najdawniejsze monety polskie jako źródło dające poznać dzieje pierwszej monarchii*. [w:] Suchodolski S., *Numizmatyka średniowieczna. Moneta źródłem archeologicznym, historycznym i ikonograficznym*. Warszawa: 275-286.

Suchodolski S (2012b). *O sposobach interpretowania źródeł numizmatycznych - poglądy na powstanie mennictwa w Polsce, Czechach i na Węgrzech*. [w:] Suchodolski S., *Numizmatyka średniowieczna. Moneta źródłem archeologicznym, historycznym i ikonograficznym*. Warszawa: 305-322.

Szczepaniak W (2002): *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa.

Tabaczyński S. (1957). Z zagadnień wartości poznawczych skarbów wczesnośredniowiecznych [w]: *Archeologia Polski*. T. 1 *Early medieval hoards and the problem of their interpretation*, Warszawa-Wrocław, s. 82-102.

Theophilus on Divers Arts translated from Latin (1979) by J.G. Hawthorne and C. S. Smith, Nowy Jork.

Tylecote RF (1992). *A history of metallurgy*. Institute of Materials, London.

Untracht O (1985). *Jewelry. Concepts and Technology*. Doubleday New York.

Vicenzi EP (2002): Microbeam Characterization of Corning Archeological Reference Glasses: New Additions to the Smithsonian Microbeam Standard Collection. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107: 719–727.

Wagner GA i Weisgerber G (1979): The ancient silver mine at Ayios Sostis on Siphnos (Greece). *Archaeophysica* 10. Rheinisches Landesmuseum Bonn: 209-222.

Wesołowski K (1974). *Metaloznastwo i obróbka cieplna*. 2ed, WNT Warszawa.

Williams DB i Carter CB (2009): *Transmission Elektron Microscopy. A Textbook for Material Science*. Springer.

Wójtowicz G i Wójtowicz A (2003): *Historia monetarna Polski*. Warszawa.

Wolters J (1983): *Die Granulation. Geschichte und Technik einer alten Goldschmiedekunst*. München, Germany.

Woods GD (2014): *Lead isotope analysis: Removal of ^{204}Hg isobaric interference on ^{204}Pb using ICP-QMS/MS reaction cel.* [w]: Agilent ICP-QQQ Applications Handbook, Edition: 1, Publisher: Agilent Technologies (NO 5991-2802EN): 64-66.

Yip Y, Lam JCh, Tong W (2008): Applications of lead isotope ratio measurements. *Trends. Anal. Chem.*, 27 (5): 460-480.

Żabiński G, Biborski M i Miśta-Jakubowska E (2018a): A late medieval or early modern light gun barrel from the Castle Museum in Malbork-typology, technology of manufacture and identification of the smelting process. *Archaeological and Anthropological Sciences* Vol. 18/3, doi: 10.1007/s12520-018-0653-3.

Żabiński G, Biborski M, Stępiński J i Miśta - Jakubowska E (2018b): A late medieval or early modern ferrous hackbut barrel from the collection of the Castle Museum in Malbork. *Acta Militaria Mediaevalia* Vol. XIV: 175-206.

Żmuda-Trzebiatowska I, Rudnicka M, Kolbadinejad M, Miśta EA, Kalbarczyk P, Lashkari A, i Śliwiński G (2016): Chemical composition analysis of ornamentation tiles (XIII – XV AC) from Qom, Aveh and Masshad in Iran. *Photonics Letters of Poland*, Vol. 8 (2): 57-59. <https://doi.org/10.4302/plp.2016.2.10>.

Zoll – Adamikowa H, Dekówna M i Nosek EM (1999): The Early Medieval Hoard from Zawada Lanckorońska (Upper Vistula River), Warszawa.