

Ocena rozprawy doktorskiej
pt. „Mikroanaliza wczesnośredniowiecznych zabytków zawierających stopy srebra”
przedstawionej Radzie Naukowej Narodowego Centrum Badań Jądrowych
przez panią mgr Ewelinę Miśta-Jakubowską

Ocena doboru tematu, celu i tezy naukowej

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska poświęcona jest systematycznemu rozwiązaniu problemu naukowego, jaki stanowi charakterystyka składu pierwiastkowego i izotopowego wczesnośredniowiecznych zabytków ze srebra i ołowiu. Problem jest ważny dla badań historycznych: wobec znikomej ilości źródeł pisanych z epoki pierwszych Piastów, zabytki kultury materialnej, pozyskiwane głównie w wyniku eksploracji archeologicznej, stanowią podstawowe źródło informacji o początkach państwowości na ziemiach polskich. Nie ulega wątpliwości, że wobec dostępności wielorakich narzędzi badawczych współczesne podejście powinno być holistyczne, czerpiące zarówno ze zdobyczy nauk humanistycznych, jak i ścisłych. Celem jest oczywiście pozyskanie wszelkiej możliwej informacji „zapisanej” w obiekcie. Rola nauk ścisłych jest w tym przypadku szczególna: metodologia badań fizyko-chemicznych, o ile poprawnie użyta, pozwala na uzyskanie wyników obiektywnie weryfikowalnych, między innymi wolnych od możliwych nadinterpretacji. Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie takiej metodologii poprzez zastosowanie właściwych metod analitycznych oraz, co równie ważne, odpowiedniej statystycznej obróbki wyników.

Problem szczegółowy, opracowany przez Autorkę, dotyczy analizy składu obiektów archeologicznych (monet, biżuterii i srebra lanego: sztabek i tzw. placków srebrnych) o niejednorodnym składzie chemicznym. Niejednorodności te dotyczą zarówno zmienności w głąb, jak i w różnych miejscach na powierzchni obiektu. Autorka w rozprawie szczegółowo omawia przyczyny tego nieoczywistego zjawiska, które można streścić następująco: wiążą się one z wieloetapowym procesem pozyskiwania srebra menniczego z rudy, wielokrotnym przetapianiem i związanym z tym mieszaniem srebra o różnorodnym pochodzeniu oraz nawet z praktykami, które ostrożnie można kwalifikować jako fałszowanie monet. Ponadto zabytki podlegały przekształceniom na przestrzeni wieków, najczęściej w wyniku depozytu skarbu w ziemi lub oczyszczania w trakcie użytkowania lub nawet mniej lub bardziej nieumiejętnej konserwacji. W rezultacie nawet obiekty o wspólnym pochodzeniu charakteryzują się, jak słusznie konstatuje Autorka, znacznym rozrzutem własności fizyko-chemicznych. Zadanie, jakie postawiła sobie pani mgr Miśta-Jakubowska sprowadza się więc do dobrania metod analitycznych właściwych dla badania obiektów niejednorodnych, jak i odpowiedniej metodologii statystycznej analizy uzyskanych wyników. Z obu zadań Autorka wywiązała się poprawnie. Z uwagi na złożoność materiału badawczego przyjęte rozwiązania są nieoczywiste i stanowią istotny wkład do metodologii badań fizycznych w zastosowaniu do obiektów archeologicznych. Ponadto, uzyskane wyniki uważam za ważne dla badań historycznych, w

szczegółności pozwalają lepiej zrozumieć pochodzenie przepływ zarówno surowca, jak i gotowych wyrobów na ziemiach polskich. Tym samym uważam, że cel pracy został zrealizowany.

Ocena zastosowanej metody i uzyskanych wyników

W swoich badaniach Autorka stosuje zasadniczo dwie metody: skaningową mikroskopię elektronową SEM z dyspersją energii EDX oraz, w celu oznaczenia stosunków izotopowych w ołowiu, kwadruopolową spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej i z ablacją laserową z obiektu: LA-ICP-(Q)MS. Istotnym jest, że obie metody pozwalają uzyskać rezultaty co najmniej półilościowe w zakresie koncentracji pierwiastków lub izotopów. Metoda SEM-EDX jest z istoty rzeczy nieinwazyjną metodą obrazującą, to znaczy pozwala uzyskać mapy powierzchniowej dystrybucji pierwiastków. Metoda LA-ICP-(Q)MS jest co do istoty metodą analizy lokalnej, jednak Autorka, korzystając z jej mikro-inwazyjności zebrała po kilkadziesiąt wyników z obiektu stosując próbkowanie liniowe oraz w głąb obiektu. Ten sposób postępowania był podyktowany stwierdzoną niejednorodnością obiektów i tym samym potrzebą uzyskania zespołu danych, odpowiedniego dla obróbki statystycznej. Należy w tym miejscu podkreślić rozmiary przebadanej kolekcji: zawierała 104 monety, 22 sztuki ozdób lub ich fragmentów oraz 37 obiektów srebra surowego (sztabki i tzw. placki). Obiekty pochodzą ze skarbów archeologicznych odnalezionych na terenie Polski. Znacząca ilość przebadanych obiektów, stanowiąc niewątpliwie o pracowitości Autorki, ma też oczywiste uzasadnienie w przyjętej metodologii badań, w której dopiero statystyczna analiza uzyskanych wyników pozwala na sformułowanie istotnych dla archeologa wniosków.

Jako podstawową metodę analizy statystycznej obszernego materiału badawczego Autorka wybrała model liniowej analizy dyskryminacyjnej LDA. Jest to wybór poprawny: istotną cechą analizowanych danych jest ich znaczna różnorodność wyrażająca się w dużym rozrzucie parametrów oraz trudnościach w poprawnym zakwalifikowaniu do poszczególnych klas. Z drugiej strony właściwa klasyfikacja obiektów jest rezultatem pożądanym z punktu widzenia interpretacji archeologicznej. Metoda LDA pozwala przetestować na ile kryteria wstępnej (a priori) klasyfikacji znajdują swoje potwierdzenie w istotnie różnych wartościach zmiennych dyskryminacyjnych (klasyfikacji a posteriori). Jak rozumiem, można – o ile metoda LDA potwierdzi akceptowalną zgodność obu klasyfikacji – stosować kryteria klasyfikacji a priori również do innych podobnych obiektów, o ile informacja, na podstawie której dokonuje się tej klasyfikacji, jest dostępna. Jest to więc wynik o charakterze ogólnym, wykraczającym poza badany zespół obiektów.

Jednym z celów badań SEM-EDX monet była próba uzyskania odpowiedzi na pytanie, czy na podstawie danych o składzie pierwiastkowym powierzchni monety można w sposób nieinwazyjny wnioskować o obecności rdzenia z innego metalu, wprowadzanego na etapie produkcji celem fałszerstwa jej wartości. Jako wstęp do tego badania posłużyła analiza (inwazyjna) przekrojów poprzecznych dwu monet niemuzealnych (denarów krzyżowych z końca XI w.) – okazało się, że jedna z nich posiada rdzeń na bazie miedzi, również z pewną zawartością cynku. Występowanie rdzenia w denarach krzyżowych nie było dotąd potwierdzone doświadczalnie. Jak jednak krytycznie przyznaje Autorka, cechy powierzchni tej jednej monety nie dostarczyły jednoznacznych informacji umożliwiających identyfikację rdzenia w innych monetach za pomocą nieinwazyjnego badania ich powierzchni. Autorka wskazuje tutaj na konieczność dalszych badań, celem wyboru właściwej metody pomiaru.

Dalsza, obszerna część rozprawy zawiera szczegółową i dogłębną analizę rezultatów badań przedmiotowej kolekcji z zastosowaniem opracowanej metodologii wykorzystującej techniki SEM-

EDX i LA-ICP-MS wraz z ich obróbką statystyczną. Na podstawie uzyskanych rezultatów, Autorka formułuje szereg wniosków istotnych z punktu widzenia archeologii, w szczególności archeometalurgii. W szczególności opracowana została metodologia badawcza pozwalająca na określenie pochodzenia i zróżnicowania obiektów (klasyfikacji a priori i a posteriori) w ramach grup obserwacji, stwierdzono ponad wszelką wątpliwość po raz pierwszy na możliwość występowania rdzenia fałszerskiego w polskich denarach krzyżowych, udowodniono hipotezę o rodzimym pochodzeniu tzw. placków srebrnych i wreszcie wskazano na możliwość wykorzystania metody lutowania jako klucza do nowej typologii ozdób. Pozostawiając merytoryczną ocenę przydatności uzyskanych wyników archeologom, analiza we wszystkich przypadkach została przeprowadzona metodami fizycznymi i oparta o rzetelną analizę statystyczną rezultatów. Zastosowana metodologia, w szczególności pomiar wielopunktowy z analizą statystyczną, jest nowa i nowoczesna oraz mieści się w obszarze metod fizycznych. Ponadto wymaga zaawansowanej wiedzy z zakresu fizyki atomowej. Tym samym spełnia wymogi art. 13 pt. 1 Ustawy o stopniach i tytułach naukowych z 13 marca 2003.

Dane bibliometryczne dotyczące dorobku naukowego pani mgr Eweliny Miśta-Jakubowskiej zanalizowałem z wykorzystaniem zalecanej przez MNiSW bazy SCOPUS na podstawie rekordów E. Miśta i E. Miśta-Jakubowska z afiliacjami NCBJ. Baza wykazuje łącznie 13 pozycji, cytowanych 26 razy z indeksem Hirsha = 4.

Ocena tekstu rozprawy i sposobu prezentacji rezultatów

Praca zredagowana jest ogólnie dobrze i czyta się z przyjemnością. Tabele i rysunki są dobrane właściwie. O ile nie mam zastrzeżeń do sformatowania tabel i jakości załączonych fotografii mikroskopowych, w przypadku rysunków daje się zauważyć pewien problem z rozmyciem kolorowych symboli – rysunki pozostają czytelne, stwarza to jednak pewien dyskomfort w czytaniu.

Rozprawa liczy 213 stron i zawiera oprócz wstępu i podsumowania 6 rozdziałów merytorycznych. Pierwszy rozdział merytoryczny, opatrzony numerem rzymskim II, zawiera zwięzły opis metod (technologii) wytwarzania zabytków srebrnych we wczesnym średniowieczu. Informacje te są istotne dla wyboru i oceny przydatności metod badawczych. Kolejny rozdział, oznaczony numerem III, zawiera przegląd piśmiennictwa z zakresie fizykochemicznych badań obiektów ze srebra wraz domieszkami. Rozdział IV, zatytułowany „Oddziaływanie promieniowania z materią” zawiera podstawowe (w zasadzie encyklopedyczne) informacje na temat zjawisk fizycznych, znajdujących zastosowanie w wykorzystywanych metodach pomiarowych: rozpraszania elektronów i generacji promieniowania rentgenowskiego. Rozdział V (Eksperyment i analiza danych) zawiera kolejno zwięzły opis stosowanych technik: SEM-EDX i różnych odmian spektroskopii mass, w tym stosowanej LA-ICP-(Q)MS, opis obiektów badań, metody pomiaru (przygotowanie powierzchni, sposób zbierania danych) oraz obróbki statystycznej. To ostatnie zagadnienie, w opinii recenzenta, jest opisane zbyt skrótowo: metoda liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) jest jednak dosyć szczegółną techniką testowania hipotez statystycznych i trudno zakładać jej równie szeroka popularność jak technik SEM czy też MS. W szczególności brakuje mi „odformalizowania” opisu tak, aby czytelnik mógł łatwiej zrozumieć znaczenie omawianych dalej wyników. Przykładowo, związek między wzorem (19) i występującymi dalej wartościami kanonicznych funkcji dyskryminacji F1 i F2 jest nieoczywisty.

Niemal 100-stronicowy rozdział VI zawiera szczegółowe omówienie uzyskanych wyników. Skład pierwiastkowy monet, wytopów i ozdób był analizowany metodą SEM-EDX, natomiast stosunki izotopowe w ołowiu metodą LA-ICP-(Q)MS. W tym drugim przypadku przetestowano dwie metodologie uwzględniające bezpośrednie porównywanie wyników poszczególnych pomiarów

traktując rezultaty kolejnych badań jako wyniki niezależne, oraz z wykorzystaniem średnich otrzymanych dla poszczególnych obiektów. Statystyczna analiza wskazała na przewagę pierwszej z tych metod. Rozdział ten zawiera wiele szczegółowych wniosków z zakresu archeometalurgii, których weryfikacja pozostaje poza kompetencją recenzenta. Rozprawę kończy podsumowanie oraz obszerna bibliografia, zawierająca 217 pozycji, sporządzona w tzw. systemie harwardzkim.

Praca zawiera relatywnie mało pomyłek redakcyjnych, niemających oczywiście istotnego wpływu na zawartość merytoryczną. Z obowiązku wymienię w tym miejscu:

s. 8: „ dla czystego stopu srebra” – albo „stopu”, albo „czystego”. Stop z istoty rzeczy zawiera kilka pierwiastków.

s. 54 – Tabela 3: ładunek cząstki alfa wynosi zawsze +2. Czym różni się promieniowanie „elektronowe” od β^- ? Czy w ogóle określenie „promieniowanie β^- ” jest formalnie poprawne?

s. 77: „Najczęstszym kryterium rozróżnienia pików w widmie masowym jest to, że dwa sąsiednie piki mają przestrzeń pomiędzy głębszą niż 50% wysokości” – bardzo niezręczne sformułowanie. Często używa się w tym przypadku terminu „dolina/valey” w określeniu: „dolina pomiędzy sąsiadującymi pikami jest głębsza niż 50% wysokości niższego pików” (Wikipedia), chociaż używanie w spektroskopii potocznego określenia „dolina” zapożyczonego z j. angielskiego jest moim zdaniem również niezbyt szczęśliwe.

s. 89: wzór (19) zamiast x_{ikj} powinno być x_{1kj}

s. 94: „Rysunek 36 przedstawia” powinno być „Rysunek 34 przedstawia”

s. 108: Rys. 44: w podpisie jest „a), b) fragment otoku..” – powinno być „a), c) fragment otoku..”

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Eweliny Miśta-Jakubowskiej stanowi istotny wkład do archeometrii, szczególnie do archeometalurgii. Autorka sformułowała poprawnie problem i go rozwiązała za pomocą właściwie dobranych metod fizycznych, wykazując się przy tym wiedzą ogólną z zakresu fizyki atomowej. Stwierdzam, że oceniana rozprawa spełnia wymagania Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2014.1852 j.t.) stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej NCBJ o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

(-) Piotr Targowski