

Renata Czech-Błońska, Ewelina Miśta-Jakubowska, Władysław Duczko,
Agnieszka Brojanowska, Dariusz Oleszak, Łukasz Kruszewski,
*Bożena Józefów-Czerwińska**

Wczesnośredniowieczne srebrne ozdoby z granulacją i filigranem: potencjał i ograniczenia badawcze na styku archeometrii i historii

Early medieval silver ornaments with granulation and filigree: research potential
and limitations at the interface of history and archaeometry

Abstrakt: Srebrne ozdoby z wczesnośredniowiecznych skarbów z Polski, Ukrainy, Rosji i Skandynawii stanowią bogaty materiał źródłowy, który w archeologii jest dobrze rozpoznany pod względem typologicznym. Do niedawna istniał jednakże ograniczony dostęp do wiedzy związanej z analizami dotyczącymi pochodzenia surowców czy technik wykonania takich ozdób. Artykuł koncentruje się na tej tematyce. W opinii autorów wyniki takich analiz mogą odnosić się nie tylko do aspektów technologicznych, ale także wnieść nowe dane na temat skali kontaktów i przepływu idei z nimi związanych, co w przypadku polskich ziem dotyczy również procesów państwowotwórczych. Jednocześnie podkreślają oni, że na jakość badań materiałowych powierzchni ozdób mają wpływ sposoby konserwacji zabytków. Dokonywana z użyciem środków chemicznych konserwacja zazwyczaj utrudnia wykonanie analiz specjalistycznych. Niemniej wstępne zbadanie powierzchni przed konserwacją pozwala rozpoznać sposoby lutowania wskazując na ich źródło w recepturach antycznych. Stwierdzono, że w produkcji badanych ozdób stosowane były kleje organiczne i fluoryt jako topnik, luty na bazie związków miedzi, cyny także ołowiu. Wyniki specjalistycznych analiz wskazywały na technologiczne podobieństwo materiału polskiego i czeskiego.

Słowa kluczowe: wczesne średniowiecze, słowiańskie srebrne ozdoby, technologie złotnicze, receptury złotnicze, konserwacja, archeometalurgia, analizy archeometryczne

* mgr Renata Czech-Błońska, Instytut Archeologii, Uniwersytet Jagielloński
renata.czech-blonska@uj.edu.pl;  <https://orcid.org/0000-0002-7043-7246>

dr Ewelina Miśta-Jakubowska, Narodowe Centrum Badań Jądrowych
Ewelina.Mista@ncbj.gov.pl;  <https://orcid.org/0000-0002-0053-8711>

dr hab. Władysław Duczko, były prof. Wydziału Humanistycznego Akademii Finansów i Biznesu „Vistula”,
ostatnio badacz niezależny; wladyslawduczko@gmail.com;  <https://orcid.org/0000-0001-9037-8944>

dr inż. Agnieszka Brojanowska, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
agnieszka.brojanowska@pw.edu.pl;  <https://orcid.org/0000-0002-7794-3440>

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej,
dariusz.oleszak@pw.edu.pl;  <https://orcid.org/0000-0002-7563-007X>

dr hab. Łukasz Kruszewski, Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk
lkruszewski@twarda.pan.pl;  <https://orcid.org/0000-0001-6332-9944>

dr hab. Bożena Józefów-Czerwińska, Instytut Archeologii, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w Warszawie, b.jozefow-czerwinska@uksw.edu.pl;  <https://orcid.org/0000-0001-6564-1755>

Abstract: Silver ornaments from early medieval hoards from Poland, Ukraine, Russia and Scandinavia constitute a rich source material that is well recognized typologically in archaeology. Until recently, however, there has been limited access to knowledge related to analyses of the origin of raw materials or techniques of making such ornaments. The content presented in this article, focuses on this subject. In the opinion of the authors, the results of such analyses can relate not only to technological aspects, but also bring new data on the scale of contacts and the flow of ideas associated with them, which in the case of Polish lands also applies to state-creative processes. At the same time, they emphasize that the quality of material studies of the surface of ornaments is influenced by the ways in which such items are conserved. Preservation, carried out with chemicals, usually makes it difficult to perform specialized analyses. Nevertheless, a preliminary examination of the surface before conservation makes it possible to recognize the ways of soldering, indicating their source in ancient recipes. It was found that organic adhesives and fluorite as a flux, solders based on copper compounds, tin also lead, were used in the production of the ornaments studied. The results of specialized analysis indicated the technological similarity of Polish and Czech material.

Key words: Early Middle Ages, Slavic silver ornaments, goldsmithing technologies, goldsmith formulas, conservation, archeometallurgy, archaeometric studies

I. Uwagi wstępne. II. Źródła historyczne do poznania starożytnych i wczesnośredniowiecznych technologii złotniczych. III. Ograniczenia badawcze kontekstu technologicznego. IV. Potencjał badawczy ozdób — analizy archeometryczne. V. Analizy materiałowe. VI. Podsumowanie.

I. Uwagi wstępne

Obyczaj ozdabiania ciała i ubioru specjalnie w tym celu wykonanymi przedmiotami towarzyszy ludzkości niemal od samych jej początków. Ozdoby z różnych surowców z czasem stały się nieodłącznym elementem życia człowieka i tworzonej przez niego kultury. Do dzisiaj funkcjonują one często jako amulety i talizmany, co sprawia, że należy je postrzegać w kategoriach „artefaktów szczególnych”, m.in. o znaczeniu apotropaicznym, profilaktycznym, czy magiczno-leczniczym. Ich konotacje mogą być jednakże znacznie bardziej złożone, definiując np. relacje z przodkami czy pozwalając na wskazanie miejsca pochodzenia lub przynależność etniczną noszących je ludzi (funkcja tożsamościowych więzi, pochodzenia). Są one też czasem darami, odzwierciedlając kierunki kontaktów kulturowych czy też politycznych, w tym tych dotyczących zawartych układów lub sojuszy. Zawarte w nich treści symboliczne często wiążą je z obrzędami przejścia, co nierzadko koresponduje z wykorzystaniem tych przedmiotów jako świadectw prestiżu i wysokiego statusu społecznego. W końcu ozdoby mogą pełnić wyłącznie funkcje estetyczne, wpisując się w kanony mody charakterystyczne dla poszczególnych epok. Dzięki surowcom, z których zostały wykonane i zakodowanym w nich wartościom symbolicznym można je rozpatrywać m.in. w kategoriach metonimii¹, w tym relacji z nadprzyro-

¹ W ujęciu Güntera Raddena i Zoltána Kövecsesa, metonimia opisywana jest m.in. w powiązaniu z procesem poznawczym, w którym element pojęciowy, czyli np. obiekt (którym może być rzecz, właściwość, zjawisko, zdarzenie) będący nośnikiem informacji, odwołuje się w konceptualizacjach do innego elementu pojęciowego. Metonimia nie zastępuje jednak po prostu np. jednego bytu innym bytem, ale łączy je ze sobą, tworząc nowe, złożone znaczenie. Jednostka metonimiczna służy zatem jako „punkt odniesienia”, który zapewnia dostęp mentalny do innej jednostki koncepcyjnej lub zamierzonego celu, przy czym ważne jest zbadanie natury takich relacji — zob. Radden G., Kövecses Z. 2007.

dzonym światem². Jednakże próby odczytania takich znaczeń z przeszłości przysparzają wielu problemów, zwłaszcza gdy nie dysponujemy wystarczającym tłem merytorycznym w postaci danych ze źródeł pisanych. Przykładem tego mogą być słowiańskie ozdoby wczesnośredniowieczne, których symboliczna wartość i treści zostały w ciągu wieków w dużej mierze zatraczone. Deficyt ten wypełniają w pewnym stopniu nowoczesne metody analityczne, mające zastosowanie szczególnie w studiach nad dawnymi technikami i technologiami wytwarzania, popularnych w tej epoce, przedmiotów ze srebra.

Specjalne miejsce w historii złotnictwa słowiańskiego zajęły ozdoby, które wytwarzano najpierw w IX w. w Wielkiej Morawie³, potem na terenie Czech, a także w Europie Wschodniej — u skandynawskich Rusów. Przedmioty ze srebra, takie jak te odkryte na terenie państwa wielkomorawskiego czy w skarbach piastowskich, wskazują na szeroką wymianę idei, w tym tych związanych z technologią, poprzez kontakty z Europą Zachodnią, Skandynawią oraz Europą Wschodnią. Wiele takich zabytków odkrytych w Polsce ma w tym zakresie wysoką wartość poznawczą⁴. Dzięki nim wyznaczono m.in. ramy chronologiczne początku kontaktów kulturowych państwa piastowskiego z Czechami, a nawet wskazano tamtejsze ośrodki polityczne, z którymi pierwsi przedstawiciele dynastii utrzymywali relacje. Kształtujące się w 1. połowie X w. państwo Piastów, pozbawione własnej — wyrazistej pod względem etnicznej tożsamości — kultury materialnej, znajdowało się w obrębie różnorodnych oddziaływań zewnętrznych. Definiował je chrześcijański Zachód, świat germański, słowiańskie Południe, a także Zachodnie Pomorze i pośrednio Skandynawia, co w ciągu stulecia doprowadziło do wykształcenia nowej, unikalnej formy polityczno-kulturowej. Podczas budowy hierarchicznej struktury władzy Piastowie zaczęli przejmować formy emblematów prestiżu z zewnątrz. Poprzez posiadanie cennych i rzadkich przedmiotów nowo powstające elity manifestowały swój nadrzędny status społeczny⁵ w sposób zrozumiały nie tylko dla własnych poddanych, ale przede wszystkim dla zewnętrznych kontrahentów politycznych, odpowiednio usytuowanych w systemie hierarchii społecznej.

Wczesnośredniowieczne ozdoby zostały przez archeologów uporządkowane w sposób typologiczny⁶, jednak dopiero określenie ich pochodzenia i uwzględniający to podział na podstawowe grupy pozwoliły na sformułowanie nowych interpretacji znalezisk⁷. Polscy badacze od lat siedemdziesiątych XX w. przeprowadzali też wstępne ich rozpoznanie technologiczne (w tym składu chemicznego surowca) w oparciu o analizy mikroskopowe i spektrometryczne⁸. Dzięki temu możliwe było np. ustalenie podobieństw między warsztatami czeskimi a polskimi, co rzuciło nowe światło na relacje między wczesnymi dynastiami tych państw. Informacje te pozwoliły też na identyfikację szlaków rozprzestrzeniania się konkretnych idei technologicznych oraz wpływów kulturowych, które w tym okresie zaznaczały się w rozwoju polskiego społeczeństwa i jego kultury. Szczególną pozycję w tych badaniach zajęły analizy ozdób wykonanych w technice filigranu i granulacji.

W światowej nauce archeometryczne studia tak dekorowanych ozdób są prowadzone głównie na zabytkach złotych⁹, przy czym w ramach dotychczasowych projektów, pod kątem możliwości zastosowania lutowania chemicznego, przeanalizowano m.in. ozdoby etruskie¹⁰.

² Duczek W. 2016, s. 53–69; Józefów-Czerwińska B. 2024, s. 43–45.

³ Dostal B. 1966; Macháček J. i in. 2018.

⁴ Np. Duczek W. 1972; Duczek W. 2015; Duczek W. 2018; Miśta-Jakubowska i in. 2019.

⁵ Duczek W. 2018.

⁶ Kóčka-Krenz H. 1993.

⁷ Duczek W. 2018.

⁸ Dekówna M. 1979; Duczek W. 1983; Duczek W. 1985; Dekówna M. 1985; Zoll-Adamikowa H. i in. 1999; Koziorowska L. 2002.

⁹ Np. Ontalba Salamanca M. i in. 1998; Demortier G. i in. 1999; Šmit Ž. i in. 2000; Scrivano S. i in. 2013; Yong S. i in. 2022.

¹⁰ Ferro D. i in. 2009.

Natomiast w badaniach nad wczesną biżuterią Bliskiego Wschodu znaczący wkład wniósł zespół Dany Ashkenazi¹¹. Innowacyjne w tym zakresie były także polskie badania ozdób pochodzących z cmentarzyska kultury wielbarskiej w Weklicach¹². Kilka lat wcześniej czescy badacze opublikowali wyniki prac poświęconych analizie technologicznej srebrnej biżuterii wielkomorawskiej¹³. Zajmowali się oni także biżuterią z cmentarza *Lumbe Garden* na Zamku Praskim¹⁴ oraz odkrytą na stanowisku Břeclav-Pohansko VII¹⁵. Wykonane dla nich analizy specjalistyczne wykorzystują popularną w archeologii nieniszczącą technikę skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS). Przetestowano tam też inną metodę, polegającą na pracy na tzw. destruktach (małych fragmentach zabytków, bez wartości wystawienniczej) w ramach badań niszczących (na przekrojach ozdób), dzięki czemu, niejako z „wnętrza” przedmiotów uzyskano cenne informacje dotyczące sposobu lutowania elementów współtworzących te ozdoby¹⁶.

Rezultaty analiz czeskich są punktem odniesienia dla naszych prac. W ogólnym ujęciu wskazują one na podobieństwo warsztatowe ozdób czeskich i tych odkrywanych w Polsce¹⁷. W celu weryfikacji tych ustaleń dla wybranych ozdób z polskich skarbów wykonaliśmy także analizy proveniencji surowców (oparte na pomiarach stosunków izotopowych ołowiu) wykorzystanych do ich wytworzenia. Dzięki temu udało się nam potwierdzić, że do ich wytworzenia użyto srebra pochodzącego nie tylko z przetopu dirhemów, ale także pozyskanego z rud wydobytych na Wyżynie Śląskiej oraz ziemi krakowskiej¹⁸.

By zrozumieć, jak technologia wytwarzania srebrnej biżuterii rozwijała się w różnych regionach, szczegółowo analizowaliśmy sposoby lutowania i tworzenia granulacji, konfrontując pozyskane informacje z danymi z odpowiednich źródeł historycznych. Pracując z materiałem zabytkowym zauważyliśmy, że potencjał badawczy analizowanych przez nas ozdób został znacznie ograniczony przez nieodpowiedni dobór technik konserwacji metali, dlatego też także tej tematyce poświęcamy część prezentowanych tu rozważań.

II. Źródła historyczne do poznania starożytnych i wczesnośredniowiecznych technologii złotniczych

Do cennych traktatów technologicznych należą antyczne kodeksy z III w. n.e., określane na podstawie materiału (papierus) i miejsca pochodzenia (Góry Egipt) jako *Papirusy Tebańskie*. Znalezione około 1828 r. w pobliżu Teb, zostały uporządkowane przez Conradusa Leemansa i oznaczone kolejnymi literami alfabetu łacińskiego. Opisują one głównie aspekty prawa starożytnego Egiptu, jednak papirusy *V*, *W* oraz *X* dotyczą alchemii. Jeden z *Papirusów Tebańskich* — tzw. *Papirus Lejdejski X*, nawiązujący do dzieł Pseudo-Demokryta i Pliniusza Starszego oraz Dioscoridesa, zawiera egipsko-grecką wiedzę o chemii i surowcach (w tym o metalach), wskazówki technologiczne dotyczące złocenia, tworzenia imitacji złota i elektum (poprzez tzw. pomnażanie lub produkowanie z różnych materiałów zastępczych, także odpowiednie powlekanie powierzchni metali) oraz informacje o chryzografii czy argyrografii.

Późniejsze przekazy pisane wykazują podobieństwa do treści zawartych w *Papirusach Tebańskich*, jak np. *Compositiones ad tigendamusiva* z VIII w. n.e., *Mappae Clavicula* z po-

¹¹ Ashkenazi i in. 2017; Ashkenazi i in. 2018.

¹² Natuniewicz-Sekuła M. 2020.

¹³ Čap P. i in. 2011; Děd J. i in. 2016.

¹⁴ Ottenwelter E. i in. 2014.

¹⁵ Macháček J. i in. 2016.

¹⁶ Kolářová K. i in. 2014; Ottenwelter E. i in. 2014; Děd J. i in. 2016.

¹⁷ Mišta-Jakubowska E. i in. 2019; Mišta-Jakubowska E. i in. 2024.

¹⁸ Mišta-Jakubowska E. i in. 2019; Duczko W. i in. 2022.

czątku IX w. czy *Diversarum artium schedula* Mnicha Teofila z początku XII w.¹⁹ Nieocenionym źródłem do badań technologicznych jest również traktat o górnictwie i metalurgii Georgiusa Agricoli *De Re Metallica libri XII* z 1550 r. Słabo znanym dziełem, odkrytym przez historyków dopiero w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku w Bibliotece Wróblewskich w Wilnie, jest rękopis Marcina Groblicza. Jest to traktat składający się z ponad 180 nieuporządkowanych recept technologicznych i alchemicznych, spisany w staropolszczyźnie w latach 1706–1739. Został on przygotowany przez znakomitego rzemieślnika, prawdopodobnie ostatniego przedstawiciela znanej lutniczej rodziny Grobliczów²⁰. Wśród recept medycznych i metalurgicznych autor manuskryptu zamieszcza również wiele opisów technik złotniczych.

Przytoczone źródła stały się ważnym odnośnikiem do współczesnych badań ozdób wczesnośredniowiecznych i związanych z nimi interpretacji wyników analiz specjalistycznych. Zawarte w nich informacje znalazły swoje materialne odzwierciedlenie także w wynikach badań przeprowadzonych przez nasz zespół.

III. Ograniczenia badawcze kontekstu technologicznego

Do niedawna badania technologiczne ozdób srebrnych pochodzących z wczesnośredniowiecznych skarbów polskich, a wykonanych z użyciem technik granulacji i filigranu, były prowadzone na niewielką skalę i w sposób uproszczony. Przykładowo: skład pierwiastkowy analizowany był dla powierzchni ozdoby często tylko w jednym jej punkcie, nie dając możliwości sporządzenia pełnej charakterystyki surowcowej²¹. W przypadku ozdób z granulacją oznacza to, że mała statystyka pomiarowa nie pozwalała na zaobserwowanie różnic składu w mikro-obszarach, które są efektem technologicznym, wynikającym z użycia różnych surowców i warstwowości zabytku (baza — lut — ornament). Zaobserwowana przez nas labilność kompozycji pierwiastków w tych strefach wynika również z rozmycia lutu na powierzchni ozdoby podczas prowadzenia procesu termicznego, czyli lutowania. Ponadto, instytucje muzealne preferują analizy nieniszczące, które często prowadzi się na powierzchniach zmienionych względem stanu wyjściowego, tj. na takich, gdzie pozostałości lutowania zostały usunięte podczas konserwacji wraz z korozją. Ta jednak okazuje się być istotna również z perspektywy możliwości określenia składu lutu (co opisano poniżej). W następstwie konserwacji ozdób, wraz z nieodpowiednio dobraną metodą analizy, trudne jest (a czasem nawet niemożliwe) uchwycenie subtelnych różnic mikro-składu, w tym tych będących efektem procesu lutowania.

Z konserwatorskiego punktu widzenia korozja metali rozumiana jest jako zespół procesów chemicznych powodujących zmianę faktury powierzchni oraz wewnętrznej i zewnętrznej struktury substancji zabytkowej. W rezultacie materiał zabytkowy zmienia barwę, teksturę, własności wytrzymałościowe i technologiczne oraz ulega deformacji²². Celem działań konserwatorskich jest przeprowadzenie dwóch procesów na substancji zabytków — oczyszczenia powierzchni metalu z nawarstwień korozyjnych oraz zabezpieczenia przedmiotu przed dalszym niszczeniem. Proces oczyszczania skorodowanych powierzchni można przeprowadzić różnymi metodami, w tym termiczną (podgrzewanie nałotów przy pomocy palników), fizycznymi (ultradźwięki, metody plazmowe), redukcyjnymi (wykorzystującymi procesy elektrochemiczne) oraz mechaniczną i chemiczną — tj. tymi najbardziej powszechnymi w polskich placówkach konserwatorskich.

¹⁹ Stawicki S. 1987.

²⁰ Krupska A. 2010.

²¹ Uwaga ta dotyczy większości zabytków archeologicznych wykazujących cechy niejednorodności materiałowej, czasem niezauważalnej „nieuzbrojonym okiem”.

²² Safarzyński S., Weker W. 2010.

Zielononiebieskie i zielone naloty na srebrnych zabytkach, powstające w stopach srebra w obecności miedzi, są często bardzo twarde i trudne do usunięcia. W tym celu stosowane są rozcieńczone kwasy (np. siarkowy, cytrynowy, mrówkowy). Z dobrym skutkiem używane są również związki kompleksowe (najczęściej sól dwusodowa kwasu wersenowego lub winian sodowo-potasowy). To odczynniki, które, reagując z jonami metali jedno- i wielowartościowych, tworzą trwałe, nierozpuszczalne połączenia. Działają one powoli, likwidując naloty z soli miedzi oraz inne produkty korozji, wizualnie nie naruszając metalu. Jednakże wykorzystywanie technik chemicznych w czyszczeniu stopów srebra ma tragiczne skutki dla analiz specjalistycznych ukierunkowanych np. na rekonstrukcję procesu mocowania granulek zdobiących powierzchnię zabytku²³. Konserwacja usuwa bowiem wykorodowane związki miedzi (i nie tylko) — istotne dla badań technologicznych. Tym bardziej, że często powierzchnie ozdób — w końcowych etapach ich wytwarzania — były już poddawane procesom oczyszczania z udziałem różnego rodzaju kwasów (o czym świadczą receptury znane ze źródeł pisanych)²⁴.

Ostatnim etapem konserwacji jest zabezpieczenie przed szkodliwym oddziaływaniem powietrza i wilgoci, tj. najczęściej pokrycie 5–10% roztworem *Paraloidu B-72* (twardej, odpornej na starzenie żywicy syntetycznej o wyraźnym połysku i znakomitej przyczepności do podłoża) w toluenie lub acetonie, które tworzą na powierzchni metalu cienką, przezroczystą warstwę utrudniającą dostęp powietrza do metalu. Jednak polimery akrylowe w długotrwałym zastosowaniu ulegają biodegradacji na skutek działalności mikroorganizmów²⁵ powodując korozję wtórną. Dodatkowo zabytki bywają pokrywane bezkwasowym i beżsiarkowym woskiem mikrokryształicznym *Cosmoloid H-80* rozpuszczonym do konsystencji kremu w dodekanie lub benzynie lakowej, a różne sposoby jego aplikacji wpływają heterogenicznie na penetrację w warstwę powierzchniową zabytku²⁶.

Opisane powyżej działania konserwatorskie oraz zachodzące w ich wyniku zmiany często powodują ubytki materiałowe uniemożliwiające przeprowadzenie analiz specjalistycznych (zob. ryc. 6, 8). Tymczasem poznanie składu chemicznego materiałów używanych do produkcji ozdób pozwala nie tylko na samą rekonstrukcję technologii, ale wiąże się z możliwością poczynienia konkretnych ustaleń, dotyczących głównie pochodzenia surowców oraz identyfikacji miejsc wytwarzania przedmiotów, a dzięki temu także dróg rozpowszechniania się idei technologicznych.

IV. Potencjał badawczy ozdób — analizy archeometryczne

Niekiedy jednak konserwacja ozdób okazuje się być przeprowadzona na tyle ostrożnie, że badania technologiczne powierzchni (z zachowanym lutem) pozwalają na wstępne rozpoznanie procesu lutowania. W przypadku ozdób z granulacją i filigranem została przeprowadzona analiza EDS 36 ozdób przy uwzględnieniu podziału na elementy technologiczne: bazę stopową (tj. powierzchnię, na którą mocowano granulki), granulację oraz obszar lutowania (ryc. 1)²⁷. Jak wynika z ryc. 1: a, obszar lutowania wzbogacony jest w miedź, ołów i cynę oraz dodatkowo charakteryzuje się większym stopniem utlenienia w stosunku do powierzchni bazowej —

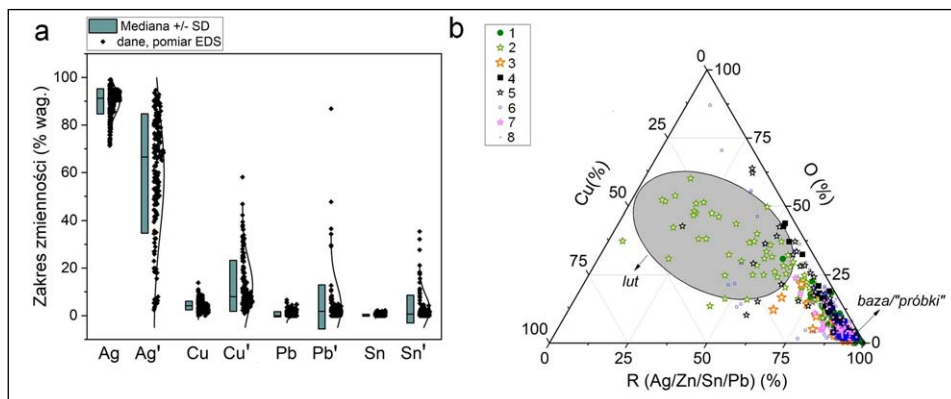
²³ Costa V. 2001.

²⁴ Stawicki S. 1987; Rochacki J. 2013.

²⁵ Gharib A. i in. 2019.

²⁶ Apchain E. i in. 2021.

²⁷ Ryc. 1 przedstawia zbiorcze wyniki analiz składu pierwiastkowego (uzyskanych przy użyciu techniki elektronowej mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską: SEM-EDS) powierzchni wybranych fragmentów ozdób z filigranem i granulacją. Do analiz wybrano ozdoby ze skarbów Ślusków I (pięć sztuk lutowanych), Kalisz-Rajsków (17 sztuk lutowanych) oraz Obra Nowa (sześć sztuk lutowanych), Stojkowo (osiem sztuk nielutowanych, tzw. płaskich) i dla próbek uzyskanych nieinwazyjnie (elementy, które odpadły samoczynnie) z ozdób z Obry Nowej (22 sztuki).



Ryc. 1. Wyniki analizy SEM-EDS dla n-pomiarów w mikro-obszarach. Wartości normalizowane do 100% wagowych; a — diagram różnicujący zawartość srebra (Ag), miedzi (Cu), ołowiu (Pb) i cyny (Sn) w obszarze lutowania i bazy stopowej; b — diagram trójskładnikowy różnicujący zawartość miedzi (Cu), tlenu (O) oraz pozostałych składników $R = \Sigma \text{Ag, Zn, Sn, Pb}$ w obszarze lutowania i bazy stopowej — oznaczonej zbiorczo jako granulki/ornament i baza (mają podobny skład pierwiastkowy, dlatego ujęto je w analizie jako jeden element technologiczny) oraz dla próbek (baza/„próbki”). Oznaczenia na ryc. 1b: 1 — Kalisz-Rajsków / baza + ornament; 2 — Kalisz-Rajsków / lut; 3 — Stojkowo; 4 — Obra Nowa / baza + ornament; 5 — Obra Nowa / lut; 6 — Obra Nowa / próbki; 7 — Słuszków / lut; 8 — Słuszków / baza + ornament. Oprac. E. Miśta-Jakubowska

zarówno w przypadku ozdób z granulacją i filigranem, jak i materiałów referencyjnych, którymi są próbki stopu/bazy z Obry Nowej oraz ozdoby płaskie ze Stojkowa (ryc. 1: b). Przy czym dla próbek z Obry Nowej w niektórych miejscach mikroanalizy EDS wykryto ślady lutu (por. ryc. 4), co skutkowało umiejscowieniem niektórych uzyskanych wyników w obszarze utlenienia (por. ryc. 1: b — czarne gwiazdki).

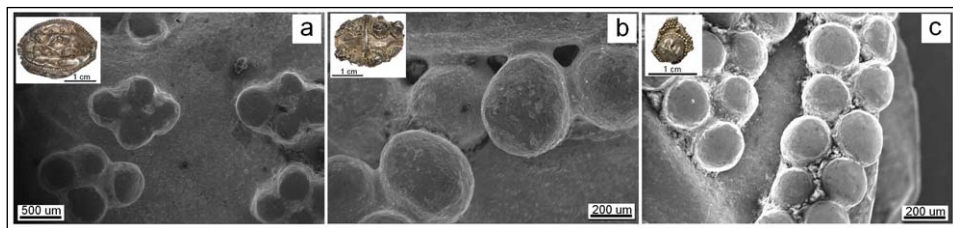
Badania technologiczne serii ozdób datowanych na koniec XI — początek XII w., pochodzących ze skarbów Słuszków I i Kalisz-Rajsków oraz Stojkowo pozwoliły na wyróżnienie dwóch typów lutowania (zob. ryc. 1)²⁸. Pierwszy z nich to metoda fizyczna z użyciem metalicznego lutu na bazie srebra z dodatkiem metalicznej miedzi²⁹ (zob. ryc. 1: b — różowe znaczki oraz ryc. 2: a, b). Drugi to lutowanie tzw. chemiczne, wykorzystujące lut na bazie różnych utlenionych związków miedzi (zob. ryc. 1: b — zielone znaczki oraz ryc. 2: c).

Formuły, jakim odpowiadałby skład lutów ozdób ze Słuszkowa I i Kalisza-Rajskowa bazują na związkach miedzi. Można wśród nich wymienić przykładowo recepturę Teofila Prezbitera na pastę do lutowania złota (także srebra)³⁰. Miedź w tej mieszaninie występuje jako

²⁸ Miśta-Jakubowska E. i in. 2019; Miśta-Jakubowska E. i in. 2020.

²⁹ Wolters J. 1975, s. 5, 61.

³⁰ Receptura *LI. De solidatvra avri* — „Przeznaczenie: wykonanie preparatu do lutowania złota i srebra. Składniki: popiół z drewna bukowego, mydło, smalec i cienka blacha miedziana, sól. Procedura: bierze się popiół z bukowego drewna i wytrąca ług, który należy jeszcze przecedzić przez ten sam popiół, aby zgęstniał. Ług wkłada się na patelnię i dokłada do niego trochę mydła oraz tyleż starego sadła wieprzowego i gotuje dopóty, aż zostanie z niego trzecia część. Kiedy wystygnie i stężeje, cedzi się go starannie przez płótno i wkłada do miedzianego naczynia, które ze wszystkich stron winno być zamknięte z wyjątkiem wystającego ponad nie niewielkiego otworu, który da się zamknąć palcem. Następnie bierze się cienki arkusz miedzi i moczy wodą, naciera z obu stron solą, kładzie na ogniu, a gdy się rozżarzy do białości studzi w czystej misce z wodą bez jakichkolwiek zanieczyszczeń, w której winno się zachować wszystko, co opadło na dno przy spalaniu miedzi. Ponownie naciera się miedź solą i postępuje, jak poprzednio i to tak długo, aż otrzyma się wystarczającą ilość. Odełwa się potem wodę, popiół suszy w miedzianym naczyniu i uciera w tymże naczyniu żelaznym tłuczkiem tak długo, aż



Ryc. 2. Obrazy SEM-SE powierzchni wybranych ozdób ze skarbów Słuszków I i Kalisz-Rajsków*; a, b — obraz lutowania fizycznego na bazie miedzi (Słuszków I); c — obraz lutowania chemicznego na bazie związków miedzi, wykazującego znaczny stopień utlenienia (Rajsków).

Fot. i oprac. E. Miśta-Jakubowska

* Miśta-Jakubowska E. i in. 2019.

czarny tlenek, który można łatwo, choć dość wolno, wytworzyć metodą opisaną przez tego mnicha. W długim, zmuśnym procesie zostaje on dokładnie wtopiony w mydło. Sposób na wytworzenie pasty z miedzi i mydła jest powiązany z kilkoma recepturami z *Mappae Clavicula* (*Confectio chrisocollae*, *Gluten auri ad fistulas* i prawdopodobnie *Aliud chrisocollen*), ale z pewnością jest trudny do wykorzystania³¹.

W tej materii istotne wyniki analityczne uzyskano dla serii srebrnych ozdób (sześć lunul) ze skarbu Obra Nowa (woj. wielkopolskie)³². Pochodzące stamtąd zawieszki księżycowate są przejawem sztuki złotniczej charakterystycznej dla świata wschodniosłowiańskiego. W przypadku tych lunul oprócz rentgenowskich analiz powierzchniowych (XRF, SEM-EDS) zastosowano szersze spektrum technik instrumentalnych. Analizy powierzchni potwierdziły zastosowanie związków na bazie miedzi jako głównego składnika lutu, a dodatkowo analizy strukturalne wykazały użycie kleju żywicznego. W miejscu połączenia granulek z podłożem zarejestrowano sygnały od węgla amorficznego, chemicznie podobne do bitumu (mieszanki węglowodorów i ich pochodnych, pochodzenia organicznego). Bitum zidentyfikowano jako pozostałości po obróbce termicznej lepiszcza, służącego do mocowania/przylepiania drobnego ornamentu do podłoża w procesie lutowania chemicznego, mogącego również służyć jako reduktor w procesie utleniania termicznego.

Przytwardzanie za pomocą klejów organicznych drobnych elementów metalowych do podłoża opisali w XII w. Teofil Prezbiter³³ i w XVI w. Benvenuto Cellini³⁴. Pierwszy z nich wspominał o mocowaniu zdobień z filigranu za pomocą pasty mącznej. Ponieważ żaden inny klej służący do tego celu nie został przez niego wymieniony, można przyjąć, że pasta mączna

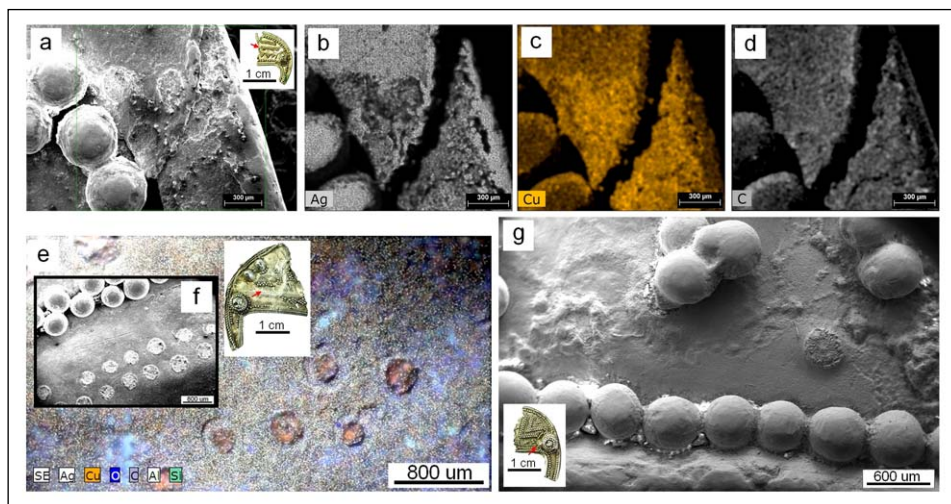
stanie się bardzo drobny. Położywszy go następnie na węglach jeszcze raz się go spala i uciera, jak poprzednio. Kiedy nałoży się mydła, miesza się delikatnie, a położywszy na żarze ponownie się go dokładnie spala i na nowo uciera. Ług przelewa się potem z poprzedniego naczynia do tego, w którym znajduje się uzyskany proszek, miesza i długo gotuje a po wystudzeniu zlewa razem z proszkiem do naczynia, w którym był poprzednio. W nie wkłada się cztery kawałki miedzi, którymi miesza się proszek tak długo, jak się tylko chce. Zastosowanie: tą miksturą lutuje się złoto i srebro. Przy lutowaniu złota proszek należy zamieszać, jak opisano powyżej, nie miesza się go natomiast przy lutowaniu srebra. Za pomocą pióra starannie rozprowadzić preparat na miejscu spojenia. Włożyć do ognia i dmuchać ustami i miechem, aż się zauważy, że lutowie rozlewa się po wszystkich jak woda. Zaraz też skropiwszy odrobiną wody i wyciągnąwszy z ognia należy starannie przedmiot obmyć, ponownie posmarować miksturą i zlutować, tak jak poprzednio” — Teofil Prezbiter. 1998.

³¹ Ciekawym szczegółem jest użycie miedzianych kawałków, pomagających wymieszać gotową mieszaninę — zob. Carroll D.L. 1981.

³² Miśta-Jakubowska E. i in. 2022.

³³ Teofil Prezbiter. 1998, księga III, rozdział 52.

³⁴ Benvenuto Cellini, rozdział 2 — zob. Rochacki J. 2013.



Ryc. 3. Wyniki analizy SEM-EDS* dla lunul ze skarbu Obra Nowa. Badane przedmioty przedstawione zostały na zdjęciach wraz z oznaczonymi miejscami analiz (czerwone strzałki); a — obszar lutowania, dla którego sporządzono mapy rozmieszczenia pierwiastków, tj. odpowiednio: b — dla srebra (Ag); c — dla miedzi (Cu); d — dla węgla (C); f — obszar lutowania, ubytki po granulkach, na powierzchni których widoczne jest wzbogacenie w miedź (Cu) na obrazie (e); g — obszar lutowania ze śladami rozmycia powierzchni wskutek użycia niskotopliwego lutu z dodatkiem ołowiu — podobną morfologię widać na obrazie (a). Fot. R. Czech-Błońska, fot. mikroskopowa i oprac. E. Miśta-Jakubowska

* Miśta-Jakubowska E. i in. 2022.

była wówczas również używana do granulacji. B. Cellini opisuje zaś naklejanie granulek na podłoże za pomocą gumy tragakantowej³⁵. Ta właśnie receptura bardziej odpowiada otrzymanym przez nas wynikom, wskazującym na używanie bitumu, choć najnowsze dane wskazują również na obecność innych związków węglowodórnych³⁶.

Oprócz pasty mącznej i tragakantyny w starożytnej literaturze opisano także inne lepiszcza do mocowania części metalowych na podłożach. Możemy tu wspomnieć np. o kleju wykonanym ze skór bydłych, nazywanym „klejem wołowym”, wymienionym w syryjskiej adaptacji Zosimosa z VI lub VII w. jako o składniku kleju lutowniczego, czy o mydle (sól kwasu tłuszczowego) jako części mieszanki opisanej w *Compositiones* z VIII w.³⁷ i u Teofila Prezbitera³⁸.

Pasta (klej) pigwowa i guma arabska (znana w świecie starożytnym) zostały wymienione w pracy z 1540 r.³⁹ Klej rybi, znany już w czasach przedklasycznych, także został opisany przez mnicha Teofila⁴⁰, ale nie jest przez niego określany jako spoiwo. Ponieważ jest to jednak jedno z najstarszych lepiszczy znanych człowiekowi, można przypuszczać, że stosowany był podczas prac granulacyjnych w czasach starożytnych i klasycznych. W nawiązaniu do powyższego można roboczo przyjąć, iż substancją wyjściową do przytwierdzania granulatu w przypadku lunul mogła być żywica organiczna, np. żywica z drzew owocowych lub iglastych, zależnie od położenia geograficznego pracowni.

³⁵ *Dragante* — sok z roślin występujących na Bliskim Wschodzie z rodziny *Fabaceae*. Jego roztwór wodny znany jest z właściwości klejących — zob. Rochacki J. 2013.

³⁶ Duczko W. i in. 2022.

³⁷ Hedfors H. 1932, s. 175.

³⁸ Teofil Prezbiter. 1998, księga III, rozdział 51.

Poza tym, miejsca lutowania na powierzchni badanych lunul są utlenione (tu — zmieniony chemicznie wygląd i kolor; zob. ryc. 1: b, czarne gwiazdki). Oprócz miedzi zasadniczym składnikiem użytej mieszaniny lutującej jest ołów z dodatkiem cyny, cynku, wapnia, fosforu i krzemu. Warto zauważyć, że receptury oparte na związkach miedzi i cyny zostały opisane już w *Mappae Clavicula*⁴¹:

210. [lut ze srebra]

„Na srebrny lut odmierz dwie części srebra, dwie części miedzi, i jedną medalla (pół części) cyny”.

Oznaczone składniki lutu są rozlane po powierzchni lunuli, co jest typowe dla tzw. lutowania chemicznego i wynika z użycia stosunkowo wysokiej temperatury (do 800°C)⁴². Wokół przymocowanych ornamentów można uchwycić zmiany strukturalne związane z nagromadzeniem lutu w miejscu mocowania, co widać na ryc. 3: a–f.

Na podstawie obecności śladów ołowiu z udziałem wapnia, fosforu i alkaliów w obszarach lutowania założono, że do sporządzenia mieszaniny lutującej mogła być dodana glejta ołowiana (tlenek ołowiu, pozyskiwany m.in. w procesie rafinacji srebra), potwierdzona w materiale archeologicznym z osad metalurgicznych z okolic Dąbrowy Górniczej⁴³. Odpowiadającą temu składowi recepturę, zakładającą użycie bitumu przedstawiono w Przepisie 11 *Papirusu Lejdejskiego X*:

11. Wytwarzanie asemosu

„Ostrożnie oczyść ołów smołą i bitumem, chyba że weźmiesz cynę; zmieszaj kadmię i glejtę w równych częściach z ołowiem. Poruszaj dopóki mieszanina nie stężeje. Może ona być używana jako asemos naturalny”⁴⁴.

Ze względu na niejasną starożytną nomenklaturę, nie można jednoznacznie stwierdzić, co określano mianem bitumu czy smoły. Jednak niektóre te substancje musiały zawierać znaczne ilości siarki, o czym wspomina Pliniusz: „smoła ziemna naturą swoją przybliży się do siarki, tu jest mułem, ówdzie ziemią”⁴⁵. W obecnym znaczeniu bitum i smoła to związki pochodzenia organicznego, np. żywice (omawiane powyżej). Z kolei *asemos* rozumieć można jako *electrum* — stop złota i srebra. Z wielu receptur we wspomnianym rękopisie wynika bowiem, że chodzi o imitację (przy użyciu mieszaniny różnych metali) tego szlachetnego stopu⁴⁶. Inne tłumaczenie *asemosu* oznacza substancję podobną do metalu lutowanego⁴⁷ — więc dla stopu srebra można przyjąć, że mógł to być ołów lub cyna albo ich stop (oba te metale są wizualnie podobne do lutowanego nimi srebra). Dodawanie niskotopliwego ołowiu do srebra lub złota⁴⁸ powoduje nadtopienie i deformację powierzchni w obszarze lutowania. Efekt ten zaobserwowano w przypadku jednej z lunul z Obry Nowej (ryc. 3: a, g).

W dotychczasowych opracowaniach ołów nie był omawiany jako składnik procesu tzw. lutowania chemicznego. Jego zawartość albo pozostawiano bez interpretacji, albo uznawano za dodatek złożowy (rud srebra bądź miedzi). Analizy materiałowe przeprowadzone przez badaczy

³⁹ Biringuccio V. 1959.

⁴⁰ Teofil Prezbiter. 1998, księga I, rozdział 18.

⁴¹ Smith C.S., Hawthorne J.G. 1974.

⁴² Duczek W. 1985.

⁴³ Suliga I. i in. 2013; Rozmus D. 2014.

⁴⁴ Stawicki S. 1987, s. 224.

⁴⁵ Stawicki S. 1987, s. 176.

⁴⁶ Stawicki S. 1987, s. 60.

⁴⁷ Berthelot M. 1889.

⁴⁸ Antyczne przedmioty wykonane techniką granulacji są głównie ze złota, więc receptury w źródłach historycznych dotyczą lutowania głównie tego kruszcu, jednak mają zastosowanie również do srebra — zob. Stawicki S. 1987.

czeskich dały wyniki podobne do tych uzyskanych dla wskazanej wyżej lunuli⁴⁹. Zawartość ołowiu zinterpretowali oni jednak jako dodatek złóżowy, a obecność fosforu jako efekt jego występowania w naturalnym związku z miedzią⁵⁰. Jak wskazują analizy ukazane na ryc. 4, ołów współwystępuje też z wapniem, który był dodawany do oczyszczania rudy ołowianej. Jego obecność potwierdzono także w analizach ozdób czeskich, pozostawiając ją bez komentarza. Jednak w przypadku wyników badań uzyskanych dla lunuli z Obry Nowej zawartości pierwiastków takich jak fosfor czy wapń nie należy wiązać z korozją ołowiu⁵¹.

Jak wykazują wyniki badań materiału archeologicznego, ołów był powszechny i miał różnorodne zastosowanie — także w złotnictwie wczesnego średniowiecza⁵². Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne jest łatwy w obróbce i można go odnaleźć w powierzchniowych złożach geologicznych. Na terenie obecnej Polski ozdoby wykonane z ołowiu notowane są już w kulturze łużyckiej⁵³, później ich wytwórczość rozkwitła we wczesnym średniowieczu, m.in. w postaci odlewów imitujących granulację i filigran⁵⁴. Poza tym, w badaniach proveniencyjnych z wykorzystaniem izotopów ołowiu, eksploatacja jego złóż na Wyżynie Śląskiej i w ziemi krakowskiej potwierdzona jest przynajmniej od III w. n.e.⁵⁵ Najnowsze badania wskazują zaś, że korzystano z nich już w schyłku epoki brązu⁵⁶. Datowania ¹⁴C materiału górniczego z tamtego regionu poświadczają natomiast użytkowanie tamtejszych złóż od X w.⁵⁷

Ślady ołowiu jako składnika mieszaniny lutującej granulację w ozdobach wczesnośredniowiecznych (np. w lunulach z Obry Nowej) zachowały się w elementach osłoniętych od „czynnika konserwatorskiego” i są dobrze zachowane u podstawy (w tzw. gniazdach) granulek⁵⁸. Z analizy tych mikroobszarów wynika, że pozostałość po lucie właściwym znacznie wzbogacona jest tam w ołów (Pb: 30.3 wt%) oraz utleniona (O: 14.3 wt%). Lut wykazuje też dodatki wapnia (Ca: 2.5 wt%) i fosforu (P: 1.1 wt%) (zob. ryc. 4: a) oraz ślady alkaliów. Niewykluczona jest również zawartość strontu (Sr), co należy jednak potwierdzić inną techniką analityczną. Taki skład odpowiada strukturze chemicznej tzw. brykiety (tj. glejty ołowianej). Potencjalny dodatek strontu można interpretować, zresztą podobnie jak ślady fosforu i wapnia, jako pozostałość po mączce kostnej, którą wykładano naczynie w procesie kupelacji⁵⁹. Mogła ona być używana w procesie formowania granulek, dla którego Benvenuto Cellini zaleca wlewanie stopionego metalu do pojemnika ze sproszkowanym węglem drzewnym⁶⁰. Vanoccio Biringuccio rekomenduje zaś umieszczanie spłaszczonych kawałków drutu między warstwami popiołu w tyglu i podgrzewanie całości w ogniu⁶¹. Znale są inne metody wytwarzania granulek opisa-

⁴⁹ Kolářová K. i in. 2014.

⁵⁰ Cu₃P — oznaczony również na ryc. 5 w warstwie korozji ozdoby ze skarbu z Lubajn.

⁵¹ Analizy obejmowały mikro-obszary osłonięte od czynników korozyjnych i konserwatorskich (styk granulki z bazą). Dodatkowo ryc. 4: c przedstawia obszar lutowania ze znacznym stopniem „rozpłynięcia” powierzchni charakterystycznym dla lutowania ołowiem (zob. ryc. 3: a, f).

⁵² M.in. Banaszak D. 2000; Rozmus D. 2014; Chudziak W. 2015; Nowakowski D. 2015; Merkel S.W. 2016; Pankiewicz A., Siemianowska S. 2018; Chugaev A.V. i in. 2020; Miśta-Jakubowska E., Żołędziowski K. 2021.

⁵³ Szydłowska E. 1962.

⁵⁴ Kóčka-Krenz H. 2014.

⁵⁵ Stos-Gale Z.A. 1993.

⁵⁶ Miśta-Jakubowska E. i in. 2024.

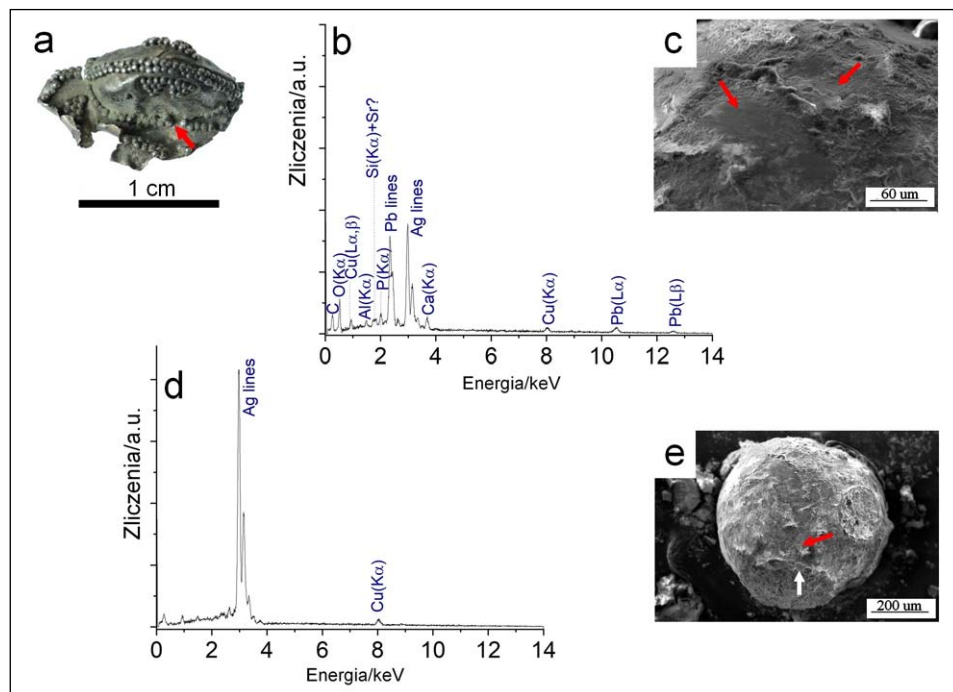
⁵⁷ Foltyn E.M. i in. 2018.

⁵⁸ Zob. ryc. 4 przedstawiającą wyniki analiz SEM-EDS przykładowych fragmentów biżuterii noszących ślady stosowania związków ołowiu w procesie lutowania. Na rycinie 4: b i d przedstawiono wyniki analizy EDS składu pierwiastkowego uzyskane dla fragmentu paciorka (ryc. 4: a, c, e) w punktach bazy stopowej (ryc. 4: d, e) i obszarach z pozostałościami lutu (ryc. 4: a, b, e).

⁵⁹ Kupelacja — oczyszczanie/wydzielanie metali szlachetnych ze stopów lub rud poprzez prażenie.

⁶⁰ Rochacki J. 2013.

⁶¹ Biringuccio V. 1959.



Ryc. 4. Wyniki analiz SEM-EDS uzyskane dla podstawy granulki/gniazdka (c, e) z fragmentu ozdoby (a) ze skarbu Obra Nowa; a — czerwona strzałką oznaczono miejsce odpadnięcia granulki; b — widmo EDS uzyskane dla mikro-obszarów oznaczonych czerwonymi strzałkami na zdjęciach SEM (c) oraz (e), przy czym (c) stanowi zbliżenie na obszar pokazany na (e); widmo prezentuje skład dla mikro-obszaru z pozostałością lutu natomiast (d) bazę stopową; d — widmo EDS uzyskane dla mikro-obszaru oznaczonego białą strzałką na obrazie SEM (e). Fot. R. Czech-Błońska, fot. mikroskopowa i oprac. E. Miśta-Jakubowska

ne przez V. Biringuccio i Georgiusa Agricolę⁶². „Metoda tygłowa” V. Biringuccio jest najbardziej wymagająca pod względem czasu, a co ważniejsze, ilości opału. Dla jej wykorzystania trzeba bowiem uzyskać temperaturę znacznie przewyższającą tę potrzebną do stopienia metalu. Jest to jednak jedyny sposób, w jaki można było uzyskać wszystkie ziarna jednego rozmiaru.

Dotychczas publikowane wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych dla ozdób z granulacją i filigranem wykazywały obecność lutów sporządzonych na bazie związków miedzi⁶³. Jeśli odnotowano zawartość ołowiu, to fakt ten był interpretowany jako zanieczyszczenie srebra, natomiast fosfor objaśniano jako dodatek technologiczny związany z miedzią. Także układ Ca–Pb–P–O pozostawiany został przez badaczy czeskich bez komentarza⁶⁴. Autorzy niniejszego tekstu zaproponowali wykładnię dla tej obserwacji w pracy z 2022 r.⁶⁵ Stosowanie

⁶² W opisach dotyczących rafinacji metali V. Biringuccio i G. Agricola opisują przelewanie stopionego metalu przez miotłę ze świeżych gałązek brzoźowych trzymanyh nad wanną z zimną, wirującą wodą. Agricola podawał dwie dodatkowe metody: 1) wlewanie stopionego metalu bezpośrednio do szybko poruszającej się wody oraz 2) wlewanie stopionego metalu na płaski kamień lekko polany wodą. Każda z nich mogła być stosowana już w starożytności i w średniowieczu — zob. Agricola G. 1912.

⁶³ Np. Zoll-Adamikowa i in. 1999; Hensel Z. 2017.

⁶⁴ Kolářová K. i in. 2014.

⁶⁵ Miśta-Jakubowska E. i in. 2022.

związków miedzi w lutach chemicznych jest bowiem zgodne z historycznymi recepturami, które mówią również o równoczesnym stosowaniu związków ołowiu i innych składników — odpowiadających za wskazany powyżej skład.

Niestety skala stosowania dodatku ołowiu (i nie tylko) w złotnictwie wykorzystującym techniki granulacji i filigranu nie jest wystarczająco rozpoznana, ponieważ materiał muzealny jest na ogół zmieniony przez konserwację. Stan ten uniemożliwia badania chemiczne lutu oblepiającego pierwotnie powierzchnię ozdoby a zachowującego się również w warstwie korozji (zob. ryc. 5). Dlatego należy pamiętać, iż wyniki analiz powierzchni mogą być obarczone dużym błędem wynikającym z tego, że przedmioty wykonane ze srebra czasem są poddawane inwazyjnej konserwacji, mającej na celu wydobycie połysku metalu. Często wiąże się to ze zniszczeniem tych powierzchni, na które naniesiono lut czy inaczej mocowane ornamenty⁶⁶. Pozostałości lutów zachowują się po części również w warstwie korozji — tej, która jest usuwana w procesach konserwacyjnych.

W celu ochrony zabytków i zachowania ich wartości badawczych konieczne jest zastosowanie nowoczesnych, mniej inwazyjnych technik konserwatorskich. Dobrze ilustrują to prezentowane poniżej wyniki szczegółowych badań laboratoryjnych.

V. Analizy materiałowe

Tę część artykułu poświęcono analizie materiałowej srebrnych ozdób wczesnośredniowiecznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów korozji oraz ich wpływu na stan zachowania zabytków. Zrozumienie procesów chemicznych i fizycznych, które oddziałują na metale, pozwala nie tylko na dokładniejsze datowanie i określenie pochodzenia ozdób, ale także na rekonstrukcję technik ich wytwarzania. Omawiamy tu mechanizmy korozji srebra i ołowiu oraz metody ich badania, przedstawiając analizy wybranych zabytków, a także wskazujemy ograniczenia i potencjalne wyzwania wynikające z procesów konserwacji i degradacji materiału.

W uogólnieniu, korozja to proces niszczenia metali i stopów wskutek ich reakcji z otoczeniem. Zjawisko to można podzielić na dwa rodzaje: korozję chemiczną (wysokotemperaturową, bez udziału elektrolitu) oraz elektrochemiczną. Ta druga zachodzi w środowiskach zawierających jony i utleniacze (np. roztwory wodne, gleba, powietrze itp.). W jej wyniku powstaje warstwa nierozpuszczalnych tlenków metali (czasem innych związków, np. wodorotlenków, siarczków itp.), które, jeśli są szczelne, zabezpieczają powierzchnię obiektu przed dalszym niszczeniem/utlenianiem (tzw. pasywacja).

V.1. Srebro i jego korozja

Srebro jako metal szlachetny jest niemalże odporne na działanie tlenu atmosferycznego. W zetknięciu z siarką z powietrza bądź z gleby tworzy ono jednak siarczek srebrny (Ag_2S), podobnie jak zawarta w srebrze miedź tworzy siarczek miedziowy (Cu_2S). Miedź utlenia się również do czerwonego tlenku miedzi (I) (Cu_2O) i czarnego tlenku miedzi (II) (CuO)⁶⁷.

⁶⁶ Żołędziowski K. i in. 2021.

⁶⁷ Za korozję elektrochemiczną odpowiedzialna jest wilgoć z otoczenia. Proces zachodzi w wyniku tworzenia się tzw. ogniw galwanicznych rozsianych na powierzchni przedmiotu. Powstają one wskutek narażenia na wilgoć (elektrolit tj. woda opadowa, wilgoć na powierzchni). Takie lokalne ogniwka korozyjne to styk metal/metal, metal/składnik niemetaliczny (węgiel), metal/warstwa tlenku na metalu, metal/elektrolit o różnym składzie (tzw. ogniwo stężeniowe). Przykładowo proces postępowania korozji elektrochemicznej pod wpływem wody opadowej dla stopu srebro–miedź wygląda następująco: kontakt stopu z wodą opadową powoduje powstanie ogniwka galwanicznego, w którym miedź (metal o niższym potencjale elektrochemicznym) jest anodą, zaś srebro (metal o wyższym potencjale) jest katodą. Miedź będzie się utleniać wskutek roztwarzania w elektrolicie, a elektrony z miedzi zostaną przetransportowane do tlenu czy jonów w wodzie. Dlatego metal ten szybko ulegnie korozji. Jeśli natomiast w stopie zawarty jest jeszcze inny składnik o potencjale niższym od miedzi (np. ołów czy cyna), to on zacznie korodować jako pierwszy. Jest to zjawisko tzw. korozji selektywnej.

Stopy na bazie srebra mogą charakteryzować się różną ilością zanieczyszczeń pochodzących z procesów wydobywczych, co może wpływać na ich długookresowe właściwości mechaniczne i chemiczne. Skorodowany (w warunkach glebowych) zabytek wykonany ze srebra składa się z centralnego rdzenia nieskorodowanego metalu, który otoczony jest warstwą korozyjną⁶⁸. Niektóre takie przedmioty mogą stać się kruche w wyniku długoterminowej korozji i zmian mikrostrukturalnych powstałych w wyniku obróbki termicznej (np. lutowanie) czy plastycznej (np. tordowanie — skręcanie, platerowanie). Kruchość korozyjna jest efektem selektywnej korozji (korozji jednego ze składników stopu), która niszczy metal i ostatecznie go rozdrabnia. Natomiast ta wywołana zmianami w mikrostrukturze powoduje pękanie, w tym pękanie pozorne nieskazitelne metalu pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Ogólna korozja stopów srebra o wysokiej próbie polega na powolnej redukcji powierzchni metalu do chlorku srebra, który tworzy na powierzchni drobnoziarnistą i kruchą warstwę. Niekorzystne warunki depozycji mogą jednak spowodować, iż zabytek może zamienić się całkowicie w chlorek srebra⁶⁹. Srebro bazowe zawierające dużo miedzi ulega ogólnej korozji, w wyniku której miedź dyfunduje ze stopu i osadza się na powierzchni jako zielone produkty miedziowe⁷⁰. Istnieją również inne rodzaje naturalnych procesów niszczenia struktury srebra⁷¹.

Miedź w stopie (jako anoda) osłania srebro przed rdzewieniem, tj. przechodzi do roztworu (tu — gleby), podczas gdy samo srebro zachowuje się katodowo (korozja selektywna). Ulega ono jednak atakom jonów miedzi (II) w obecności jonów chlorkowych i rozpuszcza się⁷². Taka reakcja jest destrukcyjna dla stopu, ponieważ chlorek srebra, chociaż nierozpuszczalny w wodzie, nie narasta na srebrze jako ochronna powłoka pasywująca. Wytrącony chlorek srebra ze względu na słabą rozpuszczalność obniża stężenie jonów Ag^+ , co powoduje zwiększoną szybkość rozpadu srebra na jony. Zakres korozji podlega wielu zmiennym, m.in. parametrom fizykochemicznym kontekstu depozycji (np. gleby, pochówku), obecności i charakterowi elektrolitu oraz strukturze mikrochemicznej stopu. Dla przykładowych stopów Ag970 (%: 97Ag, 1.5Cu, 1.5Pb), Ag920 (%: 92Ag, 6.5Cu, 1.5Pb), Ag965 (%: 96.5Ag, 3.5Cu) w powierzchniowej strukturze korozyjnej występują krystaliczne formy takie jak chlorek srebra (AgCl), srebro i związek odpowiadający minerałowi o nazwie paratacamit ($(\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$)⁷³. W przypadku wszystkich próbek stopowych ciemnobrązowa patyna pokrywa równomiernie powierzchnię obiektów, przy czym stopy z dodatkiem ołowiu charakteryzują się na powierzchni jasnymi wtrąceniami o nieregularnej morfologii (zob. ryc. 9: b) i wtrąceniami międzykrystalicznymi (zob. ryc. 9: a). Ślady gleby (węglany itp.) są również obecne na białych obszarach. Następuje separacja miedzi i srebra z tworzeniem wysp miedzi rozproszonych na powierzchni stopu srebra, przy czym związki miedzi dla Ag920 i Ag965 dają zielony nalot na obiektach (paratacamit)⁷⁴.

V.2. Ołów i jego korozja

Rudy ołowiu składają się głównie z mineralizacji siarczkowej z mniejszymi ilościami węglanów i siarczanów. Siarczek ołowiu (galena) jest łatwo wytapialny przez prażenie na powietrzu w celu wytworzenia tlenku ołowiu (glejty), a następnie przez redukcję, z wykorzystaniem węgla

⁶⁸ Costa V. 2001; Marchand G. i in. 2014.

⁶⁹ Gowland W. 1918; Organ R.M. 1977; Schweizer F., Meyers P. 1978; Vassiliou P. i in. 2008.

⁷⁰ Organ R.M. 1977.

⁷¹ Korozja międzykrystaliczna, międzydendrytyczna, wzdłuż pasm segregacji będących pozostałością segregacji rdzeniowej i międzydendrytycznej oraz wzdłuż linii poślizgu i granic bliźniaczych deformacji w obiektach wyżarzanych i po obróbce mechanicznej — zob. Costa V. 2001; Vassiliou P. i in. 2008; Kolářová K. i in. 2014.

⁷² Vassiliou P. i in. 2008.

⁷³ Vassiliou P. i in. 2008.

⁷⁴ Vassiliou P. i in. 2008.

drzewnego albo związków żelaza⁷⁵. Ołów charakteryzuje się dużą gęstością, niezwykle niską twardością i wytrzymałością oraz korzystnymi właściwościami elektrochemicznymi, w tym dobrą odpornością na korozję⁷⁶. Ołów, nawet obecnie, jest (wraz z cyną) kluczowym składnikiem lutowia używanego do łączenia miedzi. Ołów (podobnie jak cyna) ma bardzo ograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym w temperaturze pokojowej, jego rozpuszczalność może nieco wzrosnąć w wyższych temperaturach⁷⁷. Większość jego stopów składa się z pierwotnych ziaren metalu albo z cząstkami drugiej fazy (które mogą być związkami międzymetalicznymi), albo z mieszaniną eutektyczną, dekorującą granice ziaren (taki układ przedstawia ryc. 9: a).

Charakter (skład i morfologia) produktów korozji ołowiu bardzo często umożliwia dobrą interpretację środowiska, z którym materiał oddziaływał⁷⁸. Metal ten wykazuje doskonałą odporność na powietrze (suche lub wilgotne) oraz wodę deszczową, tworząc po początkowym okresie ekspozycji atrakcyjną patynę. Początkowo powstaje tlenek tj. czerwona lub żółta glejta ołowiana (PbO), który w reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla przekształca się w żółtawo-biały związek odpowiadający plumbonacrytowi ($Pb_5O(OH)_2(CO_3)_2$) oraz hydrocerussytowi ($Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$)⁷⁹. W atmosferze zawierającej dwutlenek siarki (powstający z przerobu i spalania surowców zawierających siarkę) powstaje siarczan ołowiu normalny⁸⁰. Ołów reaguje z gazami atmosferycznymi NO_x , SO_2 , CO_2 i oparami kwasów karboksylowych⁸¹. Ekspozycje na zewnątrz wytwarzają również żółto-białe anglezyt ($PbSO_4$) i/lub cerusyt ($PbCO_3$), podczas gdy ekspozycje w pomieszczeniach często wytwarzają karboksylany ołowiu (ze względu na wyższy poziom oparów kwasów organicznych z drewna i produktów drzewnych). Wyłączając karboksylany, produkty korozji tego metalu mają niską rozpuszczalność i działają ochronnie⁸².

W środowisku chlorkowym początkowa warstwa tlenku ołowiu reaguje z chlorem sodu rozpuszczonym w wodzie, tworząc zasadowy chlorek ołowiu (biały nalot), co może powodować korozję sąsiednich metali i ich stopów. W takich środowiskach patyna stabilizuje się, ale trwa to około dwa razy dłużej niż w innych warunkach atmosferycznych⁸³. Przy umiarkowanych stężeniach CO_2 następuje pasywacja powierzchni ołowiu z powodu tworzenia się $PbCO_3$, przy wysokich zawartościach CO_2 korozja jest zwiększona z powodu tworzenia się rozpuszczalnego wodorowęglanu ołowiu⁸⁴. Mechanizm korozji ołowiu w glebach zależy od zawartości wody, stopnia napowietrzenia, obecności różnych chemikaliów lub bakterii, mogących powodować miejscowe lub ogólnopowierzchniowe zniszczenia⁸⁵.

Podsumowując, ołów w stopach srebra, jako pierwiastek o niższym niż miedź i srebro potencjale elektrochemicznym, ulega szybciej korozji (znajduje się w zewnętrznej warstwie

⁷⁵ Karbowniczek M. i in. 2018.

⁷⁶ Blasket D.R., Boxall D. 1990; Thornton I. i in. 2001.

⁷⁷ Lyon S. 2010.

⁷⁸ Produkty korozji w postaci dwutlenku ołowiu mogą powstawać jedynie przez polaryzację zewnętrzną, celowo (jak w baterii lub anodzie) lub przypadkowo (np. przez prądy błądzące).

⁷⁹ Olby J.K. 1966.

⁸⁰ Ogólna sekwencja powstawania produktu korozji (patyny) w atmosferze zawierającej SO_2 : tlenek ołowiu → zasadowy węglan ołowiu → węglan ołowiu normalny → siarczyn ołowiu normalny → siarczan ołowiu normalny; zob. Tranter G.C. 1976.

⁸¹ Graedel T.E. 1994.

⁸² Cook A.R., Smith R. 1982.

⁸³ Powszechnie stosowanym sposobem ochrony ołowiu jest olej do patynowania na bazie żywicy, który hamuje tworzenie zasadowych węglanów, umożliwiając powolny, kontrolowany wzrost silnie przylegającej normalnej patyny węglanowej — zob. Matthes S.A. i in. 2002. Dodatkowo zastosowanie mydeł kwasów tłuszczowych, takich jak dekanian sodu, z powodzeniem zapewnia 99,9% hamowania korozji poprzez tworzenie mydeł ołowiowych, dobrze znanych inhibitorów korozji — zob. Rocca E. i in. 2004. W wodzie destylowanej, wolnej od rozpuszczonych gazów, korozja ołowiu jest niewielka, choć znacząca, jednak jej szybkość jest zwiększona przez obecność tlenu. Niewielkie ilości rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla powodują szybki atak, ponieważ nie dochodzi do tworzenia ciągłej warstwy ochronnej węglanu ołowiu.

korozyjnej — razem z cynkiem i cyną — i ta właśnie warstwa korozyjna jest usuwana podczas procesu konserwatorskiego w celu wydobycia „połysku i wartości ekspozycyjnej”). Należy zaznaczyć, iż wszystko, co było pierwotnie składnikiem lutu rozmytego wyłącznie po powierzchni ozdoby, staje się po czasie elementem korozji na powierzchni i jest usuwane w procesie konserwacji.

V.3. Analizy korozji na zabytkach

Warto zwrócić uwagę na dane przedstawione na ryc. 5, która stanowi przykład analizy korozji oblepiającej fragment ozdoby z granulacją (ryc. 5: a) w porównaniu do materiału eksperymentalnego. Wynika z niej, że oprócz metalicznego srebra, próbka zawiera głównie chlorek srebra (I) („chlorargiryt”) i siarczek miedzi o strukturze typu „digenit”⁸⁶, które są typowymi produktami korozji. Jednak ewidentna jest również obecność fosforu miedzi (I) — Cu_3P i fluorku wapnia — CaF_2 . Fluorek wapnia (w postaci mineralnej fluorytu) jest znanym topnikiem (od dawna dodawanym do mieszaniny substratów w celu obniżenia temperatury reakcji, także jako topnik w wytopie żelaza w celu zmniejszenia lepkości żużla)⁸⁷. Zidentyfikowano również inne związki chemiczne⁸⁸.

W strukturze warstwy zewnętrznej oblepiającej stop bazowy (ryc. 5: b) zawarte są zarówno typowe krystaliczne związki korozyjne opisane dla eksperymentu korozyjnego wykonanego na monetach (niebieski dyfraktogram na ryc. 5), jak i pozostałości potencjalnego topnika w lucie, tj. fluorku wapnia — fluorytu. Fluoryt powszechnie znany jest przede wszystkim jako kamień ozdobny, jednak jest minerałem stosunkowo miękkim (o twardości 4 w skali Mohsa). Z tego powodu jest też trudno obrabialny⁸⁹. Minerał ten występuje na Dolnym Śląsku. Jednakże po analizie metodą dyfrakcji rentgenowskiej zabytków fluorytowych z warstw wczesnośredniowiecznych Ostrowa Tumskiego we Wrocławiu otrzymano niejednoznaczny wynik proveniencji surowca⁹⁰. Po analizach porównawczych modelu rozprzestrzeniania się wykonanych z niego ozdób wokół rekonstruowanych szlaków handlowych należy przyjąć, że kamienie te trafiały na Dolny Śląsk za pośrednictwem Rusi Kijowskiej z Bliskiego lub Dalekiego Wschodu⁹¹.

⁸⁴ Hofmann W. 1970.

⁸⁵ Generalnie w glebie mechanizm dekompozycji ołowiu przebiega tak jak opisano powyżej, dodatkowo wodorotlenek wapnia, wypłukiwany np. z niedostatecznie wysezonowanego betonu czy cementu, powoduje poważną jego korozję. Dzieje się tak, ponieważ dwutlenek węgla reaguje z roztworem wapna, tworząc węglan wapnia, który jest praktycznie nierozpuszczalny. W związku z tym jony węglanowe nie mogą tworzyć warstwy pasywnej na powierzchni ołowiu. Zazwyczaj tworzą się grube warstwy PbO , które mogą wykazywać lokalnie pierścienie glejty (tetragonalny PbO ; w mineralogii określany jako litarg) i massykotu (rombowy PbO) — Lyon S. 2010.

⁸⁶ ($\sim\text{Cu}_9\text{S}_5$; $2\theta = 32.32$; 38.03 ; 54.52 ; 63.86), w nawiasach podano pozycje refleksów na dyfraktogramie przedstawionym na ryc. 5.

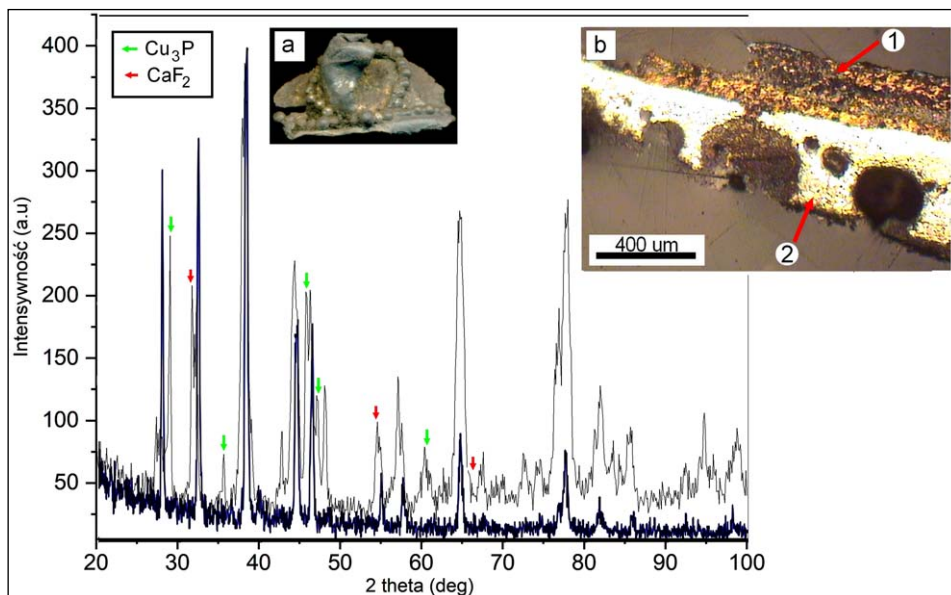
⁸⁷ Fluoryt, o czym warto wspomnieć, został pierwszy raz szeroko opisany przez Agricolę jako minerał znany ze swojej użyteczności jako topnik — zob. Agricola G. 1912: *Bermmanus sive de re metallica* z 1530 r.

⁸⁸ Innym prawdopodobnie obecnym siarczkiem miedzi jest siarczek o strukturze typu „chalkocyty” (Cu_2S ; refleksy przy kątach 2θ 31.80, 44.19, 54.77, 57.17, 57.56). Niewielką domieszkę (izometryczną) może stanowić tlenek srebra (I) — Ag_2O (refleks przy $2\theta = 64.7$). Dalsze, wstępnie zidentyfikowane fazy podrzędne, to MgO („perylaz”), metaliczne żelazo ($Im3m$), metaliczne aluminium, stop $\text{Ag}_{3.68}\text{Sn}_{0.32}$, ferryt potasowy $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, trygonalna ($R3m$) modyfikacja siarczku cynku, faza Cu_2SnS_3 o strukturze mohitu, stop $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, faza AgFeS_2 o strukturze lenaitu i faza $\text{Na}_{0.98}\text{Fe}_{1.56}\text{S}_2$. Nieco wątpliwe jest występowanie plagioklazu ($\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})\text{Si}_3\text{O}_8$ — jedynego związku, który można przypisać do zanieczyszczenia odległego. Należy zaznaczyć, że identyfikacja części z w/w faz jest obciążona błędem wynikającym z koincydencji (nakładania się) refleksów.

⁸⁹ Z terenów Polski znany jest tylko jeden typ paciorków fluorytowych baniastych/dwuśłożkowatych odnalezionych na Ostrowie Tumskim we Wrocławiu, na osadzie skandynawskiej w Żółtym oraz na cmentarzyskach w Modlnicy i Dziekanowicach — zob. Duczko W. i in. 2022.

⁹⁰ Lisowska E. 2013, s. 149.

⁹¹ Lisowska E. 2013, ryc. 132.



Ryc. 5. Dyfraktogram (czarny kolor) otrzymany dla warstwy zewnętrznej fragmentu srebrnego paciorka (a) pochodzącego ze skarbu z Lubajn w odniesieniu do dyfraktogramu (niebieski kolor) otrzymanego dla nielutowanej monety (stop Ag920) po symulacji procesu korozji*, **; b — obraz metalograficzny ozdoby. Fot. i oprac. E. Miśta-Jakubowska

* Vassiliou P. i in. 2008.

** Do przeprowadzenia jakościowej analizy fazowej próbki wykorzystano dwie bazy danych: Crystallography Open Database oraz ICDD PDF Maint. Prace nad identyfikacją i interpretacją wyników są w trakcie i zostały uszczegółowione w: Duczko W. i in. 2022.

Nie do końca można także określić miejsce pochodzenia fluorytu po cechach makroskopowych i zróżnicowaniu barw w obrębie pojedynczych paciorków. Źródłem surowca mogły być również skały fluorytowe z okolic Harrachowa w Czechach lub Dolnej Saksonii⁹².

Natomiast obecność fosforu miedzi (I) (Cu_3P) została wcześniej odnotowana dla materiału czeskiego⁹³ i można ją wiązać prawdopodobnie z procesem redukcji związków fosforanowych (dla przykładu w efekcie obróbki cieplnej w atmosferze redukcyjnej, np. z użyciem żywicy), takich jak odpowiednik libethenitu. To zielony minerał o chemizmie $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ występujący w powiecie Bańska Bystrzyca na Słowacji, a także w okolicach Miedzianej Góry koło Kielc, współcześnie zidentyfikowany wśród próbek pochodzących z hałd kopalni „Segen Gottes” w złożach Miedzianka-Ciechanowice⁹⁴. Nadmienmy, że obecnie w przemyśle nadal wykorzystywane są właściwości technologiczne fosforu miedzi — np. w lutach miedziowo-fosforowych⁹⁵.

⁹² Lisowska E. 2013, s. 309.

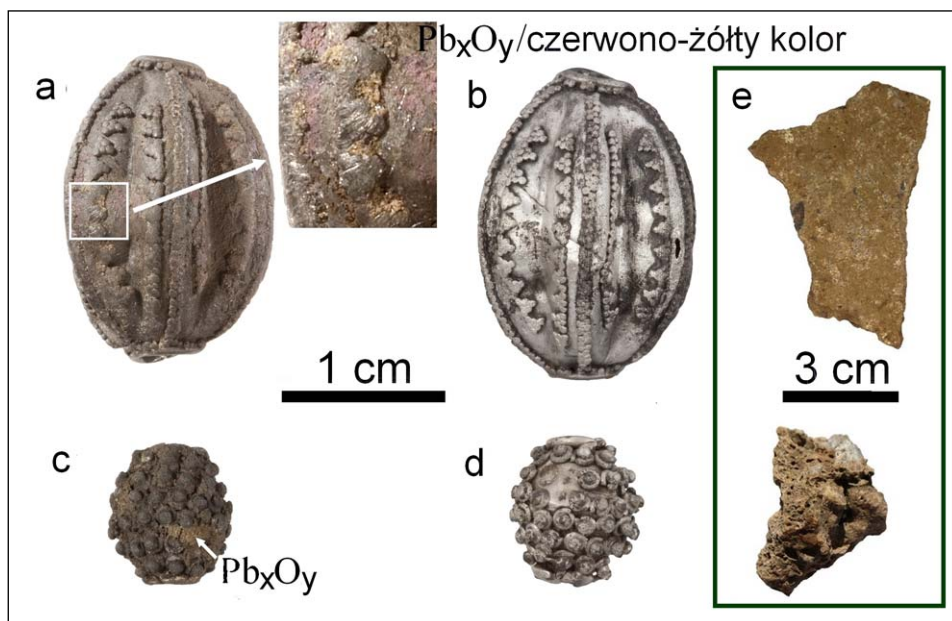
⁹³ Kolářová K. i in. 2014.

⁹⁴ Siuda R. i in. 2010.

⁹⁵ Tu fosfor pełni rolę topnika. Luty te są stosowane do lutowania miedzi, mosiądzów i brązów. Temperatura topnienia wynosi 645–800°C. Skład chemiczny tych lutów znacząco wpływa na płynność i wytrzymałość — podstawowe parametry, a fosfor ma bezpośredni wpływ na temperaturę topnienia. Pełni on rolę odtleniacza miedzi i jest równocześnie składnikiem zwilżającym jej powierzchnię — to dzięki tym właściwościom w lucie miedziano-fosforowym nie ma potrzeby używania dodatkowego topnika. Stosowane są również luty miedziano-fosforowe z dodatkiem srebra. Srebro dodawane jest w celu poprawienia zwilżalności i własności wytrzymałościowych — zob. Techniki. 2010.

V.4. Wyniki analiz ozdób wczesnośredniowiecznych

W nawiązaniu do niszczącego procesu konserwacji i charakteru korozji⁹⁶, można podać przykład niemiernodajnej interpretacji sposobu lutowania, na podstawie analiz powierzchni ozdób wykonanych w technikach filigranu i granulacji pochodzących z jedenastowiecznego cmentarzyska elit w Bodzi⁹⁷. Poniższa rycina przedstawia dwa znalezione tam paciorki, odpowiednio przed (ryc. 6: a, c) i po (ryc. 6: b, d) zakonserwowaniu z użyciem roztworu wersenianu disodowego (EDTA).



Ryc. 6. Ozdoby z cmentarzyska w Bodzi: a — paciorek owalny wieloboczny (nr inw. D59/09) przed konserwacją; b — ten sam po konserwacji; c — paciorek malinowaty (nr inw. E457/09) przed konserwacją; d — ten sam po konserwacji; e — glejta ołowiana/brykiety tlenku ołowiu z wczesnośredniowiecznej osady metalurgicznej w Dąbrowie Górniczej-Łośniu. Fot. M. Osiadacz, oprac. R. Czech-Błońska

W zestawieniu z glejtą ołowianą, kolor korozji na ozdobach z Bodzi (ryc. 6: a, c) świadczy prawdopodobnie o udziale w niej związków ołowiu. Czerwonawo-żółte i żółte barwy mają brykiety glejty (zob. ryc. 6: e)⁹⁸, czerwony odcień jest też charakterystyczny dla tlenku miedzi (I) — Cu_2O . Według opublikowanych wyników analiz składu pierwiastkowego, ozdoby z Bodzi z granulacją i filigranem wykonano bez użycia lutu z dodatkiem ołowiu. Mają one też bardzo niską zawartość miedzi, porównywalną do srebra jubilerskiego bez tzw. lutu chemicznego⁹⁹, gdzie podstawą są jej związki chemiczne¹⁰⁰. Przykładowo, dla paciorka owalnego (ryc. 6: b — po procesie konserwacji) skład powierzchni zabytku odpowiada zawartości: (główne

⁹⁶ Np. Brojanowska A. i in. 2021.

⁹⁷ Duczko W. 2015, s. 202–221.

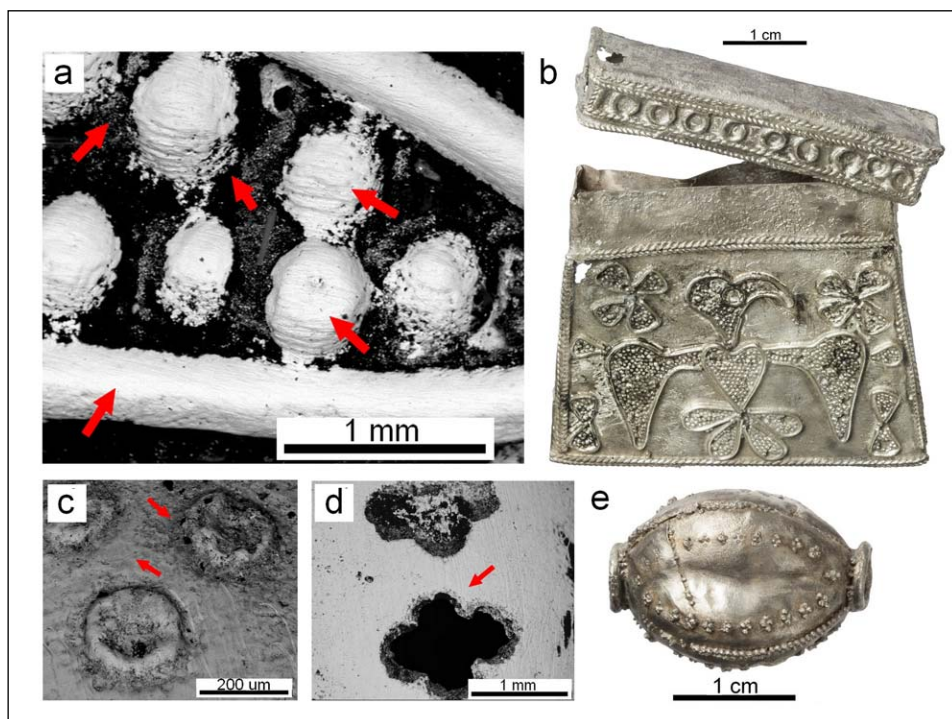
⁹⁸ Štefan I. i in 2020; Rozmus D. 2014.

⁹⁹ Hensel Z. 2017.

¹⁰⁰ Mišta-Jakubowska E. i in. 2019; Mišta-Jakubowska E. i in. 2022.

pierwiastki >1%, zawartość wyrażona półilościowo w % wagowych)¹⁰¹ srebro/Ag — 95.5; miedź/Cu — 2.3, a dla paciorka malinowego: Ag — 95.3; Cu — 2.0. Dla obu obiektów ołów/Pb <0.1%, pomimo, iż na ich zdjęciach sprzed konserwacji (ryc. 6: a, c) widać „wykwity” ołowiane.

Rycina 7 przedstawia wyniki analiz składu pierwiastkowego SEM/BSE-EDS obszarów wokół ornamentów na kaptordze i paciorku owalnym z Bodzi po ich konserwacji. Skład (% wagowe względne) w mikroobszarach próbkowania EDS (ryc. 7: a) w przypadku kaptorgi wynosi od 91.7 do 94.4 dla srebra (Ag); dla miedzi (Cu): 3.4–4.8; dla ołowiu (Pb): do 2.6. Wzbogacenie w ołów i miedź jest widoczne w obszarze lutowania (przy granulach), nie wy-



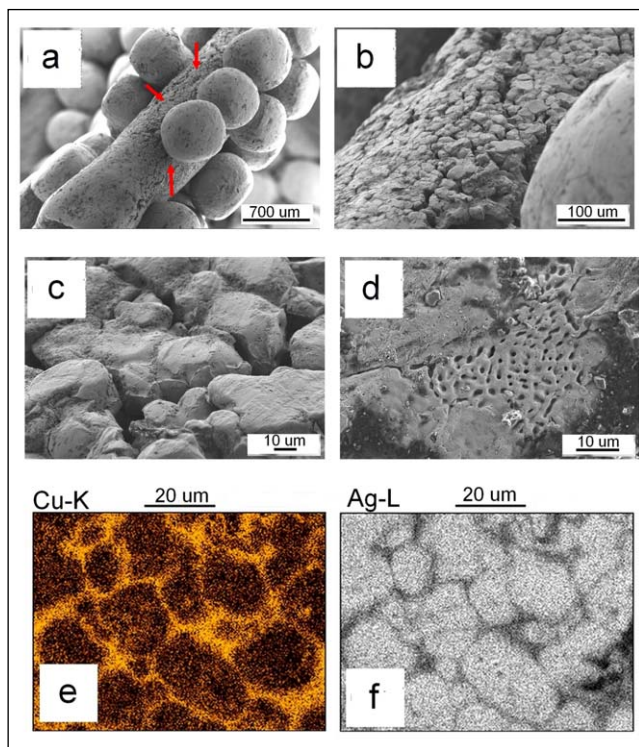
Ryc. 7. Ozdoby z cmentarzyska w Bodzi (woj. kujawsko-pomorskie) po procesie konserwacji; a — kaptorga trapezowata (nr inv. E87): obszar analizowany SEM/BSE wraz z oznaczonymi miejscami mikro próbkowania EDS (czerwone strzałki); b — zdjęcie analizowanej kaptorgi; c, d — paciorek owalny (nr inv. E97): obszary analizowane SEM/BSE wraz z oznaczonymi miejscami mikro próbkowania EDS; e — zdjęcie analizowanego paciorka.

Fot. E. Pawlicka, M. Osiańczak, oprac. R. Czech-Błońska

kryto zaś ołowiu (<0.1% wag.=LLD/granica oznaczalności techniki) dla stopu filigranu (drućnik na brzegach). Zawartość potencjalnych składników lutu Cu-Pb w tych analizach jest zdecydowanie wyższa niż dla opublikowanych wyników¹⁰², co wynika z tego, że próbki pobrano poza obszarem z zachowanymi śladami lutowania. W przypadku paciorka zawartość miedzi (do 4.0%) i ołowiu (do 2.4%) w obszarach lutowania jest podobna do tego stwierdzonego dla kaptorgi.

¹⁰¹ Pomiary powierzchni SEM/BSE-EDS, po konserwacji zabytków z cmentarzyska w Bodzi, przeprowadzone zostały w Centralnym Laboratorium Archeometrycznym IAE PAN w Warszawie przez mgr Elżbietę Pawlicką.

¹⁰² Hensel Z. 2017: gdzie zawartość Ag wynosi 96.4%, Cu — 1.3%, Pb — 0.7%.



Ryc. 8. Obrazy SEM/SE wybranych ozdób ze skarbu Obra Nowa oraz powierzchni lutowanych eksperymentalnie; a — mikroobszar lutowania powierzchni zniszczonych przez proces konserwacji (obszar lutowania wokół granulacji z widocznymi ubytkami struktur międzykrystalicznych widocznych na obrazach e i f); b, c — zoom obszaru lutowania (a); d — inny rodzaj zniszczeń związany z wymywaniem składników przez reagent konserwatorski; e, f — mikroobszar powierzchni uzyskanych w trakcie lutowania eksperymentalnego z użyciem mieszaniny na bazie chrysokoli i tragakantyny. Źródło: Żołędziowski K. i in. 2021

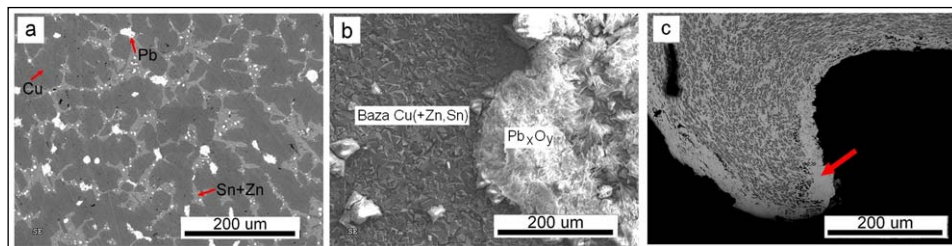
Badane ozdoby z ryc. 6 poddane były ingerencji konserwatorskiej, stąd możliwe jest wymycie częściowe lub całociowe właściwych składników lutu i w następstwie zaniżone koncentracje ołowiu i miedzi. Przykładowy efekt takiego wyjałowienia powierzchni ze składników lutowania pokazano na ryc. 8: a-d, gdzie przedstawiono lica ozdób (ze skarbu z Obry Nowej) po procesie konserwacji. Jak pokazano na ryc. 8: e, f (wyniki eksperymentalne) niskotopliwe składniki lutu (takie jak miedź, ołów, cyna) dyfundują pod wpływem procesów cieplnych (lutowania, podgrzewania, formowania) w przestrzenie międzywęzłowe srebra. Na przedstawionych obrazach SEM stop o mniejszej zawartości składników niskotopliwych (tj. srebrne granulki, obszary bazy poza miejscami bezpośredniego mocowania ornamentu) wykazuje ciągłość struktury, bez widocznych wżerów międzykrystalicznych.

Podobny strukturalnie efekt, jak ten przedstawiony na ryc. 8: e, f uzyskano eksperymentalnie dla stopu Cu(79%)-Sn(8%)-Zn(6%)-Pb(6%), wytopionego i skorodowanego w warunkach symulujących głęboką kwaśną (ryc. 9: a, b)¹⁰³. Zakładając w procesie lutowania chemicznego dodatek ołowiu do mieszaniny na bazie miedzi, otrzymujemy na powierzchni ozdoby warstwę Cu-Pb-X podobną strukturalnie do przedstawionej na ryc. 9, której korozja wygląda analogicznie jak na ryc. 9: b, z widocznymi wtrąceniami ołowiu.

Różnica rozmiarów atomów (ołów ma największy promień atomowy dla układów prezentowanych na ryc. 9) oraz temperatur topnienia w układach z ołowiem (w tym w stopach srebra czy miedzi) powoduje, iż pierwiastek ten słabo rozpuszcza się w takich kompozycjach i jest obserwowany w formie wydzielen (ryc. 9: a)¹⁰⁴.

¹⁰³ Brojanowska A. i in. 2021.

¹⁰⁴ Vassiliou P. i in. 2008; Przybyłowicz K. 1996.



Ryc. 9. Wyniki analizy SEM- EDS* dla skorodowanych próbek stopu (Cu-Sn-Zn-Pb) symulujących zewnętrzną warstwę lutu Cu-Pb-X oblepiającą ozdoby srebrne; a — mikrostruktura przekroju próbki z widoczną segregacją ołowiu (Pb) (białe obszary) oraz cynku (Zn) i cyny (Sn) (jasne obszary) w sieć miedzi (Cu) (ciemne obszary); b — morfologia produktów korozji na powierzchni; c — mikrostruktura przekroju denara krzyżowego ze stopu Ag/Cu (jasne obszary — Ag, ciemne — Cu) z widocznym na powierzchni wyjąłowieniem pokonserwacyjnym, zwanym *silver enrichment* (czarna strzałka), analogicznym jak w przypadku przedstawionym na ryc. 8: a. W takiej strukturze Ag-Cu ołów wbudowałby się w obszary pomiędzy krystalitami srebra, podobnie jak miedź widoczna na ryc. 8: e, f. Fot. i oprac. E. Miśta-Jakubowska

* Badania mikroskopowe przeprowadziła inż. Karolina Budniak z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej; zob. Brojanowska A. i in. 2021. Badania korozji próbek stopów na bazie miedzi symulujących stopy archeologiczne (wytop: dr Ewelina Miśta-Jakubowska, NCBJ) stały się podstawą jest rozprawy inżynierskiej pod kierunkiem dr inż. Agnieszki Brojanowskiej z WIM PW.

Ołów w warunkach utlenionych pokrywa się cienką warstwą tlenków tworząc „chmurzastą”, nieregularną strukturę w stopie miedzi pokazaną na ryc. 9: b¹⁰⁵. Dalej tlenki ołowiu pod wpływem dwutlenku węgla z powietrza i wilgoci zamieniają się w węglany, które pasywują warstwę przed dalszym utlenianiem. Stopy miedzi i ołowiu są mniej odporne na korozję wraz ze wzrostem zawartości tego drugiego pierwiastka, gdyż pasywująca warstwa tlenków miedzi jest tutaj punktowo cieńsza i słabsza¹⁰⁶, a ołów uwalnia się z niej jako jasne i drobne wydzieliny, będące w dużej mierze czystym metalem (zob. ryc. 9: b)¹⁰⁷. Proces przeprowadzonej „mokrej” konserwacji usuwa w efekcie warstwę luźne, zewnętrzne (czyli ołów i inne pierwiastki o niskich potencjałach elektrochemicznych, jak cyna — istotna też z uwagi na możliwość badania sposobu lutowania, ale też wymywa selektywnie pierwiastki z przestrzeni międzykrystalicznych srebra — zob. ryc. 9: a, c), czyli potencjalnie wszystkie niskotopliwe składniki lutu, które dostają się tam jako efekt obróbki cieplnej (zob. ryc. 8: e, f).

VI. Podsumowanie

Prezentowane wyniki badań serii kilkudziesięciu srebrnych ozdób wczesnośredniowiecznych z granulacją pozwalają sformułować kilka spostrzeżeń na temat technologii ich produkcji:

- do lutowania używano głównie związków miedzi (tlenki, fosforany, stopy miedzi);
- w składnikach lutu stwierdzono związki cyny (która może być także elementem brązu)

i ołowiu w formie utlenionej (glejty). Być może używanie takich niskotopliwych lutów należałoby wiązać z mocowaniem większych elementów albo chęcią przyspieszenia procesu lutowania. Glejta mogła być również stosowana jako topnik. Ołów mógł być stosowany także do oczyszczania srebra bazowego w procesie kupelacji i rafinacji¹⁰⁸;

¹⁰⁵ Vassiliou P. i in. 2008.

¹⁰⁶ Zohdy K.M. i in. 2014.

¹⁰⁷ Brojanowska A. i in. 2021.

¹⁰⁸ Duczek W. i in. 2022; Garbacz-Klempka A. 2022.

- stosowano topniki, takie jak fluorek wapnia (fluoryt był szeroko znanym i wykorzystywanym minerałem, a stosowanie go jako środka zmatniającego szkło było tradycyjną techniką znaną w Chinach już w X w.¹⁰⁹);

- stosowano antyutleniacze i lepiszcza w postaci żywic, pozwalające na ułożenie ornamentu przed przylutowaniem poszczególnych elementów;

- ołów i srebro użyte do wytwarzania ozdób z granulacją i filigranem pochodziły z Wyżyny Śląskiej i ziemi krakowskiej, ze znacznym udziałem surowca azjatyckiego, przy czym ołów około-olkuski był stosowany zarówno do oczyszczania srebra azjatyckiego¹⁰⁸, jak i do lutowania¹¹⁰.

Wszystkie powyższe ustalenia technologiczne wymagają jednakże dalszych, pogłębionych studiów wykorzystujących cykle eksperymentalne, jak również analizy niszczące¹¹¹. Pomimo niemożności zastosowania metod inwazyjnych niejednokrotnie udało się uchwycić zmiany/pozostałości składu lutowania, czy w postaci specyficznej morfologii powierzchni (charakterystyczne „rozpląnięcia”), albo jako różnice składu zachowane w obszarach osłoniętych od czynnika konserwatorskiego (tj. granulki, filigran, elementy mocujące — od spodu). Na takie możliwości wskazywano również w publikacjach z ostatnich lat¹¹².

Dodatkowo, przeprowadzone badania na serii ozdób z granulacją i filigranem, pochodzącej z wybranych polskich skarbów, wskazują na użycie w procesie lutowania receptur (opisujących techniki wykorzystywane w złotnictwie) mających swe źródła już w starożytności¹¹³. Omawiana sztuka złotnicza z ziem Polski, będąca elementem spuścizny post-morawskiej, wykazuje podobną charakterystykę technologiczną do ozdób czeskich, wskazując na użycie chociażby rzadkiego libethenitu jako dodatku do lutu. Dotychczas, oprócz wstępnych (na nielicznej grupie w stosunku do skali zjawiska) analiz przedmiotów ze skarbów polskich opisanych w niniejszym artykule, jedynie badacze z Czech przeprowadzili dokładniejsze analizy technologiczne wykorzystujące badania niszczące. Natomiast materiały z Rusi Kijowskiej opracowane są wyrywkowo i jedynie powierzchniowo. Należy zaznaczyć, że badania proveniencji metali dla zabytków polskich wskazują na wykorzystanie do wytwarzania ozdób surowca srebrowo-ołowianego z okolic Olkusza¹¹⁴. Dalekim echem wyjątkowości tego ośrodka górniczego jest opisanie przez Marcina Groblicza *probanny olkuskiej* w rozdziale *O kruszczach różnych i o ich mocach, o których tak wypisują naturalistowie*, wskazującym na substancje nieodzowne do przeprowadzenia procesów alchemicznych. *Probanna olkuska* czyli szlaka (żużel), otrzymywana podczas wytopiania rud (szmelcowania) lub tzw. „prób na baniach” (kopalniach) chętnie była dodawana do szmelcowania nowych kruszców i stanowiła bardzo cenny topnik, zwłaszcza przy wykonywaniu odlewów¹¹⁵.

Dzięki badaniom archeometrycznym można poczynić konkretne ustalenia dotyczące proveniencji surowców¹¹⁶ oraz sposobów wyrobu ozdób wczesnośredniowiecznych (pozyskując też wiele istotnych informacji technologicznych). Ich potencjał poznawczy często jednak nie jest tak szeroki ze względu na stan zachowania zabytków, będący efektem agresywnej konserwacji, co niestety uniemożliwia przeprowadzenie specjalistycznych analiz. Z tych powodów

¹⁰⁹ Zhou X. i in. 2022.

¹¹⁰ Miśta-Jakubowska E. i in. 2022; Duczek W. i in. 2022.

¹¹¹ Zazwyczaj nie jest to możliwe względem ozdób wczesnośredniowiecznych wykonanych w technice filigranu i granulacji pochodzących ze zbiorów muzealnych (ze względu na wymóg prowadzenia badań w sposób nieniszczący).

¹¹² Miśta-Jakubowska E. i in. 2019; Duczek W. i in. 2022; Miśta-Jakubowska E. i in. 2022.

¹¹³ Wolters J. 1981.

¹¹⁴ Duczek W. i in. 2022.

¹¹⁵ Krupska A. 2010.

¹¹⁶ Współczesne techniki analityczne, takie jak spektrometria mas z jonizacją laserową (LA-ICP-MS), mogą być wykorzystane do bardziej szczegółowego określenia proveniencji surowców.

badanie oryginalnej powierzchni zabytków przed ingerencją konserwatorską powinno stać się w przyszłych działaniach priorytetem, co umożliwi pełniejsze wykorzystanie potencjału badawczego takich zabytków dla analiz technologicznych.

Słowiańskie ozdoby wczesnośredniowieczne dekorowane granulacją i filigranem stanowią masowy materiał badawczy z okresu, dla którego brakuje źródeł pisanych, a istniejące są często zdawkowe i niejednoznaczne. Badanie przedmiotów ze skarbów pozwala najbardziej wszechstronnie uzupełnić tę lukę źródłową¹¹⁷. Poprzez identyfikację pracowni, ich umiejscowienie w konkretnych miejscach we wczesnych państwach słowiańskich czy skandynawskich, otrzymujemy nadal niepełny, ale już zdecydowanie bardziej szczegółowy obraz procesów społecznych zachodzących wówczas w Północnej i Środkowej Europie. Uzyskana wiedza na temat dróg i sposobów dystrybucji myśli technologicznej i surowców pozwala na próby rozpoznawania i funkcjonowania międzyregionalnej sieci nie tylko handlu, lecz także (chociażby) związków dynastycznych¹¹⁸. Ozdoby mogą być więc istotnym wskaźnikiem nie tylko względem proveniencji surowców, rozpoznawania określonych technik i technologii związanych z ich wytwarzaniem, ale też służyć rekonstrukcji sieci kontaktów handlowych, czy istniejących układów politycznych. Mogą mieć znaczenie w przybliżaniu procesów, które przyczyniły się do ekonomiczno-gospodarczego i ideologicznego konsolidowania się wczesnych państw europejskich.

Ważnym obszarem studiów związanych z ozdobami pozostaje nadal próba odkodowania ich dalszych znaczeń, osadzonych w kontekstach przemian politycznych czy określonych interakcjach kulturowo-społecznych. Wymaga to jednak podejścia interdyscyplinarnego (m.in. w dążeniach do poznawania stref oddziaływań, przyczyn i znaczenia występowania określonych ozdób na danych terenach). Ta tematyka również powinna być zgłębiana. Interdyscyplinarne podejście, łączące wysiłki m.in. archeologów, historyków i specjalistów nauk ścisłych, przynosi już obiecujące efekty, nawet w przypadku mniej spektakularnych znalezisk, otwierając nowe perspektywy w dążeniu do zrozumienia przeszłości. Podstawą współpracy jest znajomość specyfiki postępowania z zabytkami metalowymi, co pozwala na efektywne jej zaplanowanie, sprzyjające odpowiedniemu ukierunkowaniu dalszych działań i formułowaniu wniosków jednocześnie na wielu polach badawczych.

BIBLIOGRAFIA

Źródła i opracowania publikowane

Agricola Georgius. 1912. *De Re Metallica*, London.

Apchain Emilande, Neff Delphine, Gallien Jean-Paul, Nuns Nicolas, Berger Pascal, Noumowé Albert, Dillmann Philip. 2021. *Efficiency and durability of protective treatments on cultural heritage copper corrosion layers*, „Corrosion Science”, 183, 109319, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109319>

Ashkenazi Dana, Gitler Haim, Stern Adin, Tal Oren. 2017. *Metallurgical investigation on fourth century BCE silver jewellery of two hoards from Samaria*, „Scientific Reports”, 7, 40659, <https://doi.org/10.1038/srep40659>

Ashkenazi Dana, Gitler Haim, Stern Adin, Tal Oren. 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, s. 387–413, <https://doi.org/10.1007/s13632-018-0454-1>

Banaszak Danuta. 2000. *Pozostałości domniemanej wczesnośredniowiecznej pracowni złotniczej ze stanowiska 12 w Rybitwach*, „Studia Lednickie”, 6, s. 45–67.

¹¹⁷ Duczko W. 2020.

¹¹⁸ Duczko W. i in. 2022.

- Berthelot Marcelin. 1889. *Introduction à d'ela chimie des anciens et du Moyen Age Editions*, Paris.
- Biringuccio Vannoccio. 1959. *Pirotechnia*, New York.
- Blasket Donald R., Boxall Derek. 1990. *Lead and Its Alloys*, New York.
- Brojanowska Agnieszka, Budniak Karolina, Miśta-Jakubowska Ewelina, Moszczyńska Dorota. 2021. *Ocena archeometalurgicznych stopów miedzi po wytworzeniu i po badaniach grawimetrycznych w roztworze imitującym kwaśną glebę*, „Ochrona przed korozją”, 4, s. 106–117.
- Carroll Diane L. 1981. *Antique Metal-Joining Formulas in the “Mappae Clavicula”*, „Proceedings of the American Philosophical Society”, 125, 2, s. 91–103.
- Chudziak Wojciech. 2015. *Kasztelania chełmińska na tle Pomorza Nadwiślańskiego w XI–XIII wieku*, „Fontes Archaeologici Posnanienses”, 51, s. 167–182.
- Chugaev Andrey V., Merkel Stephan W., Zaytseva Irina E. 2020. *Lead Isotopic Characteristics and Metal Sources for the Jewelry in the Medieval Rural Settlements from the Suzdal Region (Kievan Rus)*, „Metalla”, 25.2/2020, s. 101–125.
- Cook Albert, Smith Robert. 1982. *Atmospheric corrosion of lead and Its alloys*, [w:] *Atmospheric Corrosion*, red. W.H. Ailor, New York, s. 393–404.
- Costa Virginia. 2001. *The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation*, „Studies in Conservation”, 46 (supl.), s. 18–34, <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.18>
- Čap Pavel, Macháček Jiří, Špaček Josef, Hložek Martin. 2011. *Tajemství výroby velkomoravského šperku. Archeologický experiment*, Praha.
- Demortier Guy, Fernandez-Gomez Fernando, Ontalba Salamanca MariaA., Coquay Pierre. 1999. *PIXE in an external microbeam arrangement for the study of finely decorated tartesic gold jewellery items*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 158, s. 275–280.
- Dekówna Maria. 1979. *Remarques sur la genèse de certains types de bijoux d'argent trouvés dans les trésors polonais du Moyen Âge*, [w:] *Rapports du IIIe Congrès International d'Archéologie Slave. Bratislava 7–14 septembre 1975*, 1, Bratislava, s. 145–164.
- Dekówna Maria. 1985. *Pochodzenie ozdób srebrnych z zespołów IX–XII w. z terenu Polski w świetle badań technologicznych*. [w:] *Tezisi докладов польской делегации на V Международном Конгрессе Славянской Археологии. Киев 1985*, Warszawa, s. 116–126.
- Děd Jiří, Otenwelter Estelle, Šejvlova Ludmila. 2016. *Early medieval silver pearl from Lumbeš garden cemetery at Prague Castle: Composition, manufacture, deterioration, and conservation*, „Studies in Conservation”, 61, 3, s. 174–183, <https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000160>
- Dostal Bořivoj. 1966. *Slovanska pohrebiste ze stredni doby hradnistni na Morave*, Praha.
- Duczko Władysław. 1972. *Slavic silver jewellery from the Viking Period. An analysis of material from Gotland*. Unpublished C-uppsats i arkeologi. Uppsala.
- Duczko Władysław. 1983. *En slavisk pärla fran Uppland. Nagra problem kring den vikingatida granulationskonsten*, „Tor”, 19, s. 189–233.
- Duczko Władysław. 1985. *The Filigree and Granulation Work of the Viking Period*, Birka, 5, Stockholm.
- Duczko Władysław. 2015. *Status and Magic. Ornaments Used by the Bodzia Elits*, [w:] *Bodzia. A Late Viking-Age elite cemetery in Central Poland*, red. A. Buko, Leiden–Boston, s. 202–221.
- Duczko Władysław. 2016. *Moce wikingów. Świąty i zaświaty wczesnośredniowiecznych Skandynawów*, Warszawa.
- Duczko Władysław. 2018. *Post-wielkomorawski fenomen. Wczesnośredniowieczna sztuka złotnicza w Środkowej i Wschodniej Europie*, [w:] *Inspiracje i funkcje sztuki pradziejowej i wczesnośredniowiecznej*, Biskupin–Wrocław, s. 107–119.
- Duczko Władysław. 2020. *Skarby. O depozytach kruszczowych w państwie pierwszych Piastów*, [w:] *Polska — Pomorze — sąsiedzi (X–XII w.). W kręgu studiów nad początkami średniowiecznej cywilizacji europejskiej*, red. S. Rosik, Scripta Historica Europaea, 4, Wrocław, s. 53–62.

- Duczko Władysław, Miśta-Jakubowska Ewelina, Czech-Błońska Renata. 2022. *Metale — ozdoby — historia. Relacje słowiańskich i skandynawskich elit w epoce wikingów*, Wrocław.
- Ferro Daniela, Virgili Vania, Carraro Adelia, Formigli Edilberto, Costantini Lorenzo. 2009. *A multi-analytical approach for the identification of technological processes in ancient jewellery*, „Archeo Sciences: Revue d'archéométrie”, 33, s. 51–57, <https://doi.org/10.4000/archeosciences.1997>
- Foltyn Edeldarda M., Foltyn Eugeniusz, Jochemczyk Leonard, Michczyński Adam, Podwórny Jacek. 2018. *Początki metalurgii kolorowej na ziemi tarnogórskiej w świetle wyników badań na stanowisku Miasteczko Śląskie-Zyglinek 3.*, [w:] *Zabytki techniki — nie tylko z perspektywy prawników*, red. I. Gredka-Ligarska, A. Rogacka-Lukasik, D. Rozmus, Sosnowiec, s. 265–293.
- Garbacz-Klempka Aldona. 2022. *Analizy metaloznawcze monet zachodnioeuropejskich i arabskich oraz ozdób ze skarbu z Czarnkowa na tle problematyki surowcowo-technologicznej srebra we wczesnym średniowieczu*, [w:] *A Tenth-Century silver hoard from Czarnków near Legnica*, red. B. Paszkiewicz, T. Stolarczyk, Bibliotheca Nummaria Leopoldina, 4, Legnica–Wrocław, s. 95–152.
- Gharib Abeer, Maher Manal A., Ismail Sameh H., Mohamed Gehad G. 2019. *Effect Titanium Dioxide / Paraloid B.72 Nanocomposite Coating on Protection of Treated Cu-Zn Archaeological Alloys*, „International Journal of Archaeology”, 7, 2, s. 47–54, <https://doi.org/10.11648/j.ija.20190702.13>
- Gowland Wiliam. 1918. *Silver in Roman and Earlier Times. I. Pre-historic and Proto-historic Times*, „Archaeologia”, 69, s. 121–160.
- Graedel Thomas E. 1994. *Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead*, „Journal of the Electrochemical Society”, 141, s. 922–927.
- Hedfors Hjalmar. 1932. *Compositiones ad Tigenda Musiva: Herausgegeben Ubersetzt und Philologisch Erklärt*, Uppsala.
- Hensel Zbigniew. 2017. *Badania materiałoznawcze wybranych znalezisk z cmentarzyska w Bodzi*, [w:] *Bodzia. Elitarny cmentarz z początków państwa polskiego*, red. A. Buko, Warszawa, s. 305–317.
- Hofmann Wilhelm. 1970. *Lead and Lead Alloys Properties and Technology*, London.
- Józefów-Czerwińska Bożena. 2024. *Specific artifacts associated with happiness or misfortune*, [w:] *Book of Abstracts International Conference on Amulets 15th–16th November 2024*, red. Ch.J. Duffin, A. Vieira, s. 43–45.
- Karbowniczek Mirosław, Karwan Tadeusz, Rozmus Dariusz, Suliga Ireneusz. 2018. *New archaeological and metallurgical research of the early medieval lead and silver smelting sites in the border areas of upper Silesia and Małopolska*, „Argenti Fodina 2018”, s. 55–69.
- Kolářová Kristýna, Děd Jirij, Ottenwelter Estelle. 2014. *Metallographical examination of silver jewellery from Lumbe's garden necropolis*, „Castrum Pragense”, 12, 2, s. 289–310.
- Koziorowska Longina. 2002. *Materiały złotnicze w świetle wyników analiz składu chemicznego srebrnych przedmiotów antycznych i wczesnośredniowiecznych*, „Archeologia Polski”, 47, 1–2, s. 101–104.
- Kóčka-Krenz Hanna. 1993. *Biżuteria północnozachodniosłowiańska we wczesnym średniowieczu*, Poznań.
- Kóčka-Krenz Hanna. 2014. *Wczesnośredniowieczna biżuteria zachodniosłowiańska*, „Studia Lednickie”, 13, s. 27–38.
- Krupska Aleksandra. 2010. *Zapomniane receptury z pierwszej połowy XVIII wieku mistrza różnych sztuk Marcina Groblicza*, Warszawa.
- Lisowska Ewa. 2013. *Wydobycie i dystrybucja surowców kamiennych we wczesnym średniowieczu na Dolnym Śląsku*, Wrocław.
- Lyon Stuart. 2010. *Corrosion of Lead and its Alloys*, <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00098-6>

- Macháček Jiří, Dresler Petr, Přichystalová Renáta, Sládek Vladimír, *Břeclav-Pohansko VII. Kostelní pohřebiště na Severovýchodním předhradí*, Brno 2016.
- Macháček Jiří, Dresler Petr, Přichystalová Renata. 2018. *Das Ende Grossmahrens — Überlegungen zur relativen und absoluten Chronologie des Ostmitteleuropäischen Frühmittelalters*, „Praehistorische Zeitschrift”, 93, 2, s. 307–348.
- Marchand Geraldine, Guilminot Elodie, Lemoine Stephane, Rossetti Loretta, Vieau Michelle, Stephant Nicolas. 2014. *Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials*, „Heritage Science”, 2:5, <http://www.heritagesciencejournal.com/content/2/1/5>
- Matthes Steven A., Cramer Stephen D., Covino Jr. Bernard S., Bullard Sophie J., Holcom Gordon R. 2002. *Precipitation runoff from lead*, [w:] *Outdoor Atmospheric Corrosion*, red. H.E. Townsend, ASTM Special Technical Publication, 1421, s. 265–274.
- Merkel Stephen W. 2016. *Silver and the Silver Economy at Hedeby. Raw Materials, Innovation, Technology of Ancient Cultures RITaK 2*, Der Anschnitt, Beiheft, 33, Bochum.
- Miśta-Jakubowska Ewelina, Czech-Błońska Renata, Duczek Władysław, Gójska Aneta, Kalbarczyk Paweł, Żabiński Grzegorz, Treła Krystian. 2019. *Archaeometric studies on early medieval silver jewellery from Central and Eastern Europe*, „Archaeological and Anthropological Sciences”, 11, 6705–6723, <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00935-z>
- Miśta-Jakubowska Ewelina, Czech-Błońska Renata, Duczek Władysław, Gójska Aneta, Kalbarczyk Paweł, Żabiński Grzegorz, Treła Krystian. 2020. *Correction to: Archaeometric studies on early medieval jewellery from central and Eastern Europe*, „Archaeological and Anthropological Sciences”, 12, 108, <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01071-9>
- Miśta-Jakubowska Ewelina, Czech-Błońska Renata, Duczek Władysław, Gójska Aneta, Żabiński Grzegorz, Ciepielewski Paweł, Diduszek Ryszard, Kosińska Anna, Brojanowska Agnieszka. 2022. *Research on chemical soldering in early medieval jewellery: The case of lunula-type Viking age ornaments*, „Archaeometry”, 64, 3, s. 698–713, <https://doi.org/10.1111/arc.12730>
- Miśta-Jakubowska Ewelina, Dziegielewska Karol, Rozmus Dariusz, Czech-Błońska Renata, Szymaszkiewicz Marek, Michnik Monika, Gójska Aneta, Karasiński Jakub, Garbacz-Klempka Aldona, Wagner Barbara, Duczek Władysław. 2024. *The first isotopic evidence of Early Iron Age lead ore exploitation in the Silesian-Krakow upland, Poland: a provenance study of Lusatian culture lead ornaments*, „Archaeometry”, 1–18, <https://doi.org/10.1111/arc.13022>
- Miśta-Jakubowska Ewelina, Żołędziowski Karol. 2021. *Zestawienie wyników analiz składu chemicznego zabytków z Janowa Pomorskiego/Truso*, [w:] *Studia nad Truso/Truso Studies*, 4, red. M. Bogucki, M.F. Jagodziński, Elbląg, s. 164–180.
- Natuniewicz-Sekuła Magdalena. 2020. *Złotnictwo społeczności kultury wielbarskiej ze szczególnym uwzględnieniem wybranych zabytków z cmentarzyska w Weklicach*, Warszawa.
- Nowakowski Dominik. 2015. *Lokalne ośrodki władzy książęcej na Niżu Śląskim w XII–XIII wieku*, „Fontes Archaeologici Posnanienses”, 51, s. 97–123.
- Olby John K. 1966. *The basic lead carbonates*, „Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry”, 28, s. 2507–2512.
- Ontalba Salamanca Maria A., Demortier Guy, Fernandez Gomez F., Coquay Pierre, Lavalcaba-Sil Jose L., Respaldiza Miguel. 1998. *PIXE and SEM studies of Tartesic gold artefacts*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 136–138, s. 851–857, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00772-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00772-6)
- Organ Robert M. 1977. *The Current Status of the Treatment of Corroded Metal Artifacts*, „Corrosion and Metal Artifacts”, 479, Washington, s. 107–142.
- Ottewilte Estelle, Děd Jiri, Barčáková Ludmila. 2014. *Technical study of jewellery from the 'Lumbe Garden' cemetery at Prague Castle*, [w:] *Pohřebiště v Lumbeho zahradě na Pražském hrade*, II: *Studie*, red. J. Frolík, Castrum Pragense, 12, Praha, s. 163–287.

- Pankiewicz Aleksandra, Siemianowska Sylwia. 2018. *Czy na wrocławskim Ostrowie Tumskim w X–XIII wieku istniały pracownie szklarskie?*, „Śląskie Sprawozdania Archeologiczne”, 60, 2, s. 141–165, <https://doi.org/10.34616/ssa.2018.60.2.141.165>
- Przybyłowicz Karol. 1996. *Metaloznawstwo*, Warszawa.
- Radden Günter, Kövecses Zoltán. 2007. *Towards a Theory of Metonymy*, [w:] *The Cognitive Linguistics Reader*, red. V. Evans, B. Bergen, J. Zinken, London, s. 1–30, <https://doi.org/10.1075/hcp.4.03rad>
- Rocca Emmanuel, Rapin Christophe, Mirambet François. 2004. *Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: Use of sodium decanoate*, „Corrosion Science”, 46, s. 653–665.
- Rochacki Jacek A. 2013. *Traktat o sztuce złotniczej Benvenuto Celliniego*, Warszawa.
- Rozmus Dariusz. 2014. *Wczesnośredniowieczne zagłębie hutnictwa srebra i ołowiu na obszarach obecnego pogranicza Górnego Śląska i Małopolski (druga połowa XI–XII/XIII wieku)*, Kraków.
- Safarzyński Sławomir, Weker Władysław. 2010. *Wprowadzenie do sztuki konserwacji metalu*, Warszawa.
- Scrivano Simona, Gomez-Tubio Blanca, Ortega-Feliu Ines, Ager Francisco J., Moreno-Suárez Ana, Respalda Miguel, Bandera Maria de la, Marmolejo Antonio. 2013. *Identification of soldering and welding process in ancient gold jewellery by micro-XRF spectroscopy*, „X-Ray Spectrometry”, 42, s. 251–255, <https://doi.org/10.1002/xrs.2482>
- Siuda Rafał, Borzęcki Robert, Gołębiowska Bożena. 2010. *Haldy dawnego górnictwa w rejonie Miedzianki — Ciechanowic jako stanowiska dokumentacyjne unikatowej mineralizacji hipergenicnej*, [w:] *Dzieje górnictwa — element europejskiego dziedzictwa kultury*, 3, red. P.P. Zagożdżon, M. Madziarz, Wrocław, s. 431–441.
- Smith Cyril S., Hawthorne John G. 1974. *Mappae Clavicula. A little key to the world of medieval techniques. An annotated translation based on a collation of the Selestat and Phillipps-Corning manuscripts, with reproductions of the two manuscripts*, „Transactions of the American Philosophical Society”, 64, 4, s. 1–128.
- Stawicki Stanisław. 1987. *Papirusy Tebańskie: antyczne źródło wiedzy o technikach artystycznych*, Wrocław.
- Stos-Gale Zofia A. 1993. *The origin of copper based metals from the Roman period settlement of Jakuszowice in Southern Poland*, „Journal of European Archaeology”, 1, 2, s. 101–131.
- Suliga Ireneusz, Karwan Tadeusz, Karbowniczek Mirosław, Rozmus Dariusz. 2013. *Wczesnośredniowieczna technologia strącania ołowiu żelazem na stanowiskach w Dąbrowie Górniczej-Łosieniu i Sosnowcu-Zagórz. Badania metaloznawcze*, [w:] *Argenti fossores et alii. Znaczenie gospodarcze wschodnich części Górnego Śląska i zachodnich krańców Małopolski w późnej fazie wczesnego średniowiecza (X–XII wiek)*, red. P. Boroń, Wrocław, s. 151–174.
- Szydlowska Elżbieta. 1962. *Wyroby ołowiane kultury lużyckiej w Polsce*, „Przegląd Archeologiczny”, 15, 37, s. 158–164.
- Šmit Žiga, Budnar Milos, Pelicon Primož, Zorko Benjamin, Knific Timotej, Istenič Janka, Trampuž-Orel Neva, Demortier Guy. 2000. *Analyses of gold artefacts from Slovenia*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, s. 166–163, 753–757, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00968-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00968-4)
- Štefan Ivo, Zavřel Jan, Taibl Pavel. 2020. *Středověké sídliště u Suchomasti na Berounsku: k proměně sídelní struktury a práci s neželeznými kovy ve venkovském prostředí — A medieval settlement near Suchomasty in the Beroun district, Central Bohemia: on the transformation of settlement structures and non-ferrous metallurgy in the rural environment*, „Archeologické rozhledy”, 72, s. 102–145.
- Techniki. 2010. *Techniki wytwarzania. Spawalnictwo laboratorium*, red. A. Ambroziak, Wrocław.

- Teofil Prezbyter. 1998. *Diversarum Artium Schedula. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*, przekład Stanisław Kobielski, Kraków.
- Thornton Iain, Rautiu Radu, Brush Susan. 2001. *Lead: The facts. Properties of Lead*, „Lead Facts”, s. 6–14.
- Tranter George. 1976. *Patination of lead: An infra-red spectroscopic study*, „British Corrosion Journal”, 11, 4, s. 222–224.
- Vassiliou Panayota, Novakovic Jelica M., Ingo Gabriel M., Caro Tilde de. 2008. *Corrosion Of Ancient Silver Alloys*, Conference Paper 17th International Corrosion Congress — Corrosion Control in the Service and Society October 2008, USA, paper no. 2879, (PDF) CORROSION OF ANCIENT SILVER ALLOYS (researchgate.net)
- Wolters Jochem. 1975. *Zur Geschichte der Löttechnik*, Frankfurt am Main.
- Wolters Jochem. 1981. *The Ancient Craft of Granulation. A re-assessment of established concepts*, „Gold Bulletin”, 14, 3, s. 119–129.
- Yong Shi, Yadi Wen, Xiaojun Li, Zhaojian Liu, Yumin Huang, Bei He. 2022. *Transmission and innovation on gold granulation: the application of tin for soldering techniques in ancient China*, „Heritage Science”, 10, 122, <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00753-y>
- Zhou Xueqi, Lv Hongshu, Cui Jianfeng, Dong Xinlin, Wang Ying. 2022. *Fluorite used in ancient Chinese glassmaking during the 10th to 12th centuries: Evidence from glass products excavated in the capital city site of the Liao dynasty*, „Archaeometry”, s. 1–10, <https://doi.org/10.1111/arc.12768>
- Zohdy Khaled M., Sadawy Mosaad M., Ghanem Mohamad. 2014. *Corrosion behavior of leaded-bronze alloys in sea water*, „Materials Chemistry and Physics”, 147, 3, s. 878–883, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.033>
- Zoll-Adamikowa Helena, Dekówna Maria, Nosek Elżbieta M. 1999. *The Early Mediaeval hoard from Zawada Lanckorońska (Upper Vistula River)*, Warszawa.
- Żołędziowski Karol, Miśta-Jakubowska Ewelina, Czech-Błońska Renata. 2021. *Sokoły, złoto i alchemiczne manuskrypty, czyli rzecz o pożytkach płynących ze współpracy archeologa, konserwatora i chemika*, [w:] *Zachowanie i konserwacja zbiorów muzealnych, monografia konferencyjna*, red. K. Wisłocki, Poznań–Szreniawa.