UKD 546.28„815''811:666.232.8:571.76[koraliki]:548.734.32

Zofia SKRZAT

Syntetyczny krzemian Pb i Sn z wykopalisk archeologicznych

WSTĘP

W czasie badań archeologicznych w okolicy Gruczna (pow. Świecie) znaleziono w grobach pochodzących z XI—XIII wieku n.e. naszyjniki złożone z różnobarwnych koralików. Pracownik Muzeum w Grudziądzu zwrócił się do Katedry Mineralogii UMK w Toruniu z prośbą o stwierdzenie, czy koraliki są sporządzone z naturalnych minerałów barwnych i jakich, czy też są to odpowiednio zabarwione szkiełka. Badania rentgenograficzne kilkunastu okazów różnych grup koralików wykazały, że wszystkie z wyjątkiem przedstawiciela jednej grupy są bezpostaciowe, a więc szklane.

Interesującą okazała się grupa koralików o budowie krystalicznej, o czym świadczył otrzymany debajogram. Koraliki te były interesujące ze względu na podobieństwo ich rentgenogramów z rentgenogramami rzadko spotykanych minerałów, nie występujących w Polsce, a także ze względu na to, iż okazały się w toku dalszych badań syntetycznym krzemianem Pb i Sn.

PRÓBY RENTGENOGRAFICZNEJ IDENTYFIKACJI KORALIKÓW

Badane koraliki miały barwę jasnożółtą. Pod lupą widać było na nich jak gdyby warstwę farby, którą dosyć łatwo zeskrobywało się nożem. Pozostawała ona jedynie w zagłębieniach ukazującej się chropowatej powierzchni. Wnętrze koralika po rozbiciu przypominało barwą i połyskiem bursztyn z tą różnicą, że rozbite fragmenty były mniej przeświecające.

Sporządzone rentgenogramy z warstwy zewnętrznej koralika, a więc tej, która stanowiła coś w rodzaju powłoki, jak też z samego wnętrza, były zasadniczo identyczne. Bardziej ostre linie refleksów posiadał rentgenogram warstwy zewnętrznej (tab. I, fig. 1).

Ze względu na krystaliczną budowę tej grupy koralików przypuszczano, że są one sporządzone z minerału występującego w przyrodzie, Zidentyfikowanie minerału umożliwiłoby archeologom wyciągnięcie

Tabela 1

Zestawienie debajogramów colusytu, famatynitu i badanego koralika (promieniowanie CuKα)

Colusyt			Famatynit			Koralik	
I	*d*	hkl	*I*	*d*	hkl	*I*	*d*
1/2	6,15	111	—	—	—	—	—
1/2	5,34	002	—	—	—	—	—
1/2	4,77	012	2	4,77	012	—	—
1	4,35	112	1/2	4,35	112	—	—
10	3,07	222	10	3,08	222	10	3,08
1/2	2,86	123	1/2	2,96	023	—	—
2	2,65	004	3	2,67	004	5	2,65
1/2	2,51	033	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	2,45
1/2	2,38	024	—	—	—	—	—
—	—	—	1/2	2,33	124	—	—
1/2	2,08	015	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1/2	2,06
6	1,881	044	7	1,888	044	8	1,881
—	—	—	—	—	—	1/2	1,765
4	1,600	226	5	1,610	226	9	1,606
1/2	1,575	136	—	—	—	—	—
1/2	1,540	444	1	1,542	444	3	1,542
2	1,324	008	3	1,336	008	2	1,337
3	1,222	266	4	1,226	266	5	1,225
1	1,183	048	1	1,197	048	5	1.194
3	1,085	448	4	1,090	448	4	1,092
2	1,024	666	3	1,028	666	4	1,029
1	0,940	088	1	0,943	088	2	0,944
2	0,898	2·6·10	3	0,902	2·6·10	5	0,904
—	—	—	—	—	—	4	0,892
—	—	—	—	—	—	4	0,847
1	0,841	0·4·12	2	0,845	0·4·12	—	—
—	—	—	—	—	—	3	0,816
1/2	0,811	6·6·10	1	0,813	6·6·10	—	—
—	—	—	—	—	—	3	0,808

wniosku co do miejsca, z którego pochodzą te barwne ozdoby. Początkowo więc (bez analizy chemicznej czy też spektralnej) starano się zidentyfikować je na podstawie rentgenogramu proszkowego. Rentgenogram składał się ze stosunkowo małej liczby linii, których ułożenie sugerowało raczej wysoką symetrię badanej próbki — regularną lub tetragonalną. (Koraliki były polikrystaliczne, nie udało się wydzielić większego fragmentu monokrystalicznego). Odległości płaszczyzn sieciowych 3 najsilniejszych linii okazały się zgodne z podanymi przez L. G. Berry i R. M. Thompsona (1962) wartościami dla trzech minerałów — colusytu, famatynitu i germanitu, których, praktycznie biorąc, rentgenograficznie nie da się rozróżnić. Przegląd wartości *d* całego rentgenogramu, jak też natężeń *I* poszcze-

Tabela 2

Rentgenogramy famatynitu otrzymane przez różnych autorów

L. G. Berry, R. M. Thompson (1962)		G. I. Tierzijew (1966)		W. I. Michiejew (1957)	
CuKα		FeKα		CuKα	
Famatina		Sierra de Famatina		Sierra de Famatina	
I	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*
—	—	1	5,34	—	—
2	4,77	1	4,80	—	—
1/2	4,35	—	—	—	—
—	—	—	—	2	3,23
10	3,08	10	3,09	10	3,06
1/2	2,96	1	2,98	2	2,85
3	2,67	5	2,68	4	2,66
—	—	1	2,40	—	—
1/2	2,33	1	2,34	—	—
1/2	2,18	1	2,20	—	—
1/2	1,973	—	—	—	—
7	1,888	9	1,890	10	1,87
—	—	—	—	2	1,73
5	1,610	8	1,613	8	1,59
1	1,542	2	1,548	2	1,53
1/2	1,473	1	1,470	—	—
3	1,336	4	1,340	3	1,327
4	1,226	6	1,228	7	1,212
1	1,197	1	1,197	—	—
1/2	1,167	—	—	—	—
4	1,090	8	1,093	7	1,079
—	—	1	1,064	—	—
—	—	1	1,045	—	—
3	1,028	7	1,031	6	1,018
1	0,943	1	0,997	3	0,931
3	0,902	—	—	3	0,895
2	0,845	—	—	2	0,836
1	0,813	—	—	—	—

gólnych refleksów wykazał, że są one bardzo zbliżone do odpowiednich wartości rentgenogramów wymienionych minerałów, co zostało uwidocznione w zestawieniu (tab. 1). Stosunkowo małe różnice w wartościach *d* i nieco większe w wartościach *I* dla badanej próbki, i na przykład famatynitu, do rentgenogramu którego wydaje się być najbardziej zbliżony rentgenogram koralika, można byłoby tłumaczyć drobnymi domieszkami, podstawieniami izomorficznymi. Rentgenogramy bowiem tego samego minerału, pochodzącego z różnych miejscowości też się często różnią. Można się o tym przekonać przeglądając tablicę 4 z pracy G. I. Terzijewa (1966), poświęconej luzonitowo-famatynitowej grupie minerałów.

Znacznie większe są różnice między wartościami *d* i *I* rentgenogramów famatynitu otrzymanych przez różnych autorów. Zestawienie ilustrujące te różnice podane jest na tabeli 2.

Tabela 3

Rentgenogramy colusytu z Silver Bow County (USA), luzonitu z Cerro de Pasco (Peru) i badanego koralika

Colusyt		Luzonit		Koralik			
I	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	hkl	*d* obl.
10	3,08	10	3,08	10	3,08	222	3,08
1	2,84	1	2,87	—	—	—	—
3	2,66	3	2,66	5	2,65	004	2,66
—	—	—	—	1	2,45	133	2,45
1/2	2,27	—	—	—	—	—	—
1/2	2,09	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1/2	2,06	333	2,05
10	1,881	10	1,881	8	1,881	044	1,884
—	—	—	—	1/2	1,765	244	1,776
9	1,606	9	1,603	9	1,606	226	1,607
2	1,540	1	1,540	3	1,542	444	1,539
1	1,431	—	—	—	—	—	—
4	1,331	3	1,327	2	1,337	008	1,333
5	1,222	5	1,218	5	1,225	266	1,223
2	1,192	1	1,189	5	1,194	048	1,192
6	1,088	5	1,085	4	1,092	448	1,088
4	1,025	4	1,023	4	1,029	666	1,026
4	0,941	3	0,939	2	0,944	088	0,942
5	0,900	4	0,899	5	0,904	2·6·10	0,901
1/2	0,888	—	—	4	0,892	0·0·12 4 8 8	0,889
1/2	0,870	—	—	—	—	—	—
5	0,842	3*	0,847	4	0,847	3·7·10	0,848
—	—	—	—	3	0,816	3·9·9	0,815
3	0,810	2*	0,811	3	0,808	5·7·10	0,808

Względne natężenia określono wizualnie, * — rozmyty

W dodatku nie ma jeszcze całkowitej zgodności wśród mineralogów odnośnie do famatynitu i luzonitu — czy są to dwa różne minerały, czy synonimy dotyczące tego samego minerału. I tak np. R. V. Gaines (1957) i G. I. Terzijew (1966) uważają luzonit Cu_3AsS_4 i famatynit Cu_3SbS_4 za skrajne człony szeregu izomorficznego. Natomiast między innymi W. I. Michiejew (1957) i L. G. Berry i R. M. Thompson (1962) negują istnienie luzonitu jako odrębnego minerału. Podawane więc w literaturze natężenie *I* i odległości między płaszczyznami sieciowymi *d* dla famatynitu mogą się odnosić do jego izomorficznej mieszaniny z luzonitem i stąd mogą być różnice w wartościach.

W przypadku jednak badanych koralików trudno byłoby przypuszczać, że właśnie one zostały sporządzone z minerałów tak rzadkich i u nas nie występujących i kłaść na karb domieszek lub podstawień izomorficznych różnice natężeń niektórych prążków. Nawet cechy zewnętrzne, jak barwa i połysk tych rzadkich minerałów (colusyt, famatynit, germanit) nie odpowiadały wymienionym cechom badanych koralików, chociaż co prawda W. I. Michiejew (1957) dla colusytu podaje barwę jasnożółtą. Już inni autorzy (np. J. Murdoch, 1953) stwierdzili badając substancje różne pod względem składu chemicznego, iż mogą one dawać bardzo zbliżone debajogramy, a więc wartości d i I, na których podstawie praktycznie biorąc trudno je odróżnić. Do tych substancji należą: famatynit, colusyt, germanit, a także renieryt.

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA PRÓBEK KORALIKÓW

Próby identyfikacji koralików przy pomocy zdjęć proszkowych nie dały wyniku. Zwrócono się więc do innych metod oznaczeń nieznanej substancji, z której były sporządzone te ozdoby sprzed kilku wieków. Wydawało się jednak pożądane, ze względu na wielką zbieżność otrzymanych rentgenogramów z próbek koralików z rentgenogramami podawanymi w literaturze dla famatynitu i colusytu, przeprowadzenie dalszych badań porównawczych. Dzięki życzliwemu pośrednictwu prof. N. W. Biełowa uzyskano z Muzeum Mineralogicznego Akademii Nauk w Moskwie próbkę colusytu z Silver Bow County (USA) i luzonitu z Cerro de Pasco (Peru).

Sporządzono rentgenogramy z otrzymanych próbek i koralika przy użyciu promieniowania CuKα w kamerze o średnicy 57,3 mm w tych samych warunkach. Dzięki temu błędy wynikające z niedokładnej znajomości średnicy kamery były dla badanych substancji wyrównane. Pomiary odległości pomiędzy symetrycznymi liniami refleksów przeprowadzono z dokładnością $\pm$ 0,2 mm, posługując się linijką zaopatrzoną w podziałkę milimetrową. Uzyskane w ten sposób wartości d są więc bardziej miarodajne dla wzajemnego porównania badanych substancji niż w przypadku porównywania z danymi innych autorów. Otrzymane wyniki przytoczono na tabeli 3. Zarówno z tego zestawienia, jak z zestawienia podanego na tabeli 1 widać wielką zbieżność wartości d dla colusytu i famatynitu, a w przypadku tabeli 3 — dla luzonitu i badanego koralika. Różnice są bardziej widoczne przy wizualnym porównywaniu rentgenogramów niż przy przeglądzie liczbowych danych i, jak poprzednio już zaznaczono, dotyczą natężeń paru refleksów. Można to zaobserwować na zdjęciu (tabl. I, fig. 2).

Szczególnie wyraźnie widzi się różnicę w natężeniach linii odpowiadającej d = 1,19. Jej natężenie dla badanego koralika określono jako równe 5, tak samo jak linii d = 1,22, leżącej od niej w stosunkowo małej odległości. Te dwie linie tworzą w tym przypadku wyraźny „dublet". Takiego „dubletu" nie ma na rentgenogramach dwu pozostałych substancji, ponieważ natężenie linii refleksów d = 1,19 jest znacznie słabsze w porównaniu do natężenia linii d = 1,22.

Debajogram koralika od debajogramu colusytu i luzonitu odróżniają również dwa dalsze „dublety" występujące na nim, a składające się z linii refleksów d = 0,904; 0,892 oraz d = 0,816; 0,808. W tym przypadku cho-

dzi już nie tylko o różnice natężeń, ale o brak odpowiedników linii refleksów dla d = 0,892; 0,816. Na otrzymanym rentgenogramie colusytu występuje co prawda linia d = 0,888, bardzo słaba, a więc odpowiadająca jej odległość została zmierzona ze stosunkowo większym błędem. Wśród wartości d rentgenogramów colusytu otrzymanych przez innych autorów brak jest właśnie wartości d zbliżonej do 0,892. Natomiast na zdjęciach syntetycznego famatynitu, otrzymanego przez R. V. Gainesa (1957), występuje ta wartość odległości między płaszczyznami sieciowymi. R. V. Geines przyporządkował jednak jej inny wskaźnik odbicia, ponieważ na podstawie przeprowadzonych badań zaliczył famatynit, podobnie jak i G. I. Terzijew (1966), do układu tetragonalnego. Tu natomiast wskaźnikowano rentgenogram przyjmując na podstawie obliczeń, że substancja, z której sporządzono koralik, należy do układu regularnego i ma krawędź komórki elementarnej a = 10,66 ± 0,01 Å. Ta wielkość parametru a jest bardzo bliska wielkości, jaką podali L. G. Berry i R. M. Tompson (1962) dla colusytu i famatynitu, dla których odpowiednio a = 10,61 Å i 10,67 Å. Stąd pochodzi to wielkie podobieństwo „geometrii' debajogramów.

Porównując wskaźniki odbić (tab. 1 i 3) odpowiadające zbliżonym wartościom d dla wszystkich trzech substancji widać, iż są one jednakowe z wyjątkiem czterech ostatnich linii koralika oraz linii odpowiadającej d = 2,06. Wskaźniki interferencyjne przyporządkowane tej linii, jak również linii, dla której d = 2,45, uniemożliwiają zaliczenie substancji badanego koralika do tej samej grupy przestrzennej, do jakiej należą colusyt i famatynit, a mianowicie $P\bar{4}3n$.

Początkowo robione były próby wskaźnikowania bez uwzględnienia linii bardzo słabych, które nie na wszystkich zdjęciach były widoczne. Pierwsza linia miała wówczas wskaźnik 111, krawędź zaś komórki sieciowej a = 5,34 Å. Przy tej wartości parametru a obliczone odległości między płaszczyznami sieciowymi d były bardziej zbliżone do wartości zmierzonych niż w przypadku podanym w tabeli 3 w ostatniej kolumnie, gdy a = 10,66 Å.

WYNIKI ANALIZY SPEKTRALNEJ I CHEMICZNEJ

Po pierwszych próbach identyfikacji rentgenograficznej badanych koralików wykonano[1] półilościową analizę spektralną, która wykazała, iż głównym ich składnikiem jest Pb, Sn, Si, a pozostałe wykryte pierwiastki występują w przybliżeniu w podanej niżej procentowej zawartości wagowej:

Al	Fe	Ag	Cu	Mg	Mn	Ca	Na	Ti	
1	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	% wag.

Ten wynik raczej wyklucza jakieś pokrewieństwo mineralogiczne z colusytem i famatynitem, które należą do siarkosoli, a sugeruje przynależność koralików do krzemianów.

[1] Analizę wykonał p. J. Widła.

Ilościowa analiza chemiczna [2] określiła procentową zawartość tych głównych składników:

SiO_2	— 17,92%
SnO_2	— 7,14%
PbO	— 73,85%
	98,91%

Jest to więc niewątpliwie syntetyczny krzemian (wyprodukowany), podobnie jak i inne koraliki znalezione w wymienionych na wstępie grobach. Wszystkie jednak pozostałe próbki miały tego rodzaju skład chemiczny, który nie sprzyjał odszkleniu, tj. krystalizacji. Natomiast „receptura" tych żółtych koralików pozwalała prawdopodobnie, w warunkach w jakich je otrzymywano, na krystalizację, która postępowała w miarę upływu czasu i pewnych czynników zewnętrznych. O tym świadczyłaby zewnętrzna powłoka, dająca ostre linie refleksów na rentgenogramie proszkowym.

Na podstawie uzyskanego wyniku z ilościowej analizy chemicznej, biorąc pod uwagę, iż stosunek cząsteczkowy (SiO_2 + SnO_2): (PbO) jest równy 1,04 : 1, a więc w przybliżeniu ma się jak 1 : 1, wyprowadzono wzór tlenkowy: $7PbO \cdot SnO_2 \cdot 6SiO_2$, a stąd wzór empiryczny $Pb_7SnSi_6O_{21}$ lub $6PbSiO_3 \cdot PbSnO_3$. Przypuszcza się, że to małe co prawda odchylenie stosunku molekularnego od 1 wypływa najprawdopodobniej z zawyżonej ilości SiO_2, jaką się często otrzymuje analizując krzemiany w obecności trójwartościowych kationów, takich jak Al i Fe. W badanej substancji zgodnie z danymi analizy spektrograficznej występuje glin w ilości około 1% wag. Analiza chemiczna wykazała obecność glinu w ilościach około 0,3% wag. Część glinu mogła zostać zaadsorbowana przez SiO_2.

Mając wzór chemiczny i wymiary komórki sieciowej zmierzono następnie piknometrycznie gęstość badanej substancji, a stąd obliczono ilość cząsteczek formalnych przypadających na komórkę.

Gęstość zmierzona	— 5,76 m/cm³
Gestość obliczona	— 5,66 g/cm³
Liczba cząsteczek	— 2

Z liczby cząsteczek wynika, że nie można tu przyjąć za parametr *a* wartości dwukrotnie mniejszej (a = 5,34 Å), jak to próbowano uczynić wskaźnikując rentgenogram z pominięciem bardzo słabych linii.

PODSUMOWANIE

Zainteresowanie koralikami o budowie krystalicznej otrzymanymi z wykopalisk zostało podyktowane: 1 — zbieżnością ich rentgenogramu z rentgenogramami colusytu i famatynitu, 2 — faktem, iż są one sporządzone z syntetycznego krzemianu Pb i Sn.

[2] Analizę wykonał p. W. Szczepaniak.

Geometryczne podobieństwo rentgenogramów koralików, colusytu i famatynitu tłumaczy się bardzo bliską wartością parametru sieciowego tych trzech substancji rozpatrywanych jako regularne. Ustalenie właściwego układu, w jakim krystalizuje badana substancja, będąca krzemianem Pb i Sn, będzie możliwe po uzyskaniu monokryształów i przeprowadzeniu dodatkowych badań innych własności. Są robione próby otrzymania syntetycznego krzemianu Pb i Sn.

W przyrodzie, mimo wielkiej rozmaitości krzemianów, rzadko są notowane takie, w których skład wchodzi Pb i Sn.

Katedra Mineralogii Uniwersytetu im. M. Kopernika w Toruniu
ul. Sienkiewicza 30/32
Nadesłano dnia 26 czerwca 1967 r.

PIŚMIENNICTWO

BERRY L. G., THOMPSON R. M. (1962) — X-ray powder data for ore minerals. W: The Peacock atlas. New York Geol. Soc. of America.

GAINES R. V. (1957) — Luzonite, famatinite and some related minerals. Amer. Mineralogist., 42, p. 766—779.

MURDOCH J. (1953) — X-ray investigation of colusite, germanite and renierite. Amer. Mineralogist., 38, p. 794—801.

МИХЕЕВ В. И. (1957) — Рентгенометрический определитель минералов. Гос. Научно-Тех. Изд. Москва.

ТЕРЗИЕВ Г. И. (1966) — О люционит-фаматинитовой серии минералов. Зап. Всесоюз. Мин. Общ., ч. 95, вып. 3, стр. 260—271. Москва.

Зофья СКШАТ

СИНТЕТИЧЕСКИЙ СИЛИКАТ Pb И Sn В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПКАХ

Резюме

При проведении рентгенографическим методом определения коралликов, доставленных из археологических раскопок, обнаружено большое совпадение их дебаеграммы с дебаеграммами колусита и фаматинита, представленными Л. Г. Берри и Р. М. Томпсон (1962). Совпадение было подтверждено при непосредственном сравнении рентгенограмм, снятых в тех же самых условиях с образцов коралликов, колусита из Сильвер Боу Канры (США) и люционита (крайний член изоморфического ряда люционит — фаматинит) из Съерро де Паско (Перу), фот 2. Существуют однако некоторые различия в интенсивности нескольких соответствующих друг другу линий этих трех образцов. Рентгенограмма коралликов определена, принимая, на основании вычислений, что эта система является кубической, а параметр

ячейки $a = 10{,}66$ Å, то есть очень близок к значению, приведенному для фаматинита (10,67 Å) и для колусита (10,61 Å).

Кроме сходства „геометрии" рентгенограмм, имеется существенное различие химического состава этих трех субстанций. Колусит и фаматинит относятся к сульфосолям. Кораллики же, как показал химический анализ (SiO_2—17,92%, SnO_2—7,14%, PbO—73,85% вес.), относятся к силикатам и имеют следующую эмпирическую формулу: $Pb_7Sn\,Si_6O_{21}$ или иначе $6PbSiO_3.PbSnO_3$. Замеренная плотность исследованных коралликов равна 5,76 *г/см*³, вычисленная плотность — 5,68 *г/см*³. Количество формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 2$.

Для дальнейших исследований необходимо получение монокристаллов этого синтетического силиката.

Zofia SKRZAT

SYNTHETIC Pb AND Sn SILICATE IN ARCHAEOLOGICAL EXCAVATIONS

Summary

Using X-ray diffraction techniques to identify polycrystalline beads from archaeological excavations at Gruczno, a similarity was noted between their powder data and those of colusite and famatinite given by L. G. Berry and R. M. Thompson. The similarity of powder patterns was also confirmed by a direct comparison of powder films, made under the same conditions, of the bead samples of colusite from Silver Bow County (USA) and of luzonite (end member of luzonite-famatinite series) from Cerro de Pasco (Peru). It should, however, be noted that considerable differences exist in intensity of some equivalent lines of the three samples. The powder patterns of the beads were indexed assuming, on calculations, that, this is a cubic system, and the unit cell dimensions $a = 10.66$ Å. Thus the unit cell dimensions are approximate to those of famatinite (10.67 Å) and colusite (10.61 Å).

In spite of the geometrical resemblance of the powder patterns there is a fundamental difference in the chemical composition of these three substances. Both colusite and famatinite belong to sulphosalts. According to chemical analysis, (SiO_2 — 17.92%, SnO_2 — 7.14%, PbO — 73.85%), the beads are silicates characterized by empirical formula — $Pb_7SnSi_6O_{21}$ or, in another form — $6PbSiO_3 \cdot PbSnO_3$. The measured density amounts to 5.76 g/cm³, the calculated being 5.68 g/cm³, $Z = 2$.

For further investigations it is necessary to obtain monocrystalline specimens of this synthetic silicate.

TABLICA I

Fig. 1. Rentgenogramy koralika: a — z części wewnętrznej, b — z części zewnętrznej koralika
Powder pattern of a bead: a — internal part of bead, b — external part of bead

Fig. 2. Zestawienie rentgenogramów: a — koralika, b — colusytu, c — famatynitu
Comparison of powder patterns: a — bead, b — colusite, c — famatinite

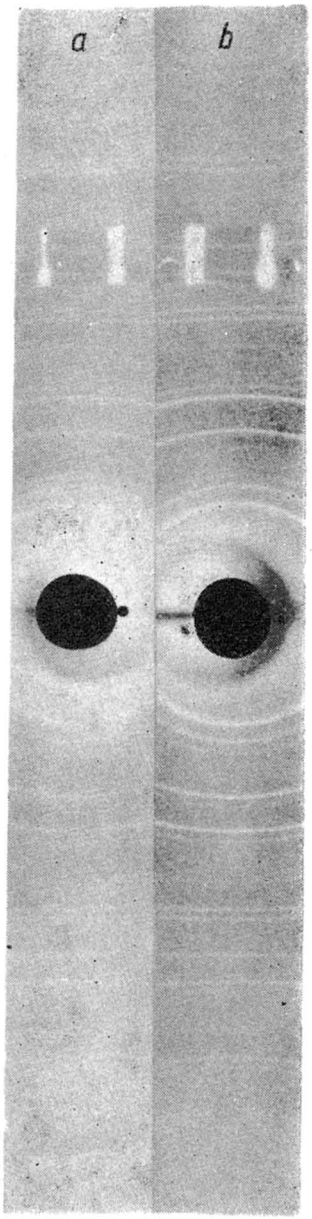

Fig. 1

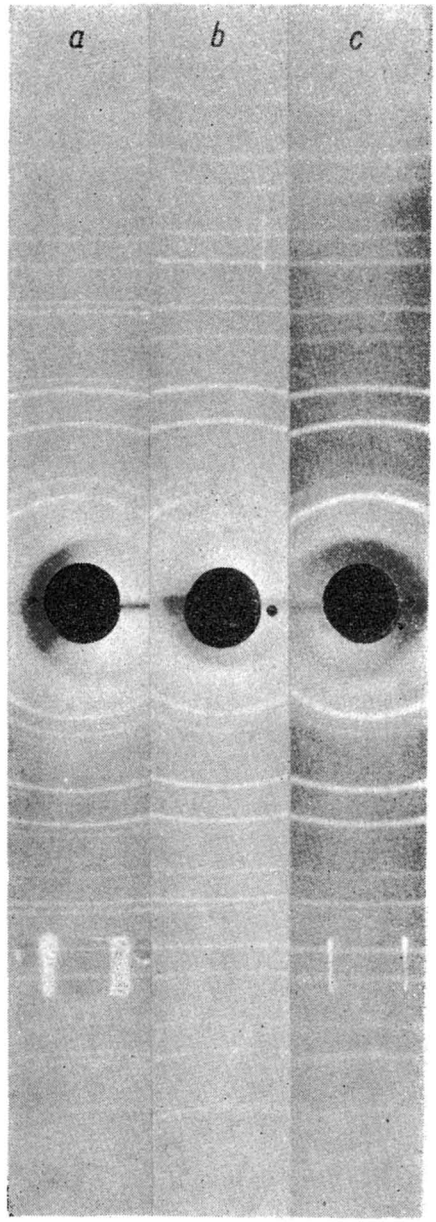

Fig. 2

Zofia SKRZAT — Syntetyczny krzemian Pb i Sn z wykopalisk archeologicznych