

Lucyna Samek, Maciej Karwowski,
Sylwester Czopek, Jerzy Ostachowicz,
Zdzisław Stęgowski

Analysis of Glass Beads from the Graves of the Tarnobrzeg Lusatian Culture in Jasionka and Grodzisko Dolne Employing the X-ray Fluorescence Method

Preface

Nowadays, close cooperation between the arts and humanities researchers and scientists working in the field of natural and technical sciences, is a necessity. In order to analyze archaeological material thoroughly, the results of examinations in the field of given domains have to be compared and correlated. It becomes especially important together with continuous improvement and growing popularity of the non-destructive analytical methods, and consequently, their lower costs.

The information regarding the basic chemical composition of archaeological findings made of such materials as metals, clay and glass should be included in the general characteristic of such artifacts. At present, there is a wide spectrum of physical and chemical methods, which allow determining the chemical composition of the material from which the relics had been made. Due to the character of the materials to be analyzed, it seems to be necessary to employ only those methods of analysis, which do not require taking samples and mechanical preparation of materials.

At present, in case of researches on glass, analyses of its chemical composition constitute almost a separate field of study. Different analytical methods, as well as various methods of interpretation of the obtained results, are used. On the one hand, it has created a situation that it is often not easy to compare results of different studies. On the other hand, research methods are being improved, and researchers are looking for new interpretative solutions. The discussion concerning archaeological and technical questions regarding ancient glass is, according to J. Henderson (1989, 30–31), focused on three main research aims. The first is identification of the materials used to melt glass and determination of their origin employing chemical analyses. The second aim is to reconstruct the methods of modification of the glass coloration by changing the conditions in the furnace and the time of melting. The

third aim is to determine the chemical characteristic of the glass artifacts and to find references to places where they were produced. This research direction is based on the assumption that since ancient glass-makers used specific sets of raw materials, the chemical composition of the given glass relic may contain not only information about the time, but also about a place of its production.

Since the 60's of the 20th century, different methods have been employed in research on archaeological glass. Within several last decades these methods have become more efficient, accurate and faster (see: Tite 1972, 257–305; Henderson 1989, 31–33; Newton, Davidson 1989, 192–196). At the moment, one of the most popular methods is the X-ray fluorescence method (XFR). This method is widely used in archaeometry, including the analysis of archaeological glass (i. a. Wobrauschek *et al.* 2000; Karwowski 2004, 94–95, also the further reading). Its main advantages are: non-destructive character, short time of measurement and possibility to determine a concentration of main and trace elements. The method used here does not require taking samples from the artifacts; however, it only allows analyzing the surface or the subsurface area of the analyzed material. A surface of archaeological glass is usually covered with a thin layer of corrosion products, thus results of some elements measurements may be encumbered with significant errors in case the surface has not been previously mechanically prepared in a proper way (see: Cox, Pollard 1977). It refers above all to the elements with the atomic numbers lower than 22, as in their case a measurement takes place directly in the subsurface layer. The question whether to examine the surface itself or subsurface area is not so important in case of measurement of concentration of heavy metals with the atomic number 22 or greater. In that event, the analysis is carried out in a layer of the glass beneath corrosive layers. Therefore, the X-ray fluorescence method can be considered as non-destructive for very limited number of elements only. However, most of elements playing a critical role in changing glass properties, such as the color, its intensity and hue, as well as discoloration and opacity, belong to that group. Differences in variations and proportions of the concentrations of some of these elements in the glass may show connections with the chronology of analyzed relics.

The direct impact on the type and character of glass have mainly glass-making substances being the part of it, as well as elements changing melting point, colorants, decolorizing substances, opacifying and clarifying agents, together with the undesired contaminants of the mass. The specific color and transparency of the glass are result from the presence of metal ions, which appear in the glass usually as oxides.

Ions of specific elements may cause various colorations or decoloration and have opacifying effect, depending on melting conditions (Nowotny 1969; Bamford 1977, 35–112; Karwowski 2004, 94–98). Such mechanisms were utilized by ancient glassmakers, who acquired the skills of employing methods of coloration, decoloration and opacifying, which consisted in adding appropriate raw materials to the set, and also in regulation of the conditions in a furnace (see: Henderson 1985, 278–286; Frána *et al.* 1987, 73–86; Gebhard 1989, 148–167). Characteristic property of glass colorants is producing the color that is practically imperishable. In this regard, they differ from the other pigments, such as textile dyes or paint pigments which cause perishable coloration and change in the sun or are affected by weather conditions.

In this paper, we present the results of the analysis of the chemical composition of the glass of beads from two Tarnobrzeg Lusatian culture cemeteries – Jasionka, site 1, and Grodzisko Dolne, site 2. We also carried out statistical analysis of data clustering of the results produced by this analysis. Additionally, surfaces of all artifacts were studied microscopically.

Description of the artifacts chosen for examination

Five pieces of glass beads were chosen for examination (Fig. 1). Typologically, all artifacts are variants belonging to Type 305 according to the classification of N. Venclová (1990, 59). Thus, they are small, bi-



Fig. 1. Glass beads from grave 8 in Jasionka (1–3) and from grave 130 in Grodzisko Dolne (4–5) (foto: Fotolabor IUFG, Wien).

Ryc. 1. Szklane paciorki z grobu 8 w Jasionce (1–3) oraz grobu 130 w Grodzisku Dolnym (4–5) (foto: Fotolabor IUFG, Wien).

cones beads made of good translucent glass with few visible gas bubbles and different shades of color. The examined artifacts have no traces of fire; on the original surfaces the thin layer of patina is seen macroscopically. The fresh breaks seem to be shining and clean.

No 1: Jasionka, site 1, grave 8 – a piece of a bead (approx. a half of a bead with a part of a hole is preserved) made of light green glass (Pantone 365C). Diameter: 7 mm, height: 6 mm; hole diameter: 1.5 mm (Fig. 1:1). The measurements were taken in three places: two on the fresh break by the hole (**1a, 1b**) and one on the original surface of a bead (**1c**).

No 2: Jasionka, site 1, grave 8 – a piece of a bead (approx. $\frac{1}{4}$ with a part of a hole preserved) made of light green glass (Pantone 365C). Diameter: approx. 7 mm, height: approx. 6 mm; hole diameter: approx. 1.5 mm (Fig. 1:2). It may be a piece of the same bead as in case of No 1 bead. The measurements were taken in three places: two on the fresh break by the hole (**2a, 2b**) and one on the fresh break on the surface of the bead (**2c**).

No 3: Jasionka, site 1, grave 8 – a piece of a bead (approx. a half of a bead with a part of a hole preserved) made of light yellow-green glass (Pantone 458C). Diameter: 9 mm, height: 8 mm; hole diameter: 1.5 mm (Fig. 1:3). The measurements were taken in three places: two on the fresh break by the hole (**3a, 3b**) and one on the original surface of the bead (**3c**).

No 4: Grodzisko Dolne, site 2, grave 130 – a piece of a bead (approx. a half of a bead with a part of a hole preserved) made of light yellow-green glass (Pantone 459C). Diameter: 9 mm, height: 8 mm; hole diameter: 1.5 mm (Fig. 1:4). The measurements were taken in four places: two on the fresh break by the hole (**4a, 4b**) and two on the original surface of the bead (**4c, 4d**).

No 5: Grodzisko Dolne, site 2, grave 130 – a piece of a bead (only a small, non-characteristic part preserved) made of light yellow-green glass (Pantone 459C). Original dimensions are difficult to determine (Fig. 1:5). It may be a piece of the same bead as in case of No 4 bead. The measurements were taken in two places on the fresh break (**5a, 5b**).

The cemetery in Jasionka (Rzeszów district), from which three examined pieces of glass beads come from – was discovered in 1965. In 1966, in the course of excavations 17 urn graves and six settlement pits were discovered (Moskwa 1973). In the urn grave No 8 two bi-cones glass beads made of yellow-green and green glass were found. Moreover, the grave inventory included also an egg-shaped pot – a cinerary urn, a bronze pin with the a head hammered and modeled like an eye, together with five ceramic beads (Moskwa 1973, 67–68, Table II). This

complex, as well as the remaining material, can be referred to the Hallstatt period.

The second site, in which the analyzed beads were found, is the cemetery in Grodzisko Dolne, which has been known from the 19th century. The archaeological surveys were conducted here in 1960 (Moskwa 1976, 198). 179 graves were discovered, all dated to the early Iron Age (Moskwa 1962). The glass beads were found in two of them – No 91 and No 130. In the first, a pieces of a cinerary urn, ceramic beads (18), threaded originally on the bronze bend as well as a glass bead made of yellow-green glass, with oval cross-section were unearthed. The source publication informs additionally about „pieces of a few broken glass beads”. In grave No 130 there were: pieces of a cinerary urn and two bi-conical glass beads (Moskwa 1962, 314, 316, Tables LXIV–LXV). Both graves have chronology consistent with dating of the whole burial ground, which is to the Hallstatt period.

Glass beads do not belong to findings frequently discovered in the materials of the Tarnobrzeg Lusatian culture. Until now, they have not been discussed extensively in the professional literature. Kazimierz Moskwa in his monograph (1976) mentioned only sites in Gorzyce, Jasionka, Grodzisko Dolne and Trzęsówka, from which the artifacts that are interesting for us come from. Moskwa stated only that such findings appeared in the complexes of the Lusatian culture from the third period of the Bronze Age, with the highest intensification in the early Iron Age. Moskwa also suggested that some of them may even be dated to the La Tène period (Moskwa 1976, 37). Today, the list can be supplemented with the other discoveries including the most recent, and older, surveys: in Kosina (Miśkiewicz, Węgrzynowicz 1974), Krzemienica (Szarek-Waszkowska 1975), Kłyżów¹, Ulanów (Poradyło 1995), Wierzawice², Lipnik (Blajer 2001). The growing number of glass beads together with its varieties and different contexts allow formulating a very interesting, multi-aspect research problem. It should be based on the classical source archaeological analyses, as well as on the results of archaeometric examinations. The materials of the Tarnobrzeg Lusatian culture considerably differ from the state of the art researches of the other Lusatian provinces in this regard (Malinowski 1991).

Bi-cones beads made of translucent, colorless or very lightly colored glass, which N. Venclová (1990, 59) classified as her type 305, which in the opinion of the author seem to be typical for the early La Tène pe-

¹ Materials from E. Szarek-Waszkowska research; unpublished, stored in the District Museum in Rzeszów.

² Materials from K. Ormian research; unpublished; stored in the Institute of Archaeology of the Rzeszów University in Rzeszów.

riod. However, they were rarity in Central Europe in the Hallstatt period. The closest analogy to the findings from the „Tarnobrzeg” territories discussed in this article seems to be the beads from the late Hallstatt period settlement in Rad near Trebišovo in Eastern Slovakia (Miroššayová 1993, Fig. 1:1-3). Most often such beads are found on the northern coast of the Black Sea, where they were made probably as early as in the 6th century B.C. (Venclová 1990, 59, also the further reading).

From the archaeological point of view, the main problems connected with the glass beads findings in the environment of the Tarnobrzeg Lusatian culture, which are still to be resolved (in the course of extensive archaeological source studies as well as of physical-chemical analyses) or at least to point out, are as follows:

1. Chronology of glass bead. Contrary to some previous opinions, it can be assumed that there are no complexes with the beads older than so-called the third, earliest phase of the Tarnobrzeg Lusatian culture, generally considered as corresponding to the Hallstatt period. Thus, it is quite homogenous, although not necessary uniform group of artifacts.

2. Typological, raw materials and technological diversity. The macroscopic observations suggest clearly that there are at least a few different groups (types) of beads – for example, beads made of green, yellow, blue, and even „black” glass, sometimes with incrustation in the other color and in the shape of two cones, flat or round.

3. Genesis (origin, inflow) of glass beads into the territory of South-Eastern Poland. It is connected with the general cultural processes observed in this part of Europe in the early Iron Age. The influence of the Hallstatt culture is not very strong. The relations with the East (southern East), which could be named „Scitisation” of the culture, were closer. It would be interesting to determine the origin of glass beads, which are certainly imports in this territory. Theoretically, there are four (not mutually excluding and taking place in different periods of time) ways of importation: from the Hallstatt culture, the Scythian, the early Celtic and from the other Lusatian groups, mainly western, in which glass beads are found more frequently.

4. The role of glass beads in the material and symbolical (as the element of grave goods) culture of the Tarnobrzeg Lusatian communities. The previous observations allow to believe that ceramic beads are present mainly in rich inventories – the grave No 58 in Trzęsówka with two pots, at least 11 bronze artifacts (including a nailed basket-shape earring) and a necklace made of 25 glass beads (Moskwa 1971, 21–23) can be regarded as the most richly equipped among the earliest group of materials of the whole Tarnobrzeg group. The ceramic beads (sub-

stitutes of the higher number of glass beads?) often accompany them. They do not belong to the frequently found elements of grave inventories, which may reflect the true preferences in endowing the dead (and even be an evidence of the sporadic use), or it may follow the destruction of most of them on the funeral pyre during body cremation, which is confirmed by some observations of the relics burnt or completely melted in the pyre fire.

Measurement method

Fifteen measurements in total, in which levels of 19 chemical elements were determined, were performed on five samples chosen for element composition analysis. The samples had not been prepared mechanically in any way before the measurements were taken. Two medieval beads from Zillingtal in Burgenland in Austria were the comparative samples earlier examined in order to check calibration of the equipment. Their chemical composition had been previously determined in the Atomic Institute of the Viennese Universities in Vienna (Karwowski 2004, No Y71 and No Y72)³.

The measurements were carried out at the Faculty of Physics and Applied Computer Science of the University of Science and Technology (AGH) in Krakow using the three-position X-ray fluorescence spectrometer and employing EDXRF method, based on energy dispersion. The system is equipped with the molybdenum diffraction lamp 3 kW. The measurements were taken using the beam of exciting radiation approx. 0.5 mm in diameter, originating from the steel collimator with the same external diameter, approx. 160 mm long. The geometry of measurements with the incidence angle of the exciting radiation beam X 45 in relation to a sample and with the incidence angle 45 in relation to the sample surface of the excited radiation was used. The molybdenum lamp was working with the 20kV voltage and 10 mA current. The spectra of the excited X radiation were collected by a Si(Li) detector with 175 eV and 5.9 keV resolution. The measurements were taken in the air atmosphere; that allowed only determining the concentrations of elements with the atomic number greater than 18. The time of measurement was 500s. The calibration measurements of single- and multi-element (Micromatter, USA) samples and the measurements of the examined samples were conducted in the identical geometrical conditions. After the spectra of the X radiation of the samples were measured, on the basis of such measurements so-called peak surfaces corresponding

³ The research conducted within the project „Celtic Glass Characterization” under the supervision of Prof. G. Trnka and Prof. P. Wobrauschek.

to the excited radiation typical for the elements of the analyzed samples were computed using the regression method. The professional software AXIL was used for this purpose. The measurements of samples allowed determining the experimental coefficient used for computing the composition of the examined samples employing the method of so-called fundamental coefficients for so-called “thick” samples with the help of the special QXAS software.

The statistical analysis of clusters method using MATLAB software was carried out in order to determine the level of similarity of the examined objects. This analysis allowed establishing the distance between the analyzed objects in measurable characteristic space determined by chosen elements content. The best separation was achieved using the Euclidean distance measure. The Euclid distance is a root extracted from the sum of squared results of subtraction of two vectors co-ordinates. In our case, the vectors co-ordinates were the content of the chosen elements in glass.

Measurements results and preliminary discussion

The results of glasses analyses (samples Y71 and Y72), for which the calibration of the device was checked, were compared with the results obtained in the Atomic Institute in Vienna, shown in Table 1. The content of almost all (except titanium) analyzed chemical elements practically entirely corresponded to the results obtained in Vienna, within the limits of measurement accuracy. The noticeable differences may be also a consequence of heterogeneity of analyzed glass. The contents of the chemical elements (with the atomic number greater than 18) playing the essential role in changing glass characteristics, such as color, its intensity and hue, as well as opacity and discoloration, were determined.

The results of the analyses of glass beads from Jasionka and Grodzisko Dolne are shown in Tables 2 and 3. Relative measurement uncertainty is between 1 to 8 per cent, depending on the content level and the atomic number of the analyzed element. On the basis of the obtained results it can be stated that color of the analyzed glass beads (light green and light yellow-green) was caused by iron ions detected in all samples amounting to 2000 to 5000 ppm⁴. As the manganese was found only at a trace level, the substance oxidizing iron compounds must be antimony; unfortunately, its level was not determined in the

⁴ One of the measurements on the original surface of the bead No 4 from Grodzisko Dolne (measurement 4d) differs from these values, which can be caused by heterogeneity of glass.

Table 1. The results of glass analysis samples Y71 and Y72 [$\mu\text{g/g}$].Tabela 1. Wyniki analizy szkła wzorców Y71 i Y72 [$\mu\text{g/g}$].

Element	Y71 Al-Vienna	Y71' AGH-Krakow	Y71'' AGH-Krakow	Y72 Al-Vienna	Y72' AGH-Krakow	Y72'' AGH-Krakow
S		2552	2814		<DL	<DL
Cl		7539	9822		8721	7378
K		4323	9457		7996	7485
Ca		20000	47800		47400	41200
Ti	54	424	813	81	685	605
Mn	3704	1180	3159	4351	2608	2318
Fe	3218	5824	6171	3144	4271	3650
Co	<DL	261	183	<DL	164	137
Ni	<DL	144	80	<DL	62	58
Cu	14259	6208	17500	228	309	272
Zn	540	320	695	25	48	37
Br	63	<DL	58	21	46	32
Rb	<DL	<DL	<DL	6	<DL	<DL
Sr	521	258	592	699	620	642
Zr	39	<DL	<DL	107	379	621
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	440	<DL	<DL	59	<DL	<DL
Sb	3051	<DL	<DL	2586	<DL	<DL
Ba	<DL	<DL	<DL		<DL	<DL
Pb	1816	871	2535	232	423	298
W		589	233		347	316

course of analyses. The antimony fluorescence lines overlap with the calcium lines; thus, high calcium content prevents determination of the antimony level in the glass when employing the presented method. Additionally, the relatively good transparency of the glass of all beads may indicate the fairly high content of antimony. It should be also emphasized that manganese, which shows oxidizing properties similar to antimony, was identified as the intentionally added element in archaeological glasses dated as late as to the end of the middle La Tène period and to the late La Tène period (Gebhard 1989, 1159–162; Karwowski 2004, 119–120).

The relatively high amount of titanium detected in the glass of all beads (most measurement results over 1000 ppm) should be interpreted as contamination, which got to the glass together with iron compounds.

Table 2. The results of the analyses of glass beads from Jasionka (1–3) and Grodzisko Dolne (4–5) [$\mu\text{g/g}$], part 1.Tabela 2. Wyniki analizy szkła paciorków z Jasionki (1–3) i Grodziska Dolnego (4–5) [$\mu\text{g/g}$], cz. 1.

Spectrum	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1a	<DL	8680	2695	57900	1448	43	3301	169	72	62	<DL
1b	<DL	7122	1774	43100	871	97	2230	133	67	43	11
1c	<DL	8364	5062	66600	1659	74	3912	193	78	99	49
2a	<DL	5223	1467	38400	895	23	2142	127	51	69	<DL
2b	<DL	8596	6248	61500	2025	123	5896	214	77	375	31
2c	<DL	15100	2772	90700	2004	50	4528	230	94	70	<DL
3a	<DL	7198	3057	49000	617	21	2422	128	56	105	15
3b	<DL	8128	4720	66200	1070	107	4371	185	87	327	37
3c	<DL	7110	4858	55700	907	73	3532	184	89	182	22
4a	<DL	3891	6649	39700	1399	152	3776	152	68	57	<DL
4b	<DL	7387	5104	55100	1026	103	3435	176	98	64	24
4c	<DL	6413	5503	50700	1133	75	4969	193	75	66	32
4d	<DL	5493	8217	61200	2100	612	15200	632	197	245	77
5a	<DL	4649	2147	31300	573	<DL	1835	113	39	64	<DL
5b	<DL	9764	2702	53600	1003	72	2765	154	74	82	18

Table 3. The results of the analyses of glass beads from Jasionka (1–3) and Grodzisko Dolne (4–5) [$\mu\text{g/g}$], part 2.Tabela 3. Wyniki analizy szkła paciorków z Jasionki (1–3) i Grodziska Dolnego (4–5) [$\mu\text{g/g}$], cz. 2.

Spectrum	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Cd	Sn	Sb	W	Ba	Pb	PF %
1a	41	<DL	426	94	2362	<DL	x	x	322	x	<DL	7,96
1b	32	<DL	346	50	2089	<DL	x	x	312	x	<DL	6,01
1c	39	<DL	442	101	2132	<DL	x	x	329	x	<DL	9,13
2a	50	<DL	311	94	1794	<DL	x	x	264	x	<DL	5,34
2b	38	<DL	426	65	2072	<DL	x	x	336	x	<DL	8,99
2c	58	<DL	507	126	2369	<DL	x	x	381	x	<DL	12,21
3a	53	<DL	481	91	649	<DL	x	x	280	x	<DL	6,59
3b	53	<DL	491	121	584	<DL	x	x	343	x	<DL	8,87
3c	43	<DL	415	78	732	<DL	x	x	378	x	<DL	7,52
4a	60	<DL	333	91	435	<DL	x	x	242	x	<DL	5,87
4b	74	<DL	376	79	513	<DL	x	x	377	x	<DL	7,58
4c	67	<DL	363	66	467	<DL	x	x	294	x	<DL	7,3
4d	251	<DL	1543	367	1823	<DL	x	x	1479	x	<DL	10,31
5a	34	<DL	248	69	828	<DL	x	x	228	x	<DL	4,44
5b	46	<DL	355	66	938	<DL	x	x	353	x	<DL	7,39

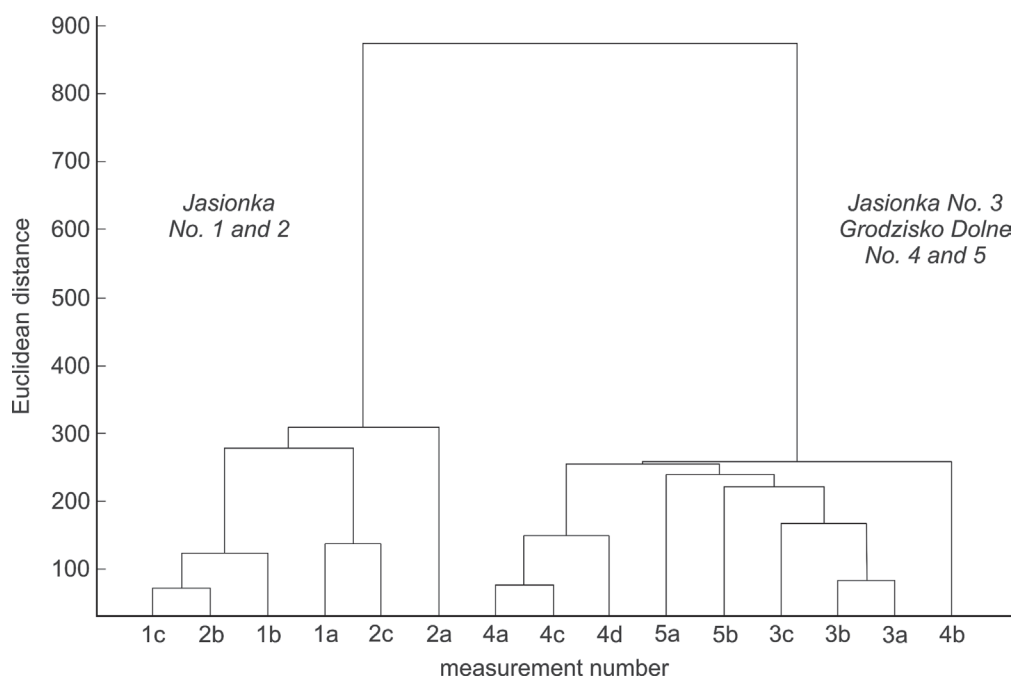


Fig. 2. The Results of statistical analysis of clusters for examined glass beads.
Ryc. 2. Wyniki statystycznej analizy skupień dla badanych szkieł.

A very high content of zirconium (average 2000 ppm) in the glass of the beads No 1 and No 2 from Jasionka (both fragments made of light green glass, possibly of the same bead) is very interesting. Zirconium, which probably did not affect directly glass properties, got to the set together with the calcareous materials. Such a high concentration may suggest the different – in comparison with the other examined artifacts – origin of raw materials from which the glass was made. These assumptions were also confirmed by statistical analysis of clusters which divided the examined samples into two groups: the first consists of the beads No 1 and No 2 from Jasionka, the second – the beads from Grodzisko Dolne and the bead from Jasionka (Fig. 2). The elevated level of zirconium content (usually below 1000 ppm) is observed in the earliest La Tène glasses, virtually only from phase LT C1 (or even C1a; Jokubonis *et al.* 2003, 631–632; Karwowski 2004, 116–118). It can be assumed that these oldest glasses were produced from raw materials from the other sources exploited in the developed middle La Tène period, when the La Tène culture glassmaking had already a mass character. Comparing the published results of relatively few analyses of the Hallstatt period glasses from Poland it can be noticed that quite frequently the content of

zirconium in the glasses from Jasionka is the same or even lower than in Hallstatt glasses (Frána, Maštalka 1990, 45). The small number of available analyses results makes drawing far-reaching conclusions considerably difficult; however, it is possible to assume that the Hallstatt beads and early La Tène beads, as well as the oldest “Celtic” (i.e. from LT C1a) were produced from glass made from raw materials of the same origin. Changes in organization of raw or semi-raw materials inflow directions could take place only together with “industrialization” of the La Tène glass making. In case of the middle La Tène period artifacts, this thesis is also supported by optical properties of the glasses.

Microscopic observations

In addition to the chemical composition analysis, the series of microscopic observations of the surface of all five glasses were carried out⁵. Macrometrically, the surfaces of archaeological glasses, including the ones from the Hallstatt period, often make an impression of being well preserved. Only a small inclusions or breaks are clearly visible. Looking at these relics through a microscope reveals that although the glass is perceived as clear and shining, its surface is covered with at least a thin layer of corrosion products (Fig. 3 and 4).

Since archaeological glasses were deposited for many centuries in very different environments and were exposed to changing factors, the state of preservation of their surface is frequently very poor. Undoubtedly, the most important factor causing corrosion is water. The main component of glass – silica – is not water-soluble. However, the alkalic compounds of sodium and potassium, as well as – to much lesser extent – calcium and magnesium compounds, dissolve very easily. Oxides of these metals are added to silica in order to facilitate melting. Except for lowering the melting point, these substances act as modifiers; it means that they give the glass certain characteristics, such as hardness, mass plasticity and chemical resistance. When a surface of glass is in contact with water, metallic compounds are hydrolyzed, and consequently, their hydroxides are created. They react with silica, which changes into the gel of silicic acid, forming on the glass surface a kind of a thin layer. Such a layer may, for some period of time, act as a sort of protection from the further water influence. In unfavorable conditions (high humidity) the process of destruction can continue. It may lead to

⁵ These observations were carried out in the Archaeometallurgical Laboratory VIAS in Vienna. We would like to express our deepest gratitude to M. Mehofer, the director of the Laboratory, for enabling us to make the research.

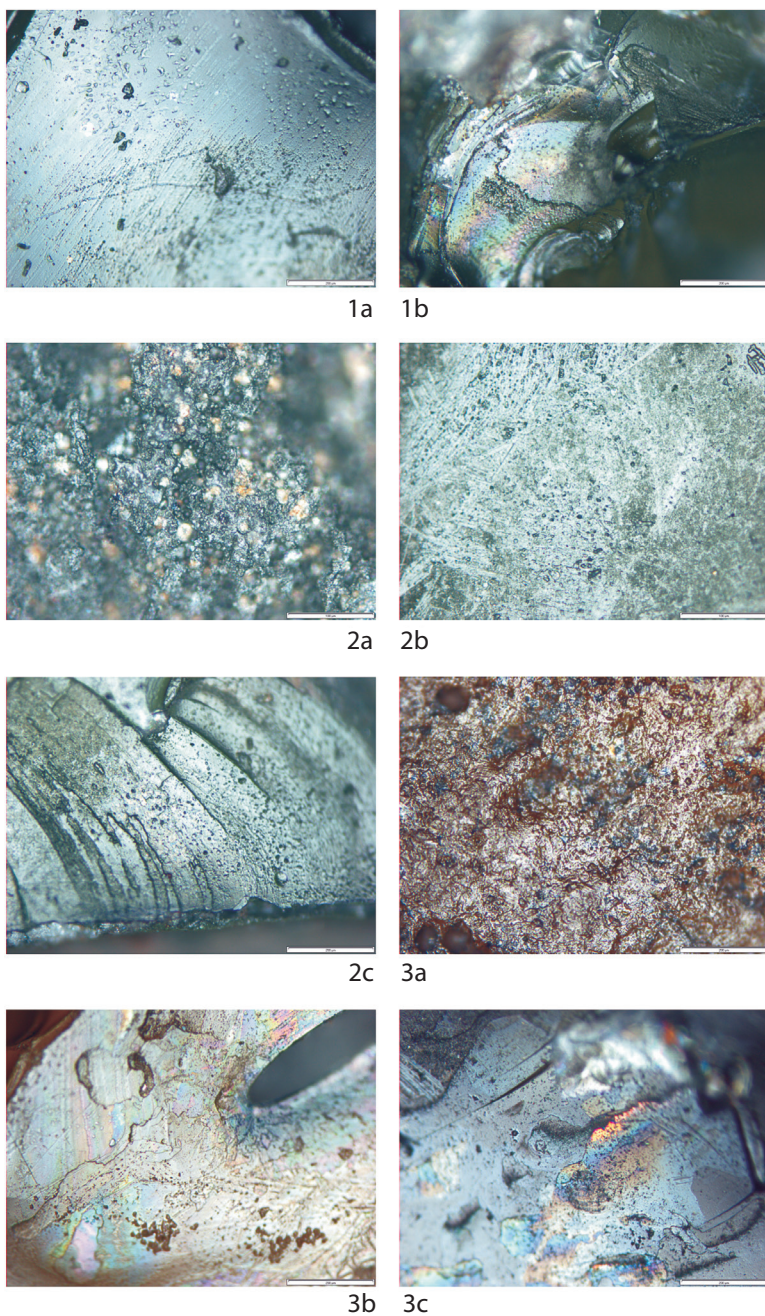


Fig. 3. Surface of examined glass beads from Jasionka (foto: M. Karwowski).
Ryc. 3. Powierzchnia badanych szkieł z Jasionki. Numery fotografii odpowia-
dają numerom zabytków (foto: M. Karwowski).

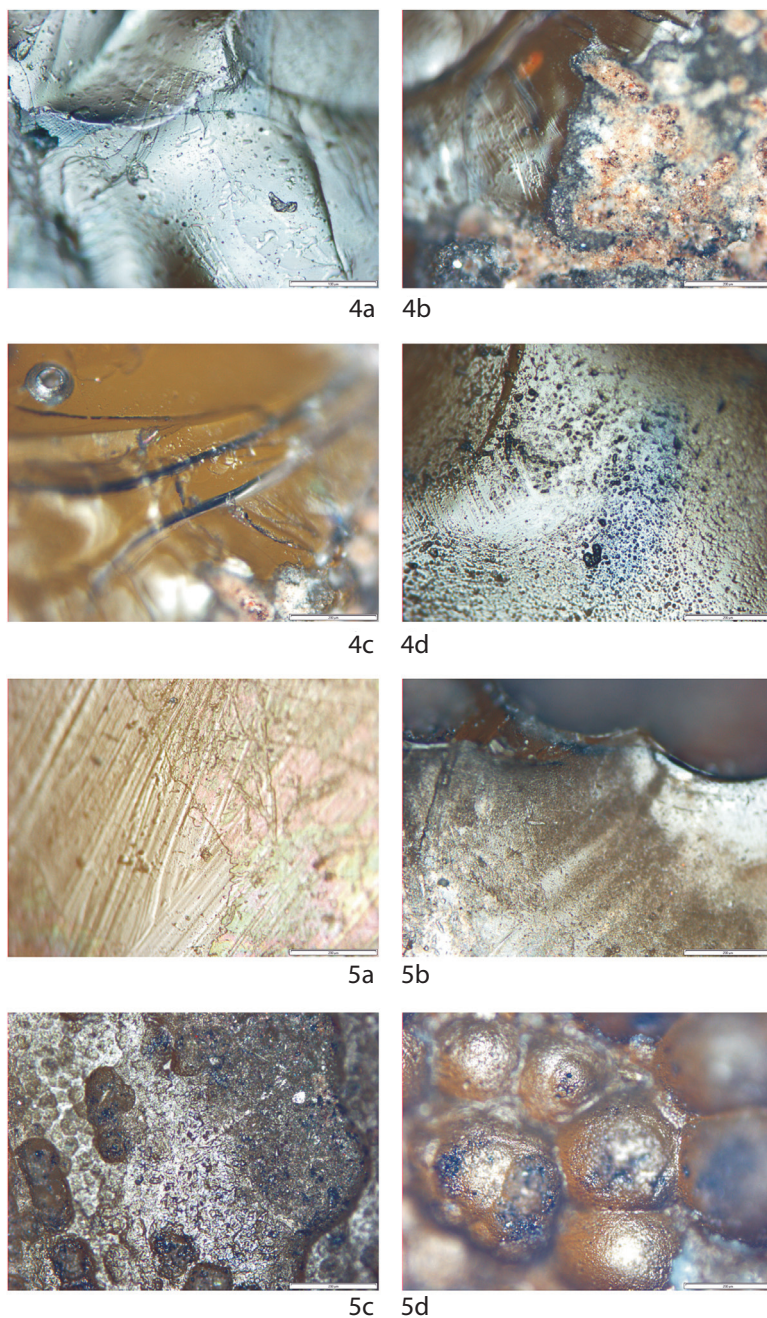


Fig. 4. Surface of examined glass beads from Grodzisko Dolne
(foto: M. Karwowski).

Ryc. 4. Powierzchnia badanych szkieł z Grodziska Dolnego. Numery fotografii odpowiadają numerom zabytków (foto: M. Karwowski).

the first very visible corrosion phenomenon called irization (Soldenhoff 1991, 98–99). The surface of glass covered with the irization layers glitters in many colors (Fig. 3: 3b, 3c; Fig. 4: 5a). Such layers often break, peel and fall off revealing deeper, undamaged layers of glass (Fig. 3: 1a, 1b, 2c; Fig. 4: 4a, 4b, 4c, 5b).

In the structure of corrosive layers high amounts of sodium, potassium, calcium and magnesium carbonates and sulphates may accumulate. It leads to gradual matting of glass surface, and with time, to formation of visibly darkening layers (Fig. 3: 2a, 3a). Even though a surface stays smooth and shining, it has the distinctive bubble structure seen through a microscope (Fig. 4: 4d, 5c, 5d). As the destruction processes continue, the glass loses transparency, and corrosion penetrates deeper and deeper.

The corrosive processes do not take place evenly on the whole surface and can differ essentially from each other. B. Soldenhoff (1991, 101–121) distinguished 14 types of destruction noticed on the surface of archaeological glasses. In different places, the destruction can spread significantly deeper and make distinct clusters. Different types of destruction can superimpose; the secondary corrosive layer can be created. It is caused both by the uneven structure of glass, being the consequence of incomplete melting of glass mass, and by external conditions in which the corrosion took place.

Conclusions

The aim of this paper was to give emphasis to the need for cooperation between archaeologists and natural scientists exemplified by the analysis of glass beads from the Tarnobrzeg Lusatian culture graves. The question of the specificity of the archaeological material, which usually cannot be subjected to any potentially destructive mechanical preparation, is one of the most important aspects of such cooperation. This restriction leads to the situation that the number of analytical methods, which could possibly be employed, is significantly limited. One of the most popular – and commonly regarded as non-destructive – methods is the X-ray fluorescence method presented in this paper. Taking into account the corrosive processes, which always take place on the surface of archaeological glasses, this method, as non-destructive, turns out to be useful to the limited extent – only in determination of heavy metals content. It appears that at the current stage of research on the chemical composition of archaeological glasses, some data regarding the origin or chronology of the analysed glasses can be obtained by observing the level of content of such elements. The observations

reveal that possibly far-reaching conclusions can be drawn only when someone has at his disposal extensive databases, and they are very difficult to obtain in case of archaeology.

Acknowledgments: The presented work is partially supported by Polish Ministry of Science and Higher Education.

Lucyna Samek

Jerzy Ostachowicz

Zdzisław Stęgowski

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Maciej Karwowski

Sylwester Czopek

Instytut Archeologii
Uniwersytet Rzeszowski

Bibliography

Bamford C. R.

1977 Colour generation and control in glass, *Glass Science and Technology* 2, Amsterdam–Oxford–New York.

Blajer W.

2001 Cmentarzysko w Lipniku, pow. przeworski, po trzech sezonach badań, *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* 22, 279–290.

Cox G. A., Pollard A. M.

1977 X-ray fluorescence analysis of ancient glass: the importance of sample preparation, *Archaeometry* 19 (1), 45–54.

Frána J., Maštálka A.

1989 The neutron activation analysis, [in:] T. Malinowski (ed.), Research on glass of the Lusatian and Pomerania cultures in Poland, *Archaeologia Interregionalis* 12, 37–85, Słupsk.

Frána J., Maštálka A., Venclová N.

1987 Neutron activation analysis of some ancient glasses from Bohemia, *Archaeometry* 29 (1), 69–89.

Gebhard R.

1989 Der Glasschmuck aus dem Oppidum von Manching, *Die Ausgrabungen in Manching* 11, Stuttgart.

Henderson J.

1985 The raw materials of early glass production, *Oxford Journal of Archaeology* 4 (3), 267–291.

1989 The scientific analysis of ancient glass and its archaeological interpretation, [in:] J. Henderson (ed.), *Scientific analysis in archaeology and its interpretation*, 30–62, Oxford.

Jokubonis Ch., Wobrauschek P., Zamini S.,

Karwowski M., Trnka G., Stadler

2003 Results of Quantitative Analysis of Celtic Glass Artefacts by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 627–633.

Karwowski M.

2004 Latènezeitlicher Glasringschmuck aus Ostösterreich, *Mitteilungen der Prähistorischen Kommission* 55, Wien.

Malinowski T.

1991 Badania przedmiotów szklanych kultury łużyckiej i kultury pomorskiej, *Acta Universitatis Nicolai Copernici – Archeologia* 18, 31–42.

Miśkiewicz J., Węgrzynowicz T.

1974 Cmentarzyska kultury łużyckiej z Kosina, pow. Kraśnik (stanowiska I, II, III), *Wiadomości Archeologiczne* 38, 131–204.

Mirošayová E.

1993 Sklenené koráliky z Radu, okr. Trebišov, *Východoslovenský pravek* 4, 93–94.

Moskwa K.

1962 Późnołużyckie cmentarzysko ciałopalne na stanowisku 2 w Grodzisku Dolnym, pow. Leżajsk, *Wiadomości Archeologiczne* 28, 308–329.

1971 Późnołużyckie cmentarzysko w Trzęsówce, pow. Kolbuszowa, *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* za rok 1967, 9–98.

1973 Osadnictwo kultury łużyckiej w Jasionce pow. Rzeszów, *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* za lata 1968–1969, 63–71.

1976 *Kultura łużycka w południowo-wschodniej Polsce*, Rzeszów.

Newton R., Davison S.

1989 *Conservation of Glass*, London–Boston–Singapore–Sydney–Toronto–Wellington.

Nowotny W.

1969 *Szkła barwne*, Warszawa.

Poradyło W.

1995 Materiały z dawnych badań na cmentarzyskach grupy tarnobrzezkiej przechowywane w muzeach w Przemyślu i Krakowie, *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* 16, 23–118.

Soldenhoff B.

1991 Próba określenia typów zniszczeń szkielek archeologicznych, *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Archeologia* 19 – *Archeologia Szkła* 5, 97–123.

Szarek-Waszkowska E.

1975 Cmentarzysko kultury łużyckiej w Krzemienicy pow. Mielec, *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* za lata 1970–1972, 3–51.

Tite M. S.

1972 Methods of Physical Examination in Archaeology, *Studies in Archaeological Science*, London–New York.

Venclová N.

1990 *Prehistoric glass in Bohemia*, Praha.

Wobrauschek P., Halmetschlager G., Zamini S.,

Jakubonis Ch., Trnka G. Karwowski M.

2000 Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Celtic Glasses, [in:]
E. Selin Lindgren (ed.), *Special Millenium Issue on Cultural Heritage*
X-Ray Spectrometry 29, 25–33.

L. Samek, M. Karwowski,
S. Czopek, J. Ostachowicz, Z. Stęgowski

Badania szkła paciorków z grobów tarnobrzeskiej kultury łużyckiej w Jasionce i Grodzisku Dolnym metodą fluorescencji rentgenowskiej

Wstęp

Ścisła współpraca badaczy reprezentujących nauki humanistyczne z przedstawicielami nauk przyrodniczych i technicznych jest obecnie już koniecznością.

W celu uzyskania kompletnej analizy materiału archeologicznego, wyniki studiów poszczególnych dyscyplin naukowych muszą być ze sobą porównywane i korelowane. Staje się to szczególnie istotne wraz z doskonaleniem i rozpowszechnianiem nieniszczących metod analitycznych.

Skład podstawowy zabytków i znalezisk archeologicznych wykonanych z takich materiałów jak metale, glina i szkło powinien być zawarty w głównej charakterystyce tych artefaktów. Istnieje obecnie duże spektrum metod fizykochemicznych, za pomocą których można określić skład chemiczny tworzywa, z jakiego wykonane zostały przedmioty zabytkowe. Z uwagi na charakter badanego materiału, istotnym ograniczeniem staje się konieczność stosowania metod analitycznych niewymagających pobierania jakichkolwiek próbek, a niejednokrotnie nawet niewymagających jakiegokolwiek mechanicznego przygotowania badanego materiału.

W przypadku badań nad szkłem analizy składu chemicznego stanowią obecnie właściwie odrębną gałąź studiów. W zastosowaniu są zarówno różne metody analityczne, jak i różne metody interpretacji otrzymywanych rezultatów. Z jednej strony powoduje to, że niejednokrotnie nie jest łatwo porównywać wyniki różnych badań, z drugiej jednak strony metody badawcze są udoskonalane, a badacze poszukują nowych rozwiązań interpretacyjnych. Dyskusja nad archeologicznymi i technicznymi kwestiami dotyczącymi szkła starożytnego według J. Hendersona (1989, 30–31) koncentruje się wokół trzech głównych kierunków badawczych. Pierwszym jest rozpoznanie surowców stosowanych do wytopu szkła oraz określenie ich pochodzenia poprzez analizy chemiczne. Drugim głównym kierunkiem jest rekonstrukcja metod,

jakimi zabarwienie szkła mogło być modyfikowane poprzez atmosferę panującą w piecu oraz czas wytopu. Trzecim kierunkiem jest chemiczna charakteryzacja szklanych wyrobów w odniesieniu do miejsc, w których zostały one wyprodukowane. Ten kierunek badań opiera się na założeniu, że stosowanie określonego zestawu surowców przez szklarzy starożytnych powoduje, że skład chemiczny danego zabytku szklanego może zawierać informację nie tylko o czasie, ale również i miejscu jego wyprodukowania.

Począwszy od lat 60. ubiegłego stulecia do studiów nad szkłem archeologicznym stosowane są różne metody badawcze. W ciągu tych kilku dziesięcioleci stały się one coraz bardziej skuteczne, dokładniejsze i szybsze (zob. Tite 1972, 257–305; Henderson 1989, 31–33; Newton, Davidson 1989, 192–196). Jedną z bardziej popularnych obecnie metod jest rentgenowska analiza fluorescencyjna (XRF). Jest to metoda powszechnie stosowana w archeometrii, w tym także w badaniach nad szkłem archeologicznym (min. Wobrauschek *et al.* 2000; Karwowski 2004, 94–95, tam dalsza literatura). Głównymi jej zaletami są nieniszczący charakter, krótki czas pomiaru oraz możliwość określania stężeń pierwiastków zarówno głównych, jak i śladowych. Pomimo że zastosowana metoda nie wymaga pobierania próbek, pozwala na analizę jedynie powierzchni lub obszaru przypowierzchniowego badanego materiału. W przypadku szkielek archeologicznych ich powierzchnia jest jednak zazwyczaj pokryta cienką warstwą korozji i bez odpowiedniego mechanicznego jej przygotowania rezultaty pomiarów dla niektórych pierwiastków obciążone mogą być nawet znacznym błędem (por. Cox, Pollard 1977). Dotyczy to przede wszystkim pierwiastków o liczbie atomowej mniejszej od 22, gdyż w ich przypadku pomiar ma miejsce bezpośrednio w warstwie przypowierzchniowej. Problem powierzchni nie odgrywa tak znaczącej roli dla pomiarów metali ciężkich o liczbie atomowej 22 i wyższej. W tym przypadku szkło badane jest głębiej niż grubość warstw korozyjnych. Metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej można więc określić jako nieniszczącą tylko dla bardzo ograniczonej liczby pierwiastków. Należy do nich jednak większość pierwiastków odgrywających kluczową rolę w zmienianiu właściwości szkła, takich jak zabarwienie oraz jego intensywność i odcień, odbarwianie i mącenie. Zmienność różnic i proporcji stężeń niektórych z tych pierwiastków w szkłe może wykazywać powiązania z chronologią badanych zabytków.

Na rodzaj i charakter szkła bezpośredni wpływ mają, wchodzące w jego skład, głównie substancje szkłodźworne, jak również pierwiastki powodujące zmianę temperatury topnienia, barwniki, odbarwiające, środki mące i klarujące oraz niepożądane zanieczyszczenia masy.

Określona barwa i przezroczystość szkła powstaje w wyniku obecności jonów metali dostających się do masy szklanej zazwyczaj w postaci tlenków. Jony poszczególnych pierwiastków, w zależności od warunków wytopu, powodować mogą różne zabarwienie lub działać odbarwiająco i mącąco (Nowotny 1969; Bamford 1977, 35–112; Karwowski 2004, 94–98). Mechanizmy te wykorzystywane były już przez szklarzy starożytnych, którzy opanowali metody barwienia, odbarwiania i mącenia, polegające nie tylko na wprowadzaniu odpowiednich surowców do zestawu, ale i na regulowaniu atmosfery pieca (por. Henderson 1985, 278–286; Frána *et al.* 1987, 73–86; Gebhard 1989, 148–167). Charakterystyczną cechą barwników szkła jest to, że nadają one zabarwienie praktycznie niezniszczalne. Różnią się tym one od innych barwników, np. barwników tkanin lub farb, które wywołują zabarwienie nietrwałe i zmieniające się pod działaniem promieni słonecznych lub warunków atmosferycznych.

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki analizy składu pierwiastkowego szkieł paciorków z dwóch cmentarzysk tarnobrzeskiej kultury łużyckiej – Jasionki, stan. 1 i Grodziska Dolnego, stan. 2. Wykonana została również statystyczna analiza skupień otrzymanych wyników. Powierzchnie wszystkich zabytków zostały ponadto przebadane mikroskopowo.

Charakterystyka zabytków wybranych do badań

Do badań wybrano pięć fragmentów paciorków szklanych (ryc. 1). Wszystkie zabytki typologicznie stanowią warianty typu 305 wg podziału N. Venclovej (1990, 59). Są to więc niewielkie, dwustożkowate paciorki wykonane z dobrze przejrzystego szkła o widocznych nielicznych pęcherzach gazowych i o różnych odcieniach zabarwienia. Badane zabytki nie noszą śladów ognia, na oryginalnych powierzchniach widoczna jest makroskopowo warstewka patyny. Świeże przełamy sprawiają natomiast wrażenie błyszczących i czystych.

Nr 1: Jasionka, stan. 1, grób 8 – fragment paciorka (zachowana około połowa z częścią otworu) ze szkła o zabarwieniu jasnozielonym (Pantone 365C). Średnica paciorka: 7 mm, wysokość: 6 mm, średnica otworu: 1,5 mm (ryc. 1:1). Wykonano pomiary w trzech punktach: dwa na świeżym przełamie przy otworze (**1a**, **1b**) oraz jeden na oryginalnej powierzchni paciorka (**1c**).

Nr 2: Jasionka, stan. 1, grób 8 – fragment paciorka (zachowana około 1/4 z częścią otworu) ze szkła o zabarwieniu jasnozielonym (Pantone 365C). Średnica paciorka: ok. 7 mm, wysokość: ok. 6 mm, średnica otworu: ok. 1,5 mm (ryc. 1:2). Być może jest to fragment tego samego

paciorka co nr 1. Wykonano pomiary w trzech punktach: dwa na świeżym przełamie przy otworze (**2a, 2b**) oraz jeden na świeżym przełamie na powierzchni paciorka (**2c**).

Nr 3: Jasionka, stan. 1, grób 8 – fragment paciorka (zachowana około połowa z częścią otworu) ze szkła o zabarwieniu jasnożółto-zielonym (Pantone 458C). Średnica paciorka: 9 mm, wysokość: 8 mm, średnica otworu: 1,5 mm (ryc. 1:3). Wykonano pomiary w trzech punktach: dwa na świeżym przełamie przy otworze (**3a, 3b**) oraz jeden na oryginalnej powierzchni paciorka (**3c**).

Nr 4: Grodzisko Dolne, stan. 2, grób 130 – fragment paciorka (zachowana około połowa z częścią otworu) ze szkła o zabarwieniu jasnożółto-zielonym (Pantone 459C). Średnica paciorka: 9 mm, wysokość: 8 mm, średnica otworu: 1,5 mm (ryc. 1:4). Wykonano pomiary w czterech punktach: dwa na świeżym przełamie przy otworze (**4a, 4b**) oraz dwa na oryginalnej powierzchni paciorka (**4c, 4d**).

Nr 5: Grodzisko Dolne, stan. 2, grób 130 – fragment paciorka (zachowana niewielka, nie charakterystyczna część) ze szkła o zabarwieniu jasnożółto-zielonym (Pantone 459C). Oryginalne wymiary zabytku trudne do określenia (ryc. 1:5). Być może jest to fragment tego samego paciorka co nr 4. Wykonano pomiary w dwóch punktach, oba na świeżym przełamie (**5a, 5b**).

Cmentarzysko w Jasionce, pow. Rzeszów – skąd pochodzą trzy podane analizom fragmenty paciorków szklanych – zostało odkryte w 1965 roku, a w 1966 przeprowadzono badania wykopaliskowe, które przyniosły odkrycie 17 grobów popielnicowych oraz 6 jam osadowych (Moskwa 1973). W grobie popielnicowym nr 8 znaleziono 2 paciorki szklane z żółto-zielonego i zielonego szkła, kształtu dwustożkowatego. Ponadto w wyposażeniu grobu wystąpiły także: garnek jajowaty – popielnica, szpila brązowa z główką sklepaną i zwiniętą w uszko oraz 5 paciorków ceramicznych (Moskwa 1973, 67–68, tabl. II). Zespół ten, tak jak i pozostałą część materiałów można odnosić do okresu halsztackiego.

Drugie ze stanowisk – na którym odkryte zostały omawiane paciorki – cmentarzysko w Grodzisku Dolnym znane było już od XIX wieku, a badania wykopaliskowe przeprowadzono w 1960 roku (Moskwa 1976, 198). Odkryto wówczas 179 grobów w całości datowanych na wczesną epokę żelaza (Moskwa 1962). Paciorki szklane stwierdzono w dwóch z nich – nr 91 i 130. W pierwszym znaleziono fragmenty popielnicy, paciorki ceramiczne (18), nanizane pierwotnie na skręt brązowy oraz paciorek szklany ze szkła żółto-zielonego, owalny w przekroju. Publikacja źródłowa podaje ponadto informacje o „ułamkach z kilku potłuczonych paciorków szklanych”. Natomiast w grobie 130 wystąpiły: fragmenty popielnicy, paciorki ceramiczne i dwa paciorki szklane, kształtu

zbliżonego do dwustożkowatego (Moskwa 1962, 314, 316, tabl. LXIV–LXV). Obydwa groby mają chronologię zgodną z datowaniem całego cmentarzyska, tj. w ramach okresu halsztackiego.

Paciorki szklane nie należą do znalezisk często spotykanych w materiałach tarnobrzесkiej kultury łużyckiej. Nie poświęcano im również wiele miejsca w dotychczasowej literaturze. Kazimierz Moskwa w swej monografii z 1976 roku wymienił jedynie stanowiska w Gorzycach, Jasionce, Grodzisku Dolnym i Trzęsówce, z których pochodzą interesujące nas zabytki oraz ograniczył się do stwierdzenia o występowaniu takich znalezisk w zespołach kultury łużyckiej już od III okresu epoki brązu, z największym nasileniem we wczesnej epoce żelaza. Sugerował również, iż część z nich może pochodzić nawet z okresu lateńskiego (Moskwa 1976, 37). Listę tę można uzupełnić dziś o inne odkrycia (w tym starsze) i nowsze badania: w Kosinie (Miśkiewicz, Węgrzynowicz 1974), Krzemienicy (Szarek-Waszkowska 1975), Kłyżowie¹, Ulanowie (Poradyło 1995), Wierzawicach², Lipniku (Blajer 2001). Wzrastająca liczba znanych paciorków szklanych w połączeniu z ich różnorodnością oraz różnymi kontekstami pozwala na sformułowanie bardzo interesującego, wieloaspektowego problemu badawczego. Jego podstawą powinny być zarówno klasyczne źródłowe analizy archeologiczne, jak i wyniki badań archeometrycznych. Materiały tarnobrzесkiej kultury łużyckiej dosyć wyraźnie odbiegają tutaj od stanu badań innych prowincji łużyckich w tym zakresie (Malinowski 1991).

Dwustożkowate paciorki wykonane z przejrzystego, bezbarwnego lub jedynie nieznacznie zabarwionego szkła, które N. Venclová (1990, 59) zaliczyła do swojego typu 305, w opinii autorki wydają się być charakterystyczne dla wczesnego okresu lateńskiego.

W okresie halsztackim natomiast w Europie Środkowej występują bardzo rzadko. Najbliższą analogię do omawianych tu znalezisk z terenów „tarnobrzесkich” wydają się stanowić paciorki z późnohalsztackiej osady w Rad koło Trebišova we wschodniej Słowacji (Miroššayová 1993, ryc. 1:1-3). Znacznie częściej natomiast znaleziska takich paciorków spotykane są w rejonie północnych wybrzeży Morza Czarnego, gdzie prawdopodobnie, być może nawet już w VI w. przed Chr. były wytwarzane (Venclová 1990, 59, tam też dalsza literatura).

Z punktu widzenia archeologii, głównymi problemami związanymi ze znaleziskami szklanych paciorków w środowisku tarnobrzесkiej kultury łużyckiej, jakie należałoby rozwiązać (w toku zarówno wyczerpu-

¹ Materiały z badań E. Szarek-Waszkowskiej, niepublikowane, przechowywane w zbiorach Muzeum Okręgowego w Rzeszowie.

² Materiały z badań K. Ormiana, niepublikowane, przechowywane w Instytucie Archeologii Uniwersytetu Rzeszowskiego w Rzeszowie.

jących archeologicznych studiów źródłowych, jak też analiz fizykochemicznych) lub choćby zasygnalizować są:

1. Chronologia paciorków szklanych. Wbrew niektórym wcześniejszym sądom można uznać, że brak jest do tej pory zespołów z paciorkami wcześniejszych niż tzw. III, najmłodsza, faza tarnobrzeskiej kultury łużyckiej, dosyć zgodnie odnoszona do okresu halsztackiego. Jest to zatem dosyć zwarta, choć zapewne niekoniecznie zupełnie jednolita grupa zabytków.

2. Zróżnicowanie typologiczne, surowcowe i technologiczne. Obserwacje makroskopowe wyraźnie sugerują istnienie co najmniej kilku odrębnych grup (typów) – np. paciorki z zielonego, żółtego, niebieskiego, a nawet „czarnego” szkła, czasami z inkrustacją innej barwy oraz kształtu dwustożkowatego lub płaskiego i kulistego.

3. Geneza (pochodzenie, napływ) paciorków szklanych na teren południowo-wschodniej Polski. Wiąże się to z ogólnymi procesami kulturowymi, jakie obserwujemy w tej części Europy we wczesnej epoce żelaza. Słabo zaznaczają się tutaj wpływy kultury halsztackiej. Silniejsze są natomiast związki ze wschodem (południowym wschodem), które można by określić mianem scytyzacji kultury. Interesujące byłoby zatem określenie pochodzenia paciorków szklanych, które są tutaj na pewno importami. Teoretycznie możliwe są cztery (niewykluczające się i występujące w różnym czasie) drogi: halsztacka, scytyjska, wczesnoceltycka oraz z innych ugrupowań łużyckich, głównie „zachodnich”, w których paciorki ze szkła są spotykane o wiele częściej.

4. Rola paciorków szklanych w kulturze materialnej i symbolicznej (jako elementu wyposażenia grobów) społeczeństw tarnobrzeskiej kultury łużyckiej. Dotychczasowe obserwacje pozwalają sądzić, że paciorki ceramiczne występują z reguły w bogatych inwentarzach – grób 58 w Trzęsówce, z dwoma naczyniami, co najmniej 11 zabytkami brązowymi (w tym zausznicą gwoździowaną) i kolia złożoną z 25 paciorków szklanych (Moskwa 1971, 21–23) można uznać za najbardziej bogato wyposażony wśród najmłodszej grupy materiałów całej grupy tarnobrzeskiej. Bardzo często towarzyszą im paciorki ceramiczne (substytut większej ilości paciorków szklanych?). Nie należą one do częstych elementów inwentarzy grobowych, co może odzwierciedlać rzeczywiste preferencje w obdarowywaniu zmarłego (a nawet świadczyć o sporadycznym użytkowaniu) albo wynika ze zniszczenia większości z nich na stosie w czasie kremacji ciała, co potwierdzają niektóre obserwacje przepalonych lub całkowicie stopionych w ogniu stosu zabytków.

Zastosowana metoda pomiarowa

Na wybranych do badań składów pierwiastkowego pięciu próbkach (paciorkach) dokonano w sumie 15 pomiarów, w każdym oznaczono 19 pierwiastków. Próbkę przed pomiarem nie były w żaden sposób mechanicznie przygotowywane. Jako próbki mierzone w celu sprawdzenia kalibracji urządzenia wykorzystano dwa średniowieczne paciorki z Zillingtal w Burgenlandzie w Austrii, których skład został wcześniej określony w Instytucie Atomowym Wiedeńskich Uniwersytetów w Wiedniu (Karwowski 2004, nr Y71 i Y72)³.

Pomiary wykonano na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na trójstanowiskowym spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej z zastosowaniem metody EDXRF – to jest z dyspersją energii. W skład układu wchodzi dyfrakcyjna lampa molibdenowa o mocy 3 kW. Pomiary wykonywano z wykorzystaniem wiązki wzbudzającego promieniowania o średnicy około 0,5 mm, uzyskanej z wykorzystaniem kolimatora stalowego o tej średnicy wewnętrznej i długości około 160 mm. Zastosowano geometrię pomiarów z kątem padania wiązki wzbudzającej promieniowania X 45° do próbki i kątem 45° względem powierzchni próbki rejestracji promieniowania wzbudzonego. Lampa molibdenowa pracowała na napięciu 20 kV i prądzie 10 mA. Widma wzbudzonego promieniowania X zbierano na detektorze Si(Li) z rozdzielczością 175 eV przy 5.9 keV. Pomiary wykonano w atmosferze powietrza, co pozwoliło na oznaczenie jedynie pierwiastków o liczbie atomowej powyżej 18. Czas pomiaru wynosił 500 s. Pomiary kalibracyjne na próbkach wzorcowych jedno- i wielopierwiastkowych (Micromatter, USA) oraz pomiary próbek badanych wykonano w jednakowych warunkach geometrycznych. Mierzono widma promieniowania X próbek i na ich podstawie wyliczono metodą regresji tzw. powierzchnie pików odpowiadających promieniowaniu wzbudzonemu charakterystycznemu dla pierwiastków oznaczanych próbek. Do tego celu wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie AXIL. Pomiary dla próbek wzorcowych pozwoliły określić współczynniki eksperymentalne wykorzystane do obliczeń składu badanych próbek metodą tzw. współczynników fundamentalnych dla próbek tzw. grubych z użyciem specjalnego programu QXAS.

Dla określenia stopnia podobieństwa badanych obiektów wykonano statystyczną analizę skupień, stosując program MATLAB. Analiza ta pozwoliła na określenie odległości pomiędzy badanymi obiektami w przestrzeni cech określonej przez zawartości wybranych pierwiast-

³ Badania w ramach projektu „Celtic Glass Characterization”, kierowane go przez prof. G. Trnkę i prof. P. Wobrauschka.

ków. Najlepszy rozdział uzyskano stosując euklidesową miarę odległości. Odległość euklidesowa jest to pierwiastek z sumy kwadratów różnic pomiędzy współrzędnymi dwu wektorów. W omawianym przypadku współrzędne wektora stanowiły zawartości wybranych pierwiastków w szkle.

Rezultaty pomiarów i wstępne omówienie wyników

Wyniki analizy szkieł (próbki Y71 i Y72), dla których sprawdzono proces kalibracji urządzenia porównano z wynikami otrzymanymi w Instytucie Atomowym (AI) w Wiedniu, przedstawione są w tabeli 1. Zawartość prawie wszystkich (oprócz tytanu) analizowanych pierwiastków dość dobrze pokrywa się z wynikami uzyskanymi w Wiedniu, czyli w granicach niepewności pomiarowych. Zauważalne różnice mogą wynikać także z niejednorodności samego badanego szkła. Określona została zawartość elementów (pierwiastków o liczbie atomowej powyżej 18) odgrywających kluczową rolę w zmienianiu właściwości szkła, takich jak zabarwienie, jego intensywność i odcień, a także mącenie i odbarwianie.

Wyniki analiz szkieł paciorków z Jasionki i Grodziska Dolnego przedstawione są w tabelach 2 i 3. Względne niepewności pomiarowe wynoszą od 1% do 8% w zależności od poziomu zawartości i liczby porządkowej oznaczanego pierwiastka. Na podstawie otrzymanych rezultatów można stwierdzić, że zabarwienie szkła badanych paciorków (jasnozielone i jasnożółto-zielone) wywołane zostało jonami żelaza, wykrytego we wszystkich próbkach w ilościach od 2000 do 5000 ppm⁴. Przy stwierdzonych śladowych ilościach manganu, substancją utleniającą związki żelaza musiał być antymon, niestety nieoznaczony w wyniku analiz. Linie fluorescencyjne antymonu leżą w miejscu linii wapnia, którego duża zawartość nie pozwala na oznaczenie antymonu w szkle przedstawianą metodą. Również relatywnie dobra przejrzystość szkieł wszystkich paciorków wskazywać może na dość znaczną obecność antymonu. Należy także podkreślić, że mangan, wykazujący podobne do antymonu właściwości utleniające, jako pierwiastek dodawany rozmyślnie stwierdzony został w szklach archeologicznych datowanych dopiero od końca środkowego okresu lateńskiego oraz w okresie późnolateńskim (Gebhard 1989, 1159–162; Karwowski 2004, 119–120).

Stosunkowo dużą ilość tytanu stwierdzoną w szklach wszystkich paciorków (większość pomiarów powyżej 1000 ppm) interpretować na-

⁴ Jeden z pomiarów na oryginalnej powierzchni paciorka nr 4 z Grodziska Dolnego (pomiar 4d) odbiega od tych wartości, co może być spowodowane niejednorodnością szkła.

leży jako zanieczyszczenie, które dostało się do zestawu wraz ze związkami żelaza. Interesująca jest natomiast bardzo wysoka zawartość cyrkonu (średnio ok. 2000 ppm) w szklach paciorków nr 1 i 2 z Jasionki (oba fragmenty z jasnozielonego szkła, być może pochodzące z jednego paciorka). Cyrkon, który przypuszczalnie nie wpływał bezpośrednio na właściwości szkła, dostawał się do zestawu najprawdopodobniej razem z surowcem wapiennym. Jego tak wysokie stężenie wskazywać może na inne – w stosunku do pozostałych badanych zabytków – pochodzenie surowców, z którego szkło zostało wykonane. Przypuszczenia te zostały także potwierdzone statystyczną analizą skupień, która rozdzieliła badane próbki na dwie grupy: pierwsza z nich to paciorki nr 1 i 2 z Jasionki, druga natomiast to paciorki Grodziska Dolnego i nr 3 z Jasionki (ryc. 2). Podwyższona zawartość cyrkonu (nieprzekraczająca zazwyczaj jednak poziomu 1000 ppm) obserwowana jest w najwcześniejszych datowanych szklach lateńskich, praktycznie wyłącznie z fazy LT C1 (lub nawet C1a; Jokubonis *et al.* 2003, 631–632; Karwowski 2004, 116–118). Można przypuszczać, że te najwcześniejsze szkła wytwarzane były z surowców pochodzących z innych źródeł niż miało to miejsce w rozwiniętym środkowym okresie lateńskim, kiedy wytwórczość szklarska w kulturze lateńskiej miała już charakter masowy. Spośród stosunkowo nielicznych publikowanych analiz szkieł z okresu halsztackiego z Polski analogiczna, lub też wyższa od szkieł z Jasionki, zawartość cyrkonu występuje relatywnie często (Frána, Maštalka 1990, 45). Niewielka liczba dostępnych wyników analiz znacznie utrudnia wyciąganie daleko idących wniosków, ale być może szkła, z których powstawały paciorki halsztackie i wczesnolateńskie, jak też najwcześniejsze „celtyckie” (tj. z LT C1a), wytwarzane były z surowców o tym samym pochodzeniu. Przeorganizowanie dróg napływów surowców lub pół-surowców nastąpiłoby wówczas dopiero wraz z „industrializacją” lateńskiego szklarstwa. W przypadku zabytków środkowolateńskich za taką teżą przemawiać mogą także właściwości optyczne ich szkieł.

Obserwacje mikroskopowe

Jako uzupełnienie badań składu chemicznego przeprowadzona została także seria obserwacji mikroskopowych powierzchni wszystkich badanych szkieł⁵. Powierzchnia szkieł archeologicznych, w tym z okresu halsztackiego, obserwowana makrometrycznie, niejednokrotnie sprawia wrażenie zachowanej w dość dobrym stanie. Wyraźnie widoczne są je-

⁵ Obserwacje przeprowadzone zostały w Pracowni Archeometalurgicznej VIAS w Wiedniu. Za umożliwienie tych badań składamy serdeczne podziękowania szefowi tej pracowni M. Mehoferowi.

dynie niewielkie wtręty lub spękania. Obserwacja tych zabytków pod mikroskopem pokazuje natomiast, że nawet jeśli szkło sprawia wrażenie czystego i błyszczącego, to jego cała powierzchnia pokryta jest przynajmniej cienką warstewką korozji (ryc. 3 i 4).

Wielowiekowe przebywanie szkieł archeologicznych w bardzo zróżnicowanych środowiskach oraz działanie zmieniających się czynników powodują, że stan zachowania powierzchni tych zabytków często jest bardzo zły. Najważniejszym czynnikiem powodującym korozję jest z pewnością woda. Podstawowy składnik szkła – krzemionka – jest w wodzie nierozpuszczalna. Bardzo łatwo natomiast rozpuszczalne są silnie alkaiczne związki sodu i potasu, a także, w znacznie mniejszym stopniu, wapnia i magnezu. Tlenki tych metali dodawane są do krzemionki w celu ułatwienia topnienia. Poza obniżaniem temperatury topnienia substancje te pełnią również rolę modyfikatorów, czyli nadają szkłu odpowiednie cechy jak twardość, plastyczność masy czy odporność chemiczną. Przy zetknięciu wody z powierzchnią szkła dochodzi do hydrolizacji związków metali, w wyniku czego powstają ich wodorotlenki. Działają one na krzemionkę, która przechodzi w postać żelu kwasu krzemowego, tworząc na powierzchni rodzaj cienkiej warstwy. Warstwa ta może przez pewien okres stanowić rodzaj ochrony przed dalszym działaniem wody.

W niesprzyjających warunkach (wysoka wilgotność) proces destrukcji postępować może dalej. Doprowadzić to może do pierwszego wyraźnie widocznego objawu korozji, a mianowicie do tzw. iryzacji (Soldenhoff 1991, 98–99). Powierzchnia szkła pokryta warstwami iryzacyjnymi charakterystycznie mieni się wielokolorowo (ryc. 3: 3b, 3c; ryc. 4: 5a). Warstwy te często pękają, łuszczą się i odpadają, odsłaniając głębsze, jeszcze nieuszkodzone warstwy szkła (ryc. 3: 1a, 1b, 2c; ryc. 4: 4a, 4b, 4c, 5b).

Powstające warstwy korozyjne mogą kumulować w swej strukturze duże ilości węglanów lub siarczanów sodu, potasu, wapnia i magnezu. Doprowadza to do stopniowego matowienia powierzchni szkła, a z czasem wytwarzania wyraźnie ciemniejących warstw (ryc. 3: 2a, 2b, 3a). Nawet jeśli powierzchnia szkła pozostaje gładka i lśniąca, oglądana pod mikroskopem ma charakterystyczną pęcherzykową strukturę (ryc. 4: 4d, 5c, 5d). W miarę postępu procesów destrukcji szkło traci przezroczystość, a korozja wnika w nie coraz głębiej.

Procesy korozyjne nie zachodzą równomiernie na całej powierzchni i mogą też istotnie różnić się od siebie. B. Soldenhoff (1991, 101–121) wydzieliła w sumie 14 typów zniszczeń zaobserwowanych na powierzchniach szkieł archeologicznych. W różnych miejscach destrukcja może być znacznie głębsza i tworzyć wyraźne skupiska. Różne typy

zniszczeń mogą nakładać się na siebie, wytwarzać się może też wtórna warstwa korozji. Przyczyną tego jest zarówno nierównomierna struktura szkła, będąca wynikiem niedokładnego stopienia masy szklarskiej, jak i warunków zewnętrznych, w jakich korozja zachodziła.

Zakończenie

Celem niniejszego opracowania było zasygnalizowanie konieczności współpracy pomiędzy archeologami a przedstawicielami nauk przyrodniczych na przykładzie badań szkła paciorków pochodzących z grobów tarnobrzeskiej kultury łużyckiej. Na pierwszy plan takiej współpracy wysuwa się kwestia specyfiki materiału archeologicznego, który zazwyczaj nie może być poddawany jakimkolwiek przygotowaniom mechanicznym o charakterze niszczącym. Warunek ten powoduje, że liczba możliwych do zastosowania metod analitycznych zostaje znacznie ograniczona. Jedną z bardziej popularnych – i dość powszechnie uważanych za nieniszczącą – jest zaprezentowana tu metoda fluorescencji rentgenowskiej. Z uwagi na procesy korozyjne, zawsze zachodzące na powierzchni szkielek archeologicznych, metoda ta, jako nieniszcząca, sprawdza się jedynie w ograniczony sposób – do określania zawartości metali ciężkich. Na obecnym etapie badań nad składem chemicznym szkielek archeologicznych wydaje się, że pewne dane dotyczące pochodzenia, czy też chronologii analizowanych szkielek uzyskać można, obserwując poziom obecności właśnie takich elementów. Z obserwacji wynika jednak, że jakiegokolwiek daleko idące wnioski wyciągać można, dysponując dopiero olbrzymimi bazami danych, a te w archeologii jest niezmiernie trudno uzyskać.

Podziękowania: Praca jest częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

