

TOMASZ PUROWSKI, BARBARA WAGNER

BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO SZKIEŁ  
ODKRYTYCH NA OSADZIE KULTURY LATEŃSKIEJ  
W PODŁĘŻU KOŁO KRAKOWA

CHEMICAL ANALYSES OF GLASS FROM THE SETTLEMENT  
OF THE LA TÈNE CULTURE IN PODŁĘŻE NEAR KRAKÓW

Analyses of elemental composition of 22 glass from 14 objects (6 bracelets, 7 beads and 1 spacer bead), discovered on the settlement of the La Tène culture in Podłęże near Kraków, were examined by the LA-ICP-MS method. 21 glass were melted with sand and natural soda, and the chemical composition of a cubic bead (dated to the La Tène period, but not related to the Celtic culture) was noticeably different from the other glassware. One item was produced using sand and plant ash (so apparently it was made much later than the Celtic glass). Transparency and colour of the glass resulted due to: in the case of blue specimens – cobalt, purple – manganese, black – iron and titanium, yellow – lead antimonate, white – calcium antimonate, yellowish-white – calcium antimonate and manganese compounds, amber-coloured – iron.

KEY WORDS: Podłęże, the La Tène period, Celtic glass, chemical analyses, LA-ICP-MS

## 1. WSTĘP

Miejscowość Podłęże, pow. wielicki, położona jest około 15 km na południowy wschód od centrum Krakowa. Stanowisko nr 17 badane było w latach 2000-2007 przez Krakowski Zespół do Badań Autostrad. W trakcie wykopalisk natrafiono tu m.in. na pozostałości osady kultury lateńskiej ze środkowego okresu lateńskiego, tj. od około połowy III po koniec II w. p.n.e. (Dzięgielewska *et al.* 2006; Dzięgielewski, Dzięgielewska 2012). Jej początki

datowane są na przełom LT B2b/C1a lub pewniej – na LT C1a, zaś faza młodsza przypada na LT C1b-C2 (Dzięgielewski, Purowski 2011, 78).

W Podłężu odkryto 63 przedmioty wykonane ze szkła, w tym fragmenty 28 bransolet, około 1/2 rozdzielacza do kolii oraz 34 całe lub zachowane częściowo paciorki. Dwóch ułamków szkła nie udało się przyporządkować do wymienionych kategorii zabytków. Analiza typologiczno-chronologiczna

logiczna i technika wykonania tych wyrobów zostały omówione na łamach 59 tomu „Przeglądu Archeologicznego” (Dzięgielewski, Purowski 2011). Analiza ta dowodzi, że struktura ilościowo-typologiczna bransolet z Podłęża nawiązuje najbardziej do struktury znalezisk z tzw. naddunajskiego ośrodka produkcji ozdób szklanych, zwłaszcza z obszaru Moraw i Dolnej Austrii, oraz – w mniejszym stopniu – Słowacji.

Tematem niniejszej pracy jest omówienie technologii wytopu szkła, z którego wykonano bransolety, rozdzielacz do koliai oraz paciorki odkryte w Podłężu. Celem badań była próba

wskazania: 1) surowców głównych, z jakich wytopiono szkło; 2) surowców barwiących, mączących i odbarwiających; 3) czy skład chemiczny szkieł uznawanych za najstarsze (ułamki bransolety barwy jasnoniebieskiej) i najmłodsze (bransoleta koloru bursztynowego) różnią się od pozostałych okazów; 4) czy skład chemiczny szkła paciorka o formie kubicznej (niezwiązanego ze szklarstwem celtyckim) jest odmienny od składu szkła pozostałych tworzyw; 5) czy szkła odkryte w Podłężu są zbliżone pod względem składu chemicznego do innych szkieł środkowoeuropejskich kultury lateńskiej.

## 2. HISTORIA BADAŃ ARCHEOMETRYCZNYCH SZKIEŁ CELTYCKICH ODKRYTYCH W POLSCE

Historię badań archeometrycznych szkieł lateńskich w Europie przedstawili niedawno Venclová *et al.* (2009, 391-394), nie ma więc powodu do jej powtarzania. Warto natomiast podkreślić, że problematyką szkieł celtyckich znalezionych w międzyrzeczu Odry-Wisły-Bugu zajmowali się z powodzeniem badacze z Polski. Artykuł na temat technologii wyrobu szkła, z którego wykonano celtyckie bransolety opublikowała A. Girdwoyń (1986). Autorka zbadała skład chemiczny 16 bransolet niebieskich lub bezbarwnych odkrytych w miejscowościach: Nowa Cerekwia, Roszowicki Las, Jastrzębniki oraz Biskupice. Opierając się na kryteriach klasyfikacji opracowanych przez J.L. Szczapową (1973), wyróżniła 3 typy chemiczne szkła:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ .

Niedługo po wydrukowaniu artykułu A. Girdwoyń ukazała się praca B. Stolpiak (1988), w której opublikowane zostały analizy m.in. tych samych zabytków. Autorka, na marginesie rozważań nad technologią szkieł odkrytych na stanowiskach grupy kruszańskiej kultury przeworskiej, przedstawiła wyniki badań składu chemicznego szkła 24 przed-

miotów (16 bransolet, 7 paciorków i „wisiorka”) z celtyckich osad położonych na Płaskowyżu Głubczyckim (Nowej Cerekwi, Roszowickiego Lasu, Sobocisk i Sułkowa). B. Stolpiak zaliczyła te szkła – stosując podobne kryteria, co A. Girdwoyń – do szkieł „sodowych” (20 egz.) lub „popiołowych” (4 egz.).

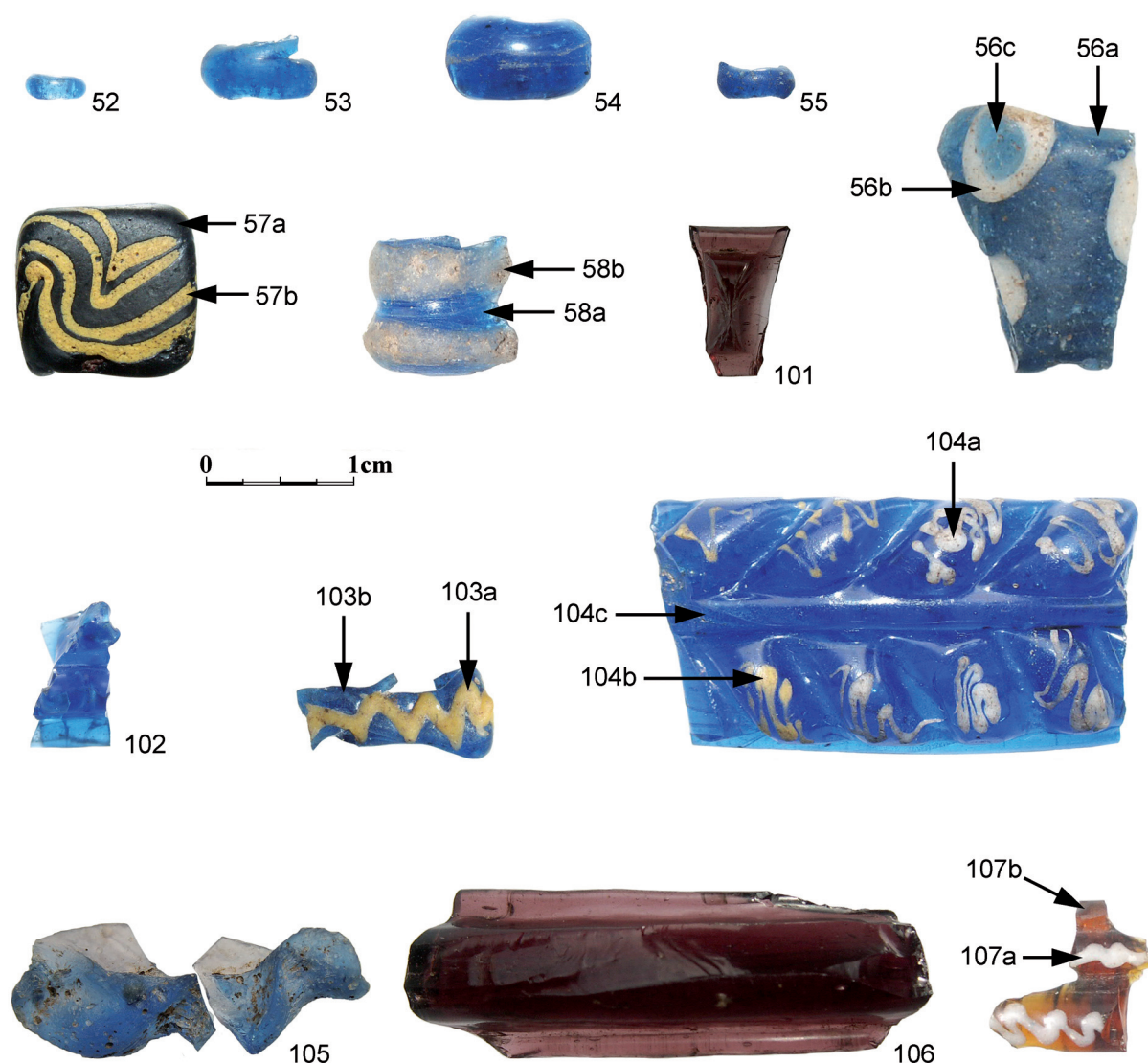
Liczną grupę przedmiotów (22 fragmenty bransolet i 8 paciorków) z LT C lub LT D, „związanych z obecnością plemion celtyckich na terenach dzisiejszej Polski”, poddali analizie składu chemicznego szkła J. Braziewicz *et al.* (1996, 39). Odkryto je na 13 stanowiskach kultur lateńskiej lub przeworskiej oraz grup gubińskiej lub tynieckiej. Przedmiotem studiów były głównie pierwiastki mające wpływ na barwę i przezroczystość szkła. Większość z nich ma kolor niebieski, rzadziej biały, żółty, fioletowy czy „piwny”; trzy bransolety wykonano ze szkła bezbarwnego.

Wyniki badań składu chemicznego szkła pojedynczych wyrobów z okresu lateńskiego, nie zawsze jednak związanych z kulturą celtycką, można znaleźć jeszcze w kilku pracach polskich autorów (np. Pietrzak 1987; Olczak 1999; Purowski 2012).

## 3. ANALIZOWANE PRZEDMIOTY

Zbadane zostały 22 szkła pochodzące z 14 zabytków odkrytych w Podłężu: 6 bransolet, rozdzielacza do koliai oraz 7 paciorków (ryc. 1). Analizowane było zarówno tworzywo osnowy, jak i ornamentu. Wybrano przedmioty różniące się formą,

barwą i przezroczystością szkła, a także chronologią i miejscem odkrycia (tabela 1; ozdoby te bardziej szczegółowo opisane zostały w pracy: Dzięgielewski, Purowski 2011). Dominują okazy wykonane ze szkła słabo przejrystego barwy niebieskiej (11



Ryc. 1. Ozdoby szklane z Podłęża badane metodą LA-ICP-MS (numery przy przedmiotach oznaczają numer próbki w tabelach 1 i 3). Fot. T. Purowski  
 Fig. 1. Glass ornaments from Podłęże analyzed by the LA-ICP-MS method (numbers by the objects stand for numbers of samples in the Tables 1 and 3). Photo by T. Purowski

egz.), rzadsze zrobiono ze szkła wyraźnie przejrzystego purpurowego (2 egz.) lub bursztynowego (1 egz.), nieprzezroczystego czarnego (1 egz.) oraz opakowego barwy białej (3 egz.), żółtej (3 egz.) lub żółtobiałej (1 egz.).

Wybrano przedmioty wykonane w warsztatach celtyckich, jak i prawdopodobnie niezwiązane z kulturą celtycką, ale datowane na okres lateński (paciorek sześcienny – ryc. 1:57; por. Dziegielewski, Purowski 2011). Za jedno z najstarszych (LT C1, a być może nawet LT C1a) przedmiotów szklanych na omawianym stanowisku uznano: silnie zniszczo-

ną bransoletę barwy jasnoniebieskiej (ryc. 1:105) oraz towarzyszący jej w budynku nr 1965 fragment rozdzielacza do koliai (ryc. 1:103) (Dziegielewski, Purowski 2011, 79, 95). Bransoleta, według pierwotnej hipotezy miała reprezentować grupę 12a wg klasyfikacji Th.E. Haevernick (1960) z modyfikacjami N. Venclovej (1990) i M. Karwowskiego (2004), odpowiadającej rzędowi 2-3 lub 7 wg R. Gebharda (1989). Nieco młodszy ułamek bransolety grupy 13a (rzędu 4) (ryc. 1:102) znaleziono w obiekcie nr 487, który można datować na LT C1b-C2 (Dziegielewski, Purowski 2011, tabela 2:18). Dwa fragmenty bran-

Tabela 1. Podstawowe informacje na temat ozdób z Podłęża, poddanych analizie składu chemicznego szkła  
 Table 1. Basic information about the ornaments from Podłęże, analyzed in terms of the chemical composition of glass

Lp.	Nr próbki	Kategoria przedmiotu	Warunki odkrycia	Chronologia zespołu	Barwa i przezroczystość szkła		Nr inw. pol.	Uwagi
					osnowy	ornamentu		
1	52	ok. 1/2 paciorka	obiekt 487	LT C1b-C2	niebieskie, słabo przejrzyste		10627	
2	53	ok. 1/3 paciorka	obiekt 487	LT C1b-C2	niebieskie, słabo przejrzyste		10629	
3	54	ok. 1/3 paciorka	obiekt 514	LT C1b	niebieskie, słabo przejrzyste		13282	
4	55	ok. 1/2 paciorka	obiekt 519	LT C1b	niebieskie, słabo przejrzyste		13168	
5	56a, 56b, 56c	ok. 1/4 paciorka	obiekt 596	okres nowożytny (wtórne złoże)	niebieskie, słabo przejrzyste	białe, opakowe i niebieskie, słabo przejrzyste	13620	
6	57a, 57b	ok. 1/2 paciorka	ar 340/170		czarne, nieprzezroczyste	żółte, opakowe	1310	
7	58a, 58b	ok. 1/2 paciorka	ar 570/180		niebieskie, słabo przejrzyste	żółtobiałe, słabo przejrzyste	13847	
8	101	fragment bransolety	obiekt 514	LT C1b	purpurowe, wyraźnie przejrzyste		13011	
9	102	fragment bransolety	obiekt 487	LT C1b-C2	niebieskie, słabo przejrzyste		10626	
10	103a, 103b	ok. 1/2 rozdzielacza do kolii	obiekt 1965	LT C1	niebieskie, słabo przejrzyste	żółte, opakowe	11353	
11	104a, 104b, 104c	fragment bransolety	ar 460/140		niebieskie, słabo przejrzyste	białe, opakowe i żółte opakowe	6835	
12	105	fragment bransolety?	ar 350/150 (strop obiektu 1965)		niebieskie, słabo przejrzyste		11077	szkło jest źle zachowane, częściowo skorodowane
13	106	fragment bransolety	ar 500/160		purpurowe, wyraźnie przejrzyste		10856	
14	107a, 107b	fragment bransolety	obiekt 1025	okres nowożytny (wtórne złoże)	bursztynowe, wyraźnie przejrzyste	białe, opakowe	1510	

solet o barwie jasnopurpurowej (ryc. 1:101, 106) zaliczono do grupy 6a lub rzędu 11a. Nieliczne okazy ze szkła purpurowego grupy 6a mogą świadczyć – zdaniem N. Venclovej (1990, 118) – o ich trwaniu do LT D. Ponieważ barwa szkła egzemplarzy z Podłęża różni się od szkielek późnolateńskich (intensywnie purpurowych), uznano, że najprawdopodobniej należy je przypisać do LT C1b (Dzięgielewski, Purowski 2011, 80). Na ten czas R. Gebhard (1989, tabl. 9:123, 125, 131) datuje gładkie bransolety niebieskie o odcieniu fioletowym (zbliżone do rzędu 11a). Dla fragmentu bransolety lub naramiennika, wykona-

nego ze szkła koloru niebieskiego i dekorowanego nitkami barwy białej lub żółtej, nawiązującego do podgrupy 11b oraz rzędu 19 (ryc. 1:104) przyjęto chronologię LT C1b-C2 (Dzięgielewski, Purowski 2011, 88-89). Najmłodszą bransoletą, według klasyfikacji formalnej, jest w omawianym zbiorze okaz najpewniej reprezentujący grupę 7b (zbliżony do rzędu 14), zrobiony ze szkła o barwie bursztynowej i białej (ryc. 1:107). Paciorki odkryte w Podłężu (ryc. 1:52-58) reprezentują typy formalne, których nie można precyzyjnie umieścić w konkretnej fazie okresu lateńskiego.

#### 4. BADANIA PIERWIASTKOWEGO SKŁADU SZKŁA METODĄ LA-ICP-MS

Analizy wykonano metodą LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry = spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej próbki uzyskanej w wyniku ablacji laserowej)<sup>1</sup>. Metoda LA-ICP-MS pozwala na bardzo oszczędne, laserowe mikropróbkiowanie, bez konieczności niszczenia badanych zabytków i charakteryzuje się wysoką czułością pomiarów oraz bardzo niskimi granicami wykrywalności. Jest to metoda szeroko wykorzystywana do oznaczeń pierwiastków głównych i śladowych oraz stosunków izotopowych w próbkach stałych. Aerosol uzyskany w wyniku ablacji laserowej dokonywanej bezpośrednio z powierzchni próbki wprowadzany jest do plazmy argonowej, w której następuje jonizacja atomów poszczególnych pierwiastków próbki. Zasada działania spektrometru mas polega na wytworzeniu jonów badanej substancji, które następnie są rozdzielane pod względem różnicowanego stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) i zliczane po dotarciu do detektora mas.

Analiza składu chemicznego szkła została wykonana w Laboratorium Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Badania prowadzone były z zastosowaniem spektrometru ICP MS ELAN 9000 firmy Perkin Elmer sprzężonego z ukła-

dem do ablacji laserowej LSX-213 firmy CETAC (USA). Układ do ablacji laserowej LSX-213 składa się ze stałego lasera Nd-YAG umożliwiającego uzyskanie wiązki promieniowania o długości fali 213 nm. Maksymalna energia układu do ablacji laserowej wynosi 5 mJ, z możliwością regulowania częstotliwości pracy lasera w granicach od 1 do 20 Hz. Układ umożliwia skupienie energii wiązki lasera na powierzchni analizowanej próbki na obszarze o średnicy od 10 do 300  $\mu\text{m}$ . Parametry opisujące warunki pracy lasera zostały przedstawione razem z parametrami opisującymi pracę układu ICP-MS w tabeli 2.

Analiza LA-ICP-MS obejmowała następujące etapy pracy: 1) umieszczenie przedmiotów wewnątrz komory do ablacji na stoliku pomiarowym razem z odpowiednim wzorcem (NIST 610) oraz materiałami odniesienia: szkła Corning B, C i D; 2) obserwacja próbki przy pomocy kamery CCD; 3) wybór odpowiedniego miejsca do analizy; 4) dla wybranych izotopów zarejestrowanie sygnałów dla ślepej próby oraz próbki uzyskanej w wyniku ablacji laserowej wzorca, wybranego materiału odniesienia oraz wybranych obiektów; 5) przeniesienie uzyskanych danych do programu LAMTRACE i przeliczenie danych.

Wyniki badań składu chemicznego szkła zaprezentowane są w tabeli 3. Prezentowane wyniki odzwierciedlają średnie wartości obliczone dla 3 powtórzeń pomiarów tych samych obiektów, ale uzyskanych w wyniku ablacji różnych miejsc analizowanych próbek. Dla większości końcowych wyników względny błąd oznaczenia (RSD) nie przekraczał 5%.

<sup>1</sup> Wcześniej szkło czterech bransolet z Podłęża analizowane było metodą EDS przez dr E. Greiner-Wronową z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Wyniki tych badań nie ukazały się drukiem. Opublikowane zostały tylko ogólne wnioski dotyczące bransolety ze szkła barwy purpurowej (Greiner-Wronowa 2012, 40, 42).

Tabela 2. Parametry pracy układu pomiarowego LA-ICP-MS i warunki ablacji laserowej  
 Table 2. The parameters of the measuring system LA-ICP-MS and the conditions for the laser ablation

<b>Parametry pracy układu pomiarowego LA-ICP-MS:</b>	
Moc Plazmy	1045 W
Przepływ gazu nośnego / Ar	1,00 L min <sup>-1</sup>
Liczba przemianań widma	1
Liczba odczytów	235
Liczba powtórzeń	1
Czas odczytu intensywności sygnału dla jednego izotopu	11 ms
<b>Warunki ablacji laserowej:</b>	
Długość fali lasera	213 nm
Energia lasera	5 mJ
Średnica wiązki lasera	100 μm
Częstotliwość pracy lasera	5-10 Hz
Sposób ablacji	Ablacja punktowa

## 5. TECHNOLOGIA WYTOPU SZKŁA

### 5.1. SYSTEMATYKA TECHNOLOGICZNA

Jak wyżej wspomniano, w starszej literaturze skład chemiczny szkieleł celtyckich odkrywanych na obszarach obecnej Polski klasyfikowany był według kryteriów opracowanych przez J.L. Szczapową (1973; 1983) – szeroko stosowanych w naszym kraju przez M. Dekównę (1980; 2000), T. Stawiar-ską (1984) i innych badaczy (np. Girdwoyń 1986; Stolpiak 1988; Purowski 2012) – na kilka typów reprezentujących szkła „sodowe mineralne” lub „popiołowe”, czyli wytopione przy pomocy sody mineralnej albo popiołu roślin halofitowych. Gdyby postąpić tak samo w przypadku tworzyw z Podłęża, to należałoby zaliczyć je – poza bransoletą nr 105 (zob. niżej) – do szkieleł: 1. sodowych – 1.1. „mineralnych” – typów: Na<sub>2</sub>O•SiO<sub>2</sub> (1 egz.; próbka nr 57a), Na<sub>2</sub>O•CaO•SiO<sub>2</sub> (5 egz.; próbki nry 54, 55, 56b, 104a, 104c), Na<sub>2</sub>O•CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub> (11 egz.; próbki nry 52, 56a, 56c, 58a, 58b, 101, 102, 103b, 106, 107a, 107b); 1.2. sodowo-ołowiowych – typu: Na<sub>2</sub>O•CaO•PbO•SiO<sub>2</sub> (1 egz.; próbka nr 103a); 1.3. sodowo-potasowych – typu: Na<sub>2</sub>O•K<sub>2</sub>O•CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub> (1 egz.; próbka nr 53); 2. ołowiowych – 2.1. alkalicznych – typów: PbO•Na<sub>2</sub>O•SiO<sub>2</sub> (1 egz.; próbka nr 57b) i PbO•Na<sub>2</sub>O•CaO•SiO<sub>2</sub> (1 egz.; próbki nry 104b) (zob. Purowski 2012, tabela 12). Tak szczegółowy podział może

niewiele zamazać obraz, bowiem niemal wszystkie te szkła wykonano przy użyciu takich samych surowców podstawowych (piasku i alkaliów), a wyższy poziom związków ołowiu w kilku z nich jest najpewniej wynikiem dodania środków mącząco-barwiących (zob. niżej). W takim przypadku – zdaniem niektórych badaczy – symbolu PbO nie powinno się umieszczać w typie chemicznym szkła (Dekówna 2000, 188, przyp. 7). Gdyby postąpić w opisany właśnie sposób, większość szkieleł reprezentowałaby dwa typy chemiczne: Na<sub>2</sub>O•CaO•SiO<sub>2</sub> i Na<sub>2</sub>O•CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub>, różniące się jedynie nieco większą lub mniejszą zawartością związków glinu. Podobne rezultaty otrzymały A. Girdwoyń (1986, 201) i B. Stolpiak (1986, 232-233) badające skład chemiczny szkieleł celtyckich znalezionych na obecnych ziemiach polskich, a także J. Olczak (2005, 218, 223) analizujący skład chemiczny wyrobów szklanych ze Starego Hradiska na Morawach (zob. też Březinová *et al.* 2013, 125).

Dla badaczy z zachodniej Europy podstawowym kryterium systematyki tworzyw szklanych datowanych na I tys. p.n.e. jest porównanie zawartości tlenków potasu i magnezu, wskazujących – podobnie jak w przypadku klasyfikacji J.L. Szczapowej (1973; 1983; 1990) – na źródło surowca alkalicznego (mineralny lub roślinny). Na tej podstawie wydziela się dwie główne grupy szkieleł: wy-

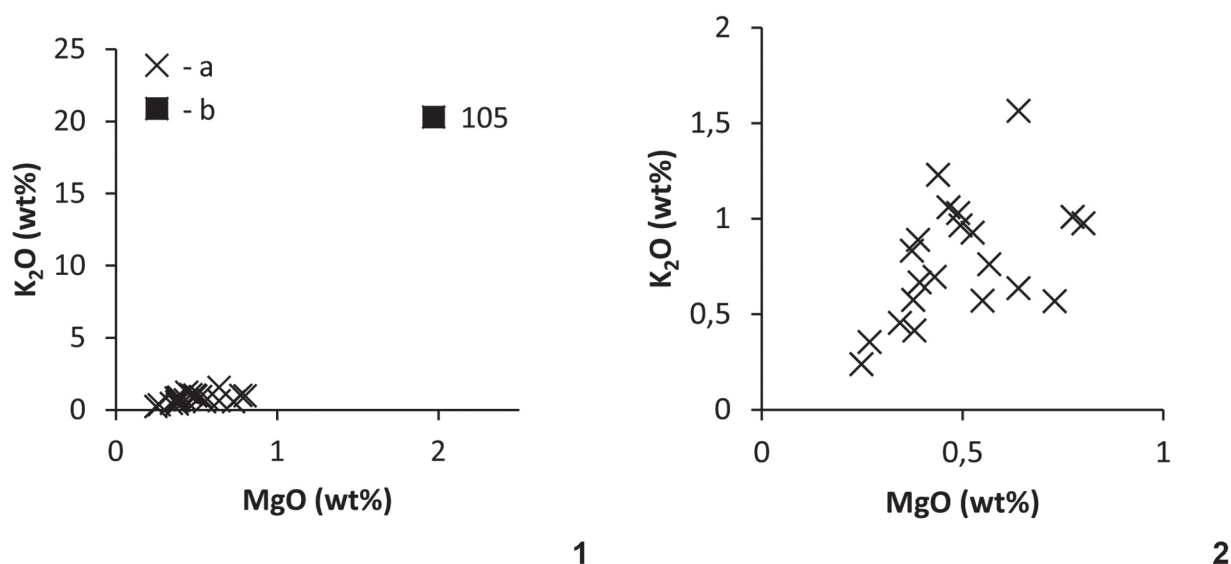
Tabela 3. Wyniki badań analizy składu chemicznego szkiele z Podłęża przeprowadzone metodą LA-ICP-MS (Objaśnienia: osn. – osnowa; ornam. – ornament)  
 Table 3. The results of chemical analysis of glass from Podłęże made by LA-ICP-MS method (Explanation: osn. – matrix; ornam. – ornament)

Nr próbki	Barwa szkła	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CoO	CuO	BaO	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
52	niebieskie	72,88	12,32	0,83	7,67	0,37	2,23	1,26	0,02	0,08	1,03	0,12	0,15	0,02	0,04	0,003	0,004	0,002	0,06	0,03
53	niebieskie	73,84	11,49	1,57	7,33	0,64	2,32	1,26	0,16	0,004	0,05	0,09	0,12	0,03	0,07	0,002	0,005	0,001	0,06	0,09
54	niebieskie	71,85	12,72	0,57	10,84	0,55	1,19	1,47	0,05	0,0002	0,02	0,09	0,06	0,02	0,09	0,006	0,005	0,001	0,09	0,05
55	niebieskie	65,96	14,59	0,89	10,53	0,39	1,16	2,25	0,01	0,13	0,0002	0,27	0,29	0,01	0,10	0,006	0,009	0,003	0,11	0,06
56a	niebieskie (osn.)	72,68	12,82	0,57	7,80	0,73	2,80	1,57	0,25	<0,00003	0,002	0,02	0,03	0,02	0,07	0,0004	0,003	<0,00007	0,06	0,02
56b	białe (ornam.)	67,97	13,97	0,67	5,93	0,39	1,91	1,19	0,01	8,41	0,02	0,001	0,01	0,02	0,05	0,0004	0,010	0,024	0,05	0,05
56c	niebieskie (ornam.)	73,34	12,32	0,64	7,43	0,64	2,70	2,32	0,20	<0,00003	0,002	0,08	0,06	0,02	0,07	0,001	0,003	<0,00031	0,06	0,02
57a	czarne (osn.)	69,16	17,53	0,35	1,23	0,27	1,56	16,80	0,03	0,001	0,01	0,001	0,004	0,01	0,22	0,0003	0,003	<0,00031	0,05	0,05
57b	żółte (ornam.)	31,66	6,51	0,24	0,79	0,25	0,82	1,07	0,02	3,48	51,70	0,0003	0,09	0,01	0,10	0,0002	0,002	0,015	0,03	0,03
58a	niebieskie (osn.)	70,09	16,58	0,70	6,90	0,43	2,09	1,52	0,34	0,003	0,01	0,11	0,24	0,02	0,04	0,009	0,009	0,002	0,06	0,04
58b	żółtobiałe (ornam.)	74,98	9,82	0,76	6,95	0,57	2,45	1,21	0,75	0,46	0,05	0,001	0,002	0,06	0,10	0,0004	0,004	0,003	0,07	0,11
101	purpurowe	70,1	13,80	1,01	7,11	0,77	2,55	0,43	2,61	0,03	0,01	0,003	0,01	0,08	0,10	0,0004	0,002	0,001	0,08	0,11
102	niebieskie	73,0	12,20	0,93	8,82	0,53	2,26	0,62	0,19	0,003	0,003	0,08	0,14	0,02	0,04	0,004	0,011	0,002	0,06	0,08
103a	żółte (ornam.)	62,7	12,40	0,97	5,94	0,50	1,93	1,03	0,09	1,08	12,60	0,0005	0,01	0,02	0,06	0,005	0,003	0,005	0,05	0,05
103b	niebieskie (osn.)	72,6	14,40	1,06	7,02	0,47	2,18	0,66	0,17	0,002	0,01	0,13	0,19	0,02	0,06	0,005	0,008	0,002	0,06	0,04
104a	białe (ornam.)	72,5	13,70	0,58	8,11	0,38	0,90	0,59	0,01	2,64	0,29	0,001	0,003	0,01	0,09	0,001	0,003	0,005	0,07	0,05
104b	żółte (ornam.)	58,1	13,10	0,46	5,83	0,34	1,04	1,40	0,05	1,87	17,30	0,006	0,03	0,02	0,08	0,003	0,004	0,005	0,07	0,07
104c	niebieskie (osn.)	71,6	16,00	0,42	8,71	0,38	0,93	0,72	0,01	0,001	0,03	0,09	0,13	0,01	0,09	0,008	0,004	0,001	0,07	0,06
105	niebieskie	60,9	0,09	20,30	14,40	1,97	0,40	0,10	0,67	<0,00005	0,001	0,0003	0,01	0,40	0,02	0,001	0,021	<0,00031	0,51	0,04
106	purpurowe	71,1	13,40	0,98	7,03	0,80	2,63	0,45	2,62	0,03	0,01	0,003	0,01	0,07	0,09	0,001	0,003	<0,00009	0,08	0,12
107a	białe (ornam.)	71,1	14,70	1,23	6,64	0,44	2,11	0,68	0,14	2,59	0,07	0,0004	0,002	0,03	0,09	0,0004	0,003	0,007	0,08	0,08
107b	bursztynowe (osn.)	73,1	15,10	1,03	7,15	0,49	2,13	0,25	0,01	<0,00001	0,001	0,0002	0,001	0,02	0,05	0,0004	0,002	<0,00031	0,07	0,11

Tabela 3. c. d.

Nr próbki	Barwa szkła	NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inne
52	niebieskie	<0,0094	0,001	0,0013	0,0487	0,0008	0,0041	0,0003	0,0001	0,0007	0,0012	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0001	0,0003	<LOD	
53	niebieskie	<0,0069	0,0018	0,0024	0,0484	0,0008	0,006	0,0005	0,0001	0,0007	0,0013	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0015	
54	niebieskie	<0,0095	0,0018	0,0005	0,0302	0,0006	0,0139	0,0002	<0,00002	0,0008	0,0015	0,0003	<0,00001	0,0002	0,0001	0,0006	0,0008	
55	niebieskie	<0,0120	0,002	0,0011	0,0302	0,0006	0,0173	0,0001	0,0007	0,0008	0,0014	0,0004	0,0002	0,0001	0,0030	0,0008	0,0017	2,17% WO <sub>3</sub>
56a	niebieskie (osn.)	<0,0034	0,0021	0,0009	0,048	0,001	0,0052	<0,0001	0,0001	0,0009	0,0016	0,0001	<0,00001	0,0002	0,0001	0,0007	0,0082	
56b	białe (ornam.)	<0,0034	0,001	0,0011	0,0376	0,0007	0,0043	<0,0001	0,0002	0,0006	0,0011	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0002	0,0008	0,0017	
56c	niebieskie (ornam.)	<0,0034	0,002	0,0009	0,047	0,0009	0,0051	<0,0003	<0,00002	0,0009	0,0016	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0001	0,0007	0,0068	
57a	czarne (osn.)	<0,0034	0,0028	0,0007	0,0101	0,0005	0,0132	<0,0001	<0,00002	0,0007	0,0016	0,0003	<0,00001	0,0002	0,0010	0,0007	0,0030	
57b	żółte (ornam.)	<0,0034	0,0014	0,0005	0,0046	0,0003	0,0042	<0,0001	0,0012	0,0001	0,0003	<0,00001	0,0013	0,0002	0,0003	0,0005	0,0013	
58a	niebieskie (osn.)	<0,0090	0,0016	0,0011	0,0504	0,0008	0,0041	0,0003	<0,00002	0,0007	0,0011	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0001	<0,0004	0,0011	
58b	żółtobiałe (ornam.)	<0,0082	0,0042	0,001	0,0459	0,0009	0,0055	0,0005	<0,00002	0,0008	0,0013	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0002	0,0004	0,0039	
101	purpurowe	<0,0074	0,0147	0,0017	0,0637	0,0010	0,0088	0,0015	<0,0003	0,0008	0,0014	0,0002	<0,00001	0,0001	0,0002	0,0013	0,0023	
102	niebieskie	<0,0090	0,0020	0,0014	0,0585	0,0009	0,0041	0,0007	<0,0001	0,0007	0,0013	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0002	0,0010	<0,0034	
103a	żółte (ornam.)	<0,0043	0,0016	0,0014	0,0357	0,0007	0,0065	<0,0002	0,0016	0,0007	0,0012	0,0001	0,001	0,0001	0,0001	0,0010	0,0012	
103b	niebieskie (osn.)	<0,0089	0,0019	0,0014	0,0476	0,0008	0,0053	0,0006	0,0001	0,0007	0,0012	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0001	0,0008	<0,0021	
104a	białe (ornam.)	0,1050	0,0011	0,0006	0,0238	0,0006	0,0148	<0,0001	0,0001	0,0007	0,0013	0,0003	<0,00001	0,0002	0,0001	0,0011	<0,0011	
104b	żółte (ornam.)	<0,0059	0,0014	0,0008	0,0219	0,0006	0,0113	<0,0001	0,0046	0,0007	0,0013	0,0003	0,001	0,0001	0,0001	0,0013	0,0016	
104c	niebieskie (osn.)	0,0041	0,0014	0,0004	0,0239	0,0005	0,0177	0,0001	0,0000(3)	0,0008	0,0014	0,0004	<0,00001	0,0002	0,0001	0,0011	0,0011	
105	niebieskie	<0,0156	<0,0004	0,0184	0,0539	0,0004	0,0030	<0,0001	<0,0001	0,0004	0,0004	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0000(3)	0,0012	<0,0024	
106	purpurowe	<0,0113	0,0150	0,0015	0,0628	0,0010	0,0086	0,0017	<0,0001	0,0008	0,0013	0,0002	0,000	0,0001	0,0002	0,0015	<0,0018	
107a	białe (ornam.)	<0,0044	0,00015	0,0026	0,0404	0,0008	0,0054	0,0002	0,0001	0,0008	0,0013	0,0001	0,000	0,0001	0,0002	0,0015	0,0016	
107b	bursztynowe (osn.)	<0,0081	0,0012	0,0019	0,0489	0,0007	0,0041	0,0004	<0,00005	0,0006	0,0012	0,0001	<0,00001	0,0001	0,0002	0,0010	0,0013	





Ryc. 2. Korelacja zawartości MgO i K<sub>2</sub>O w szklach z Podłęża: 1 – z uwzględnieniem próbki nr 105; 2 – bez uwzględnienia próbki nr 105. a – szkła „sodowe”; b – szkło „potasowe”. Opracował T. Purowski  
 Fig. 2. Correlation between content of MgO and K<sub>2</sub>O in glassware from Podłęże: 1 – taking into account the sample No. 105; 2 – without taking into account the sample No. 105.  
 a – “sodium” glass; b – “potassium” glass. Made by T. Purowski

sokomagnezowe (HMG – High Magnesium Glass) oraz niskomagnezowe (LMG – Low Magnesium Glass) (por. np. Henderson 1988; 1989; 2000). W procesie produkcyjnym szkieł HMG – cechujących się najczęściej średnim stężeniem K<sub>2</sub>O (do około 4%) oraz wysokim MgO (od około 2% do 6%, rzadziej > 6%; Henderson 1989; 2000; Towle *et al.* 2001, tabela 1; Nikita, Henderson 2006, 73) – użyto jako źródła sody popiołu roślin halofitowych (Henderson 2000, 57, 59; Towle *et al.* 2001, 7, 8; Gratuze, Billaud 2003, 13). Szkła omawianej grupy są charakterystyczne dla warsztatów Egiptu, Mezopotamii, mykeńskiej Grecji, Anatolii, południowo-zachodniego Iranu oraz środkowej Azji (Henderson 1989, 38). Odkrywane są także w Europie na stanowiskach z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza (Henderson 1989, ryc. 2.3.; Purowski *et al.* 2012, 154, 156-157, ryc. 6), a w Europie wschodniej jeszcze z IV-III w. p.n.e. (Galibin 2001, 124-125). Od około IX lub VIII w. p.n.e. szkła HMG zaczynają być zastępowane niskomagnezowymi szklami LMG (Henderson 1989, 42; Gratuze, Billaud 2003, 13; Nikita, Henderson 2006, 73). Ponieważ cechują się one niewielką zawartością K<sub>2</sub>O i MgO, poniżej 1,0-1,5% (Henderson 2000, 58; Gratuze, Billaud 2003, 13, tabela 1), przypuszcza się, że zostały wykonane przy użyciu sody mineralnej, takiej jak natron. Szkła LMG znane są z Egiptu, Mezopotamii

i Grecji (Henderson 2000, 58). W Europie występują licznie od wczesnej epoki żelaza (np. Braun 1983; Henderson 1989, ryc. 2.3.; Arletti *et al.* 2010; Purowski 2010, 35; 2012, wykres 18; 2013, 48-53; Purowski *et al.* 2012; 2014).

Na podstawie zaprezentowanych kryteriów podziału, można zaliczyć szkła z Podłęża do grupy LMG (ryc. 2). Tylko jedno szkło (próbka nr 105) – cechujące się bardzo dużą zawartością K<sub>2</sub>O – nie mieści się w tej klasyfikacji. Do jego produkcji wykorzystano piasek i popiół roślin. Na ten drugi wskazuje wysoka ilość K<sub>2</sub>O (20,3%), CaO (14,4%), MgO (1,97%) i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,51%). Popiół drzew i roślin trawiastych zawierał bowiem krzemionkę oraz związki potasu, wapnia, magnezu i fosforu (Dekówna 1980, 146; Dekówna, Purowski 2012, 151). Szkło próbki nr 105 od pozostałych szkieł z Podłęża różni się także odmienną zawartością niektórych innych komponentów (np. niższą Na<sub>2</sub>O czy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a wyższą BaO, por. tabela 2)<sup>2</sup>. Wydaje się

<sup>2</sup> Szkło próbki nr 105 zbadano dodatkowo metodą mikroanalizy rentgenowskiej EPMA (Electron Probe Micro-Analysis). Badania te potwierdziły, że cechuje się ono wyjątkowym składem chemicznym (zawiera m.in. 60,8% SiO<sub>2</sub>, 0,08% Na<sub>2</sub>O, 19,09% K<sub>2</sub>O, 13,90% CaO, 1,99% MgO, 0,44% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 0,81% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,27% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,54% BaO). Za wykonanie analizy bardzo dziękujemy dr. Piotro-

więc uprawnione postawienie hipotezy, że zostało ono wytopione nie w okresie lateńskim, ale w czasach młodszych. Szkła „potasowe” nie są bowiem spotykane w 2 poł. I tys. p.n.e. (por. Gebhard 2010, tabela 1), znane są natomiast licznie od około połowy VIII-IX w. n.e. (np. Dekówna 1980, 144). Badania składu chemicznego szkła zweryfikowały więc negatywnie wcześniejsze przypuszczenia, że przedmiot ten (ryc. 1:105) to fragmentarycznie zachowana bransoleta należąca do grupy 12a wg klasyfikacji Th.E. Haevernick (1960), która miała być jednym z najstarszych zabytków szklanych w zbiorze z Podłęża (Dzięgielewski, Purowski 2011, 79). W związku z tym poniżej opisanych zostało szczegółowo 21 szkieł LMG z okresu lateńskiego, a pominięto omówienie młodszego szkła nr 105.

## 5.2. CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGICZNA SZKIEŁ Z PODŁĘŻA

Szkła okresu lateńskiego są szklami krzemianowymi, zawierającymi dużą ilość  $\text{SiO}_2$  (*Principes...* 2002, 189, 190). W produkcji szklarskiej krzemionka jest dostarczana przez piasek lub większych rozmiarów minerały kwarcu (Henderson 2000, 26-27). W piasku znajdują się, obok związków krzemu, także minerały złożone ze związków glinu, wapnia, magnezu, sodu, potasu, żelaza i in. Według J. Hendersona, jeśli stosowano mineralne źródła krzemionki, np. w formie rzecznych otoczków kwarcu („quartz pebbles”), to towarzyszą im znacznie niższe poziomy zanieczyszczeń związkami żelaza (Henderson 2000, 27). Zdaniem B. Gratuze (2009, 12, 13), mała ilość glinu w szklach z okresu halsztackiego może wskazywać, że do zestawu, z którego je wytopiono, dodawano kwarc, a nie piasek. Szkła z Podłęża zawierają dość znaczne stężenie tlenków żelaza (0,25-2,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , średnio 1,1%; w jednym przypadku 16,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i glinu (0,8-2,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , średnio 1,9%). Nie ma więc większych wątpliwości, że wykonano je przy użyciu piasku (a nie kwarcu), z którym do zestawu szklarskiego, jako jego naturalna domieszka, wprowadzone zostały związki żelaza i glinu (por. Olczak 2005, 223). Wyższa zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (16,8%) w próbce

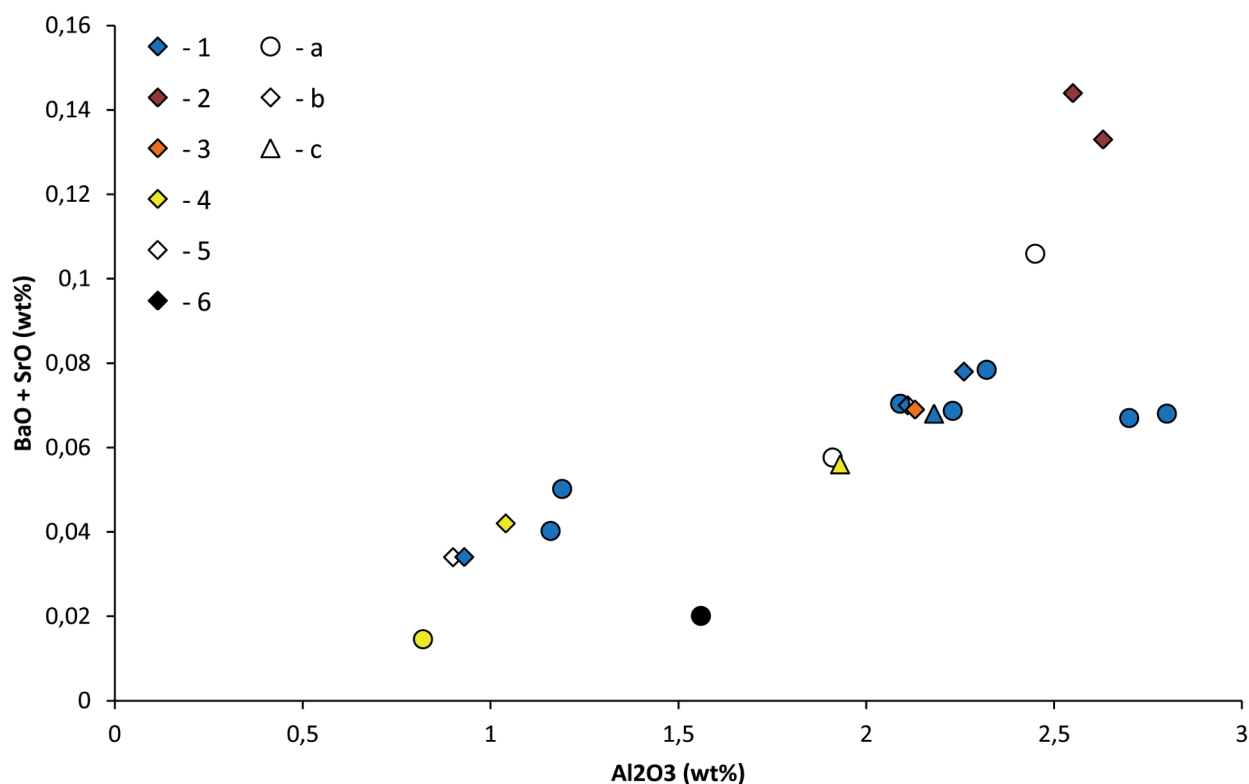
nr 57a jest związana z intencjonalnym barwieniem masy szklanej na kolor czarny (zob. niżej).

Należy podkreślić, że podobne zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jakie zauważono w szklach z Podłęża są charakterystyczne także dla większości szkieł celtyckich z innych polskich i – szerzej – środkowoeuropejskich stanowisk (por. np. Girdwoyń 1986, tabele 1 i 2; Olczak 2005, tabela 1; Venclová *et al.* 2009, 413-414, ryc. 15-17, 21). Nieco mniejszymi stężeniami związków glinu i żelaza cechują się niektóre szkła lateńskie ze Słowacji (Březinová *et al.* 2013, 125-126, tabela 1). Prawdopodobnie do produkcji tych ostatnich wykorzystano piasek o nieco innym składzie chemicznym niż w przypadku szkieł znalezionych w Podłężu.

Razem z piaskiem do szkła mogły trafić – poza krzemionką, glinem i żelazem – także m.in. magnez i wapń (zob. niżej) oraz bar i stront<sup>3</sup> (Venclová *et al.* 2009, 414). Zawartość dwóch ostatnich składników w szkle wiązana jest przez niektórych autorów z zawartością glinu. Jeśli porówna się wykresy wykonane dla szkieł lateńskich z Moraw (Venclová *et al.* 2009, ryc. 18), ze Słowacji (Březinová *et al.* 2013, ryc. 9) i z Podłęża (ryc. 3), na których przedstawione jest na jednej osi stężenie glinu, a na drugiej – łącznie baru i strontu, to widać, że nieco się od siebie różnią. W porównaniu do szkieł z Podłęża, okazy ze Słowacji cechują się niższą zawartością Al oraz zawierają nieco więcej Ba + Sr. W tworzywach z Podłęża wyższą zawartością baru i strontu charakteryzują się szkła ze znaczną zawartością glinu. Warto pokreślić, że najwyższą zawartość baru i strontu oraz prawie najwyższą glinu zauważono w szklach barwy purpurowej. Podobnie było w przypadku szkieł lateńskich z Moraw (Venclová *et al.* 2009, ryc. 18).

Według M. Karwowskiego, w szklach bransolet celtyckich odkrytych na obszarze wschodniej Austrii, mniejszą zawartością strontu, a wyższą cyrkonu cechują się często okazy datowane na LT C1a; szkła z LT C2-D1 charakteryzują się natomiast odwrotnymi proporcjami tych składników (jest to wyraźniej widoczne w przypadku szkieł barwionych związkami żelaza niż związkami kobaltu) (Jokubonis *et al.* 2003, 631-632, ryc. 3 i 4; Karwowski 2004, 116-119, ryc. 52, 54; 2012, 247,

<sup>3</sup> Niektóre z tych składników mogły przedostać się do szkła także z popiołami roślin (Venclová *et al.* 2011, 575). Ponieważ szkła z Podłęża wykonano przy użyciu sody mineralnej, wspomniane składniki należy łączyć przede wszystkim z piaskiem.



Ryc. 3. Korelacja zawartości  $Al_2O_3$  i  $BaO+SrO$  w szklach z Podłęża barw: 1 – niebieskiej; 2 – purpurowej; 3 – bursztynowej; 4 – żółtej; 5 – białej; 6 – czarnej. a – paciorki; b – bransolety; c – rozdzielacz do kolii. Opracował T. Purowski

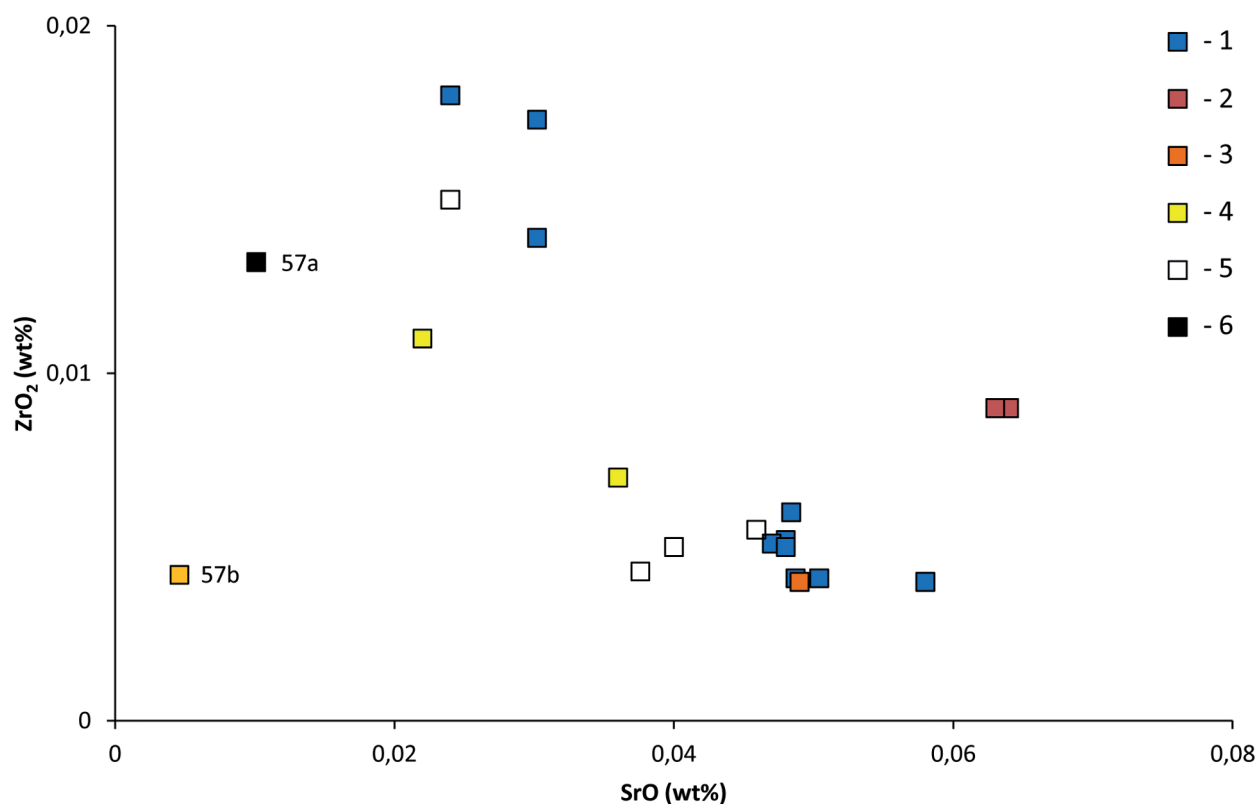
Fig. 3. Correlation between content of  $Al_2O_3$  and  $BaO+SrO$  in glassware from Podłęże in colours: 1 – blue; 2 – purple; 3 – amber-coloured; 4 – yellow; 5 – white; 6 – black. a – beads; b – bracelets; c – spacer bead. Made by T. Purowski

ryc. 5). Porównując do nich szkła z Podłęża, można zauważyć, że wszystkie okazy odkryte na tej małopolskiej osadzie charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami zarówno Sr, jak i Zr (ryc. 4); na podobnym poziomie jak w szklach z Moraw (Venclová *et al.* 2009), ale znacznie niższymi niż M. Karwowski zaobserwował w większości szkieł z Austrii (ryc. 5). Najniższe wartości strontu – co warto podkreślić – dostrzeżono w tworzywie próbek nry 57a i 57b (ryc. 4), czyli w szklach niezwiązanych z wytwórczością celtycką.

Jak wskazują ostatnie badania, oba składniki mogą dostarczyć danych do pochodzenia surowców wykorzystanych do produkcji szkła. Tworzywo wytopione przy użyciu piasku zalegającego na obszarach przybrzeżnych wschodniej części Morza Śródziemnego cechuje się zazwyczaj niską zawartością  $ZrO_2$  ( $< 0,01\%$ ) i wyższą  $SrO$  ( $> 0,03\%$ ), zaś szkła, do których wytopu użyto piasków śródlądowych, zawierają mniej  $SrO$  ( $< 0,02\%$ ) i więcej  $ZrO_2$  ( $> 0,015\%$ ) (np. Panighello *et al.* 2012, 2951;

tu wcześniejsza literatura). Większość szkieł z Podłęża mogło więc zostać wykonanych z zestawu zawierającego piasek z wybrzeży wschodniego Nadśródziemnomorza.

Głównym składnikiem szkieł sodowych, poza piaskiem, są alkalia, które dodaje się do zestawu jako jego topnik. W większości analizowanych okazów zawartość tlenków zasadowych jest na zbliżonym poziomie i waha się od 9,8% do 16,6%  $Na_2O$  (średnio 13,4%) oraz od 0,42% do 1,23%  $K_2O$  (średnio 0,79%); nieco wyższą zawartość  $K_2O$  (1,57%) odnotowano w szkłe próbki nr 53 (ryc. 6). W omawianym zbiorze zabytków wyróżniają się szkła nry 57a i 57b, z których zrobiono paciorek sześcienny dekorowany pasmami falistymi i zygzakowatymi (ryc. 1:57). Pierwsze z nich (nr 57a) cechuje się najwyższą zawartością tlenku sodu (17,5%) przy prawie najniższym stężeniu tlenku potasu (0,36%). Mniej  $K_2O$  (0,24%) ujawniono jedynie w próbce nr 57b, która charakteryzuje się ponadto niewielką zawartością  $Na_2O$  (6,5%).



Ryc. 4. Korelacja zawartości SrO i ZrO<sub>2</sub> w szklach z Podłęża barw: 1 – niebieskiej; 2 – purpurowej; 3 – bursztynowej; 4 – żółtej; 5 – białej; 6 – czarnej. Opracował T. Purowski

Fig. 4. Correlation between content of SrO and ZrO<sub>2</sub> in glass from Podłęże in colours: 1 – blue; 2 – purple; 3 – amber-coloured; 4 – yellow; 5 – white; 6 – black. Made by T. Purowski

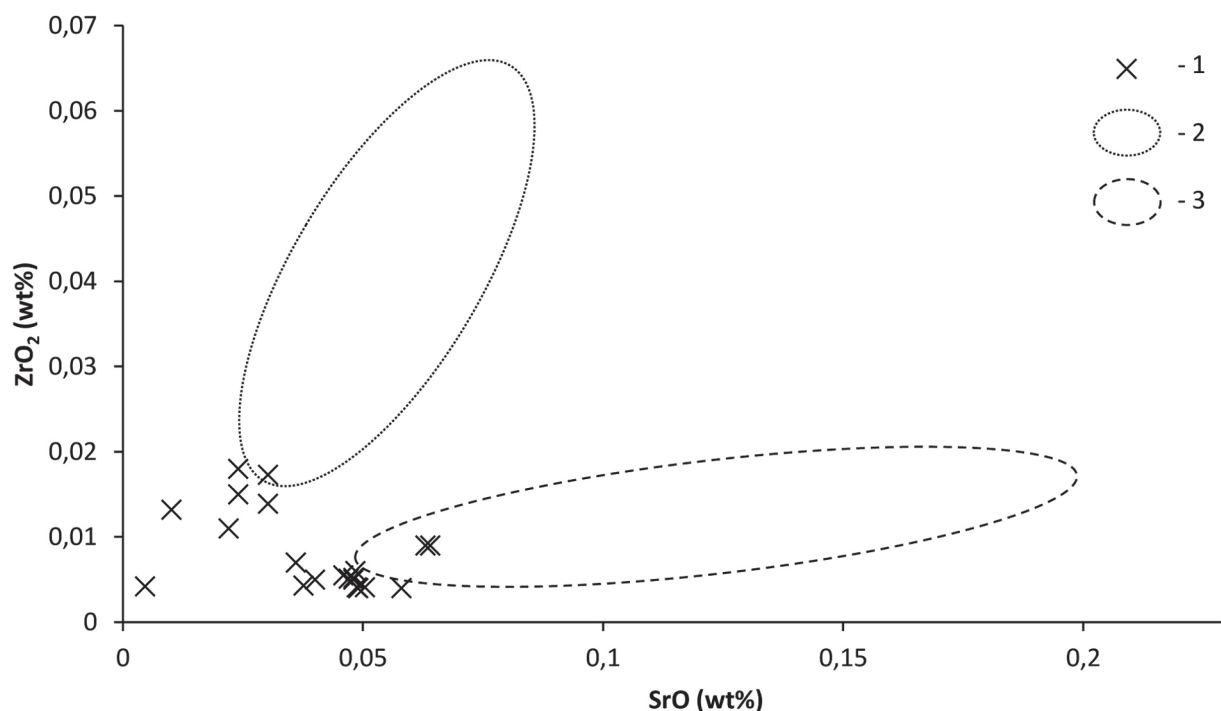
Pomimo tych różnic wydaje się, że surowcem użytym jako topnik szkieł znanych z Podłęża była, jak wspomniano już wyżej, soda naturalna (mineralna). Wskazuje na to nie tylko zaobserwowana w ich składzie chemicznym wysoka ilość Na<sub>2</sub>O i mała K<sub>2</sub>O, ale też niewielka zawartość związków, które wchodzi do szkieł razem z popiołami roślin, np. MgO czy P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (por. Hartmann *et al.* 1997, 552).

Podobne zawartości tlenków sodu i potasu odnotowano w szklach celtyckich z innych stanowisk okresu lateńskiego, ale w niektórych z nich częściej spotykane są tworzywa z wyższą zawartością Na<sub>2</sub>O. Na przykład badane fizykochemicznie przedmioty odkryte na osadzie otwartej w miejscowości Němčice na Morawach cechują się częstszym udziałem szkieł z dużą ilością tlenku sodu, powyżej 15% (por. Venclová *et al.* 2009, 395-396, ryc. 6), a w szklach z Podłęża Na<sub>2</sub>O występuje najczęściej w przedziale 12-15%, podobnie jak np. z *oppidum* w Manching (Gebhard 1989, 154, ryc. 57). W szklach z miejscowości Němčice średnie stężenie tlenku sodu wynosi 16,2% (Venclová *et al.* 2009, 396), a z Podłęża – 13,3% (nie uwzględniając

dwóch próbek pobranych z paciorka kubicznego, który nie jest związany z wytwórczością celtycką – 13,8%).

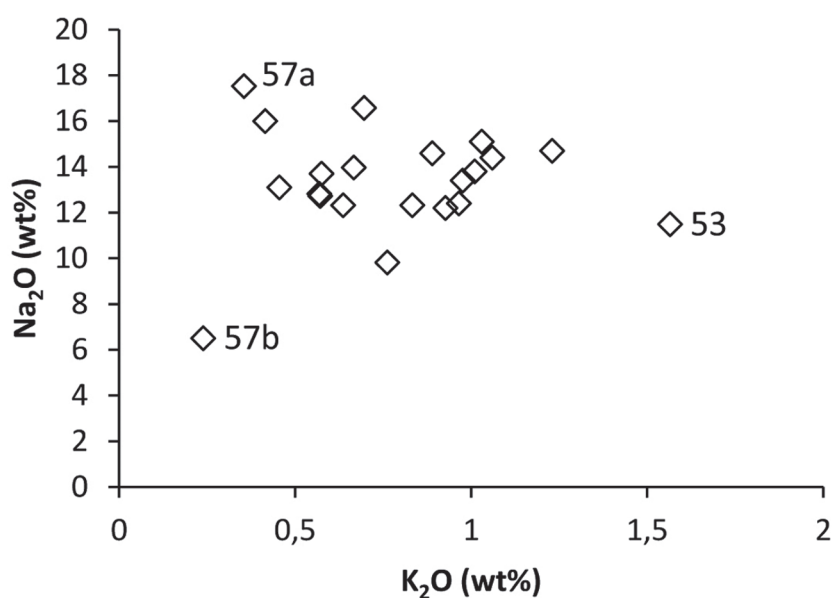
Zawartość utrwalaczy (stabilizatorów) w większości szkieł z Podłęża jest następująca: 5,8-10,8% CaO (średnio 7,6%) i 0,34-0,80% MgO (średnio 0,52%) (ryc. 7). I znów wyróżniają się tu szkla, z których wykonano paciorek sześcienny (próbki nry 57a i 57b); cechują się one bardzo niskimi stężeniami zarówno CaO (1,2% i 0,79%), jak i MgO (0,27% i 0,25%). Suma CaO i MgO waha się w pierwszej grupie od 6,2% do 11,4%, relacja CaO : MgO = 8,8-27, a proporcja MgO : (CaO + MgO) × 100% = 3,6-9,8, zaś w próbkach nry 57a i 57b pierwsza i druga z nich są niższe (wynoszą odpowiednio: 1,5% i 1,0%, oraz 4,6 i 3,2), zaś trzecia jest znacznie wyższa (tj. 18 i 24).

Gdyby uznać ustalenia T. Stawiarskiej (1984, tabela 5, ryc. 3 i 4) za odzwierciedlające rzeczywistą sytuację, można by przyjąć, że surowiec wapniowo-magnezowy wykorzystany (intencjonalnie lub nie) do produkcji najliczniejszej grupy szkieł swym składem przypominał wapien lub wa-

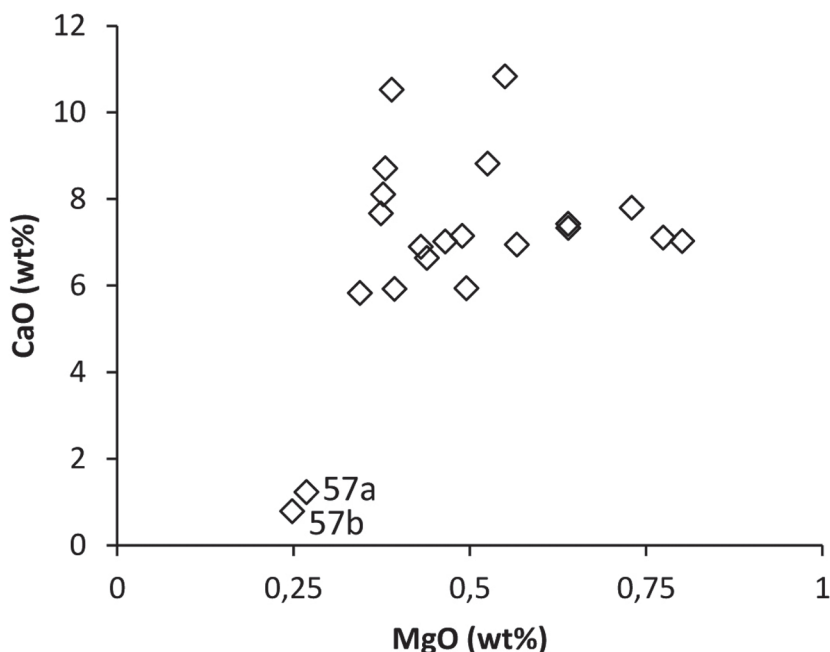


Ryc. 5. Korelacja zawartości SrO i  $ZrO_2$  w szklach: 1 – wszystkich barw z Podłęża; 2 – kobaltowych z Austrii datowanych na LT C1; 3 – kobaltowych z Austrii datowanych na LT C1a-Lt D1 (2-3 – schematyczny zasięg wg Karwowskiego 2004, ryc. 54). Opracował T. Purowski

Fig. 5. Correlation between content of SrO and  $ZrO_2$  in glass: 1 – in all colours from Podłęże; 2 – cobalt glass from Austria dated to LT C1; 3 – cobalt glassware from Austria dated to LT C1a-Lt D1 (2-3 – schematic range after Karwowski 2004, Fig. 54). Made by T. Purowski



Ryc. 6. Korelacja zawartości  $K_2O$  i  $Na_2O$  w szklach z Podłęża. Opracował T. Purowski  
Fig. 6. Correlation between content of  $K_2O$  and  $Na_2O$  in glass from Podłęże. Made by T. Purowski



Ryc. 7. Korelacja zawartości MgO i CaO w szklach z Podłęża. Opracował T. Purowski  
 Fig. 7. Correlation between content of MgO and CaO in glass from Podłęże. Made by T. Purowski

pień dolomityczny. Zdaniem tej autorki, w pierwszym przypadku proporcja  $\text{MgO} : (\text{CaO} + \text{MgO}) \times 100\% < 7,6$ , a w drugim waha się pomiędzy 7,6 a 10<sup>4</sup>. W szklach nry 57a i 57b, które charakteryzują się relacją  $\text{MgO} : (\text{CaO} + \text{MgO}) \times 100\% = 18$  lub 24, surowiec wapniowo-magnezowy mógł mieć skład chemiczny podobny do składu wapienia dolomitowego (próbka nr 57a) lub dolomitu (próbka nr 57b).

Tlenek wapnia może pełnić w szkle rolę nie tylko utrwalcza, ale też topnika zestawu (choć nie tak dobrego, jak tlenki sodu czy potasu) i w wysokich temperaturach zmniejsza lepkość szkła. Ponadto zwiększa jego odporność chemiczną i wytrzymałość mechaniczną (Nowotny 1959, 210-211). Niedobór tlenu wapnia w szkle sodowym może powodować, że szybko rozpuściłoby się w wodzie (Henderson 2000, 28-29). Z tego powodu zwraca uwagę niewielki procent CaO w próbce nr 57b. Tworzywo to zawiera jednak bardzo wysokie stężenie PbO (51,7%). Ilość CaO została więc zredukowana przez dodanie do szkła związków ołowiu (Hender-

son 2000, 28). Tlenek ołowiu tworzy z krzemionką krzemiany, które łatwo topnieją i są dość odporne na działanie wody (Nowotny 1959, 221).

Zawartość CaO i MgO w szklach celtyckich odkrytych w Polsce i w środkowej Europie jest na ogół zbliżona do zaobserwowanej w okazach z Podłęża (por. np. Girdwoyń 1986, tabele 1 i 2; Olczak 2005, tabele 1 i 2; Frána 2005, ryc. 6; Venclová *et al.* 2009, ryc. 7). W szklach z osady odsłoniętej w miejscowości Němčice na Morawach średnia zawartość CaO wynosi 6,6% (Venclová *et al.* 2009, 396), a w szklach z Podłęża – jak była już o tym mowa – 7,6%. Niższe zawartości CaO (przeważnie w przedziale 3-5%) zanotowano w szklach odkrytych w *oppidum* w Manching (Gebhard 1989, 155, ryc. 58).

Omawiając surowiec wapniowo-magnezowy wykorzystany do produkcji szkieł z Podłęża, należy się zastanowić, czy użyto go intencjonalnie, czy też dostał się do zestawu szklarskiego jako domieszka innych surowców, np. piasku. Zdaniem J.L. Szczapowej (1990, 87), wartość relacji surowca alkalicznego do wapniowo-magnezowego może wskazywać na zastosowanie receptury dwuskładnikowej (piasek + alkalia) lub trójskładnikowej (piasek + alkalia + surowiec wapniowy). Jeśli  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : (\text{CaO} + \text{MgO}) > 3,3$ , to można mówić o pierw-

<sup>4</sup> Nie wolno jednak zapominać o umowności takiego określenia surowca wapniowo-magnezowego, który był z pewnością bardziej zróżnicowany mineralogicznie (Stawiarska 1984, 41).

szej z nich, a gdy stosunek ten jest niższy – o drugiej. Jako drugie kryterium Autorka uznaje sumę tlenków wapnia i magnezu, tj.  $\text{CaO} + \text{MgO} > 6\%$  – trójskładnikowa norma recepturowa,  $\text{CaO} + \text{MgO} < 6\%$  – norma dwuskładnikowa (Ščapova 1990, 87)<sup>5</sup>. Niektórzy badacze mają jednak zastrzeżenia co do możliwości określenia receptury<sup>6</sup> na podstawie obliczenia wspomnianych proporcji (Dekówna 1980, 35-37). Kryteria klasyfikacji zaproponowane przez J.L. Szczapową nie znalazły potwierdzenia w przypadku szkieł z okresu rzymskiego z Gelligaer w Walii. M. Dekówna (1996, 23, 26) zwróciła bowiem uwagę, że w szklach tych proporcje  $\text{CaO} : \text{MgO}$  oraz  $\text{SiO}_2 : (\text{CaO} + \text{MgO})$  są zbieżne z niektórymi wynikami uzyskanymi dla piasków egipskich oraz znad rzeki Belus w Izraelu. Doszła więc do wniosku, że wytopiono je najprawdopodobniej z zestawu dwuskładnikowego: piasku bogatego w wapń oraz z sody. Gdyby jednak zaakceptować propozycję J.L. Szczapowej, należałoby przyjąć, że szkła z Podłęża wykonano przy użyciu piasku i alkaliów (próbki nr 57a i 57b) lub piasku, alkaliów i dodanego osobno surowca wapniowego (pozostałe próbki). W przypadku pierwszych dwóch szkieł proporcja  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : (\text{CaO} + \text{MgO}) > 3,3$  (wynosi 11,9 i 6,5), w pozostałych – jest mniejsza niż liczba 3,3 (tj. od 1,2 do 2,4). Nie można jednak wykluczyć, że do produkcji szkieł zawierających wyższe stężenia  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  zestaw sporządzono według receptury dwuskładnikowej: piasku bogatego w wapń oraz sody mineralnej.

Jak była już o tym mowa, większość analizowanych szkieł (10 egz.) ma barwę niebieską (ryc. 1; tabela 3:52, 53, 54, 55, 56a, 56c, 58a, 102, 103b, 104c). Przeprowadzone badania potwierdziły wcześniejsze ustalenia, że szkła takie barwione były kobaltem. W większości próbek wykryto zawartość  $\text{CoO}$  w granicach 0,08-0,27% (średnio 0,12%). Nieco niższą (0,02%  $\text{CoO}$ ) zauważono jedynie w szkłe osnowy paciorka oczkowego (nr próbki 56a)<sup>7</sup>. Tlenek kobaltu barwi na niebiesko, jeśli

znajduje się w szkłe powyżej 0,005% (*Principes...* 2002, tabela 3). Uznaje się, że „wczesne” szkła celtyckie cechują się niewielką zawartością kobaltu czy manganu, i dopiero od LT C1b ilość tych związków w szkłe wyraźnie wzrasta (Gebhard 1989, 158, ryc. 60 i 61; 2010, 6-8, ryc. 5 i 8). W analizowanym zbiorze nie odkryto więc szkieł niebieskich charakterystycznych dla początkowej fazy (LT C1a) produkcji bransolet szklanych.

Dodać też należy, że w szklach niebieskich z Podłęża dostrzeżono, że proporcja  $\text{CoO} : \text{CuO}$  jest najczęściej zbliżona i wynosi od 1,1 do 1,5; w dwóch szklach jest niższa (0,7 i 0,8), a w dwóch wyższa (1,9 i 2,2). Wysoka zawartość kobaltu jest więc związana z wysokim stężeniem miedzi. Może to wskazywać na wykorzystywanie w produkcji szkieł celtyckich rud miedzi bogatych w kobalt (Henderson 1985, 282; Braziewicz *et al.* 1996, 46).

W szklach przezrzystych purpurowych (ryc. 1: 101, 106; tabela 3:101, 106) zawartość tlenu kobaltu i miedzi jest na znacznie niższym poziomie (0,003%  $\text{CoO}$  i 0,01%  $\text{CuO}$ ) niż w szklach koloru niebieskiego. Odwrotną sytuację zaobserwowano w przypadku manganu: w szklach purpurowych wykryto 2,6%  $\text{MnO}$ , a w niebieskich 0,01-0,34%  $\text{MnO}$ . Nie ma wątpliwości, że mangan miał największy wpływ na barwę i przezroczystość szkieł purpurowych z Podłęża. Wysoką jego zawartość (> 1%, zwykle w przedziale 2-3%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) zaobserwowano także m.in. w szklach fioletowych z osady odsłoniętej w miejscowości Němčice na Morawach oraz ze stanowisk w dzisiejszej Holandii (Venclová *et al.* 2009, 398, 414).

Zdaniem R. Gebharda (1989, 72, 165), prawdopodobnie przez przypadek lub w trakcie eksperymentowania ze związkami manganu, pierwsze szkła purpurowe wytopiono pod koniec środkowego okresu lateńskiego (LT C2). Szkła takiej barwy datuje się najczęściej od końca II po I w. p.n.e. (Gebhard 2010, 8, ryc. 8). Ponieważ szkła jasnopurpurowe z Podłęża datowane są na LT C1b (Dziegielewski, Purowski 2011, 80, 89), wydaje się uprawnione przyjęcie hipotezy, że eksperymenty z manganem, w wyniku których uzyskano szkło omawianej barwy, prowadzono znacznie wcześniej niż się do tej pory zwykło przyjmować.

Przyglądając się składnikom śladowym, można dostrzec, że w szklach purpurowych wystąpiła podwyższona zawartość wanadu (0,015%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) w stosunku do pozostałych tworzyw z Podłęża (< 0,005% [średnio 0,002%]  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), ale też wyższa

<sup>5</sup> Należy zwrócić uwagę, że badaczka nie przewiduje, jak należałoby scharakteryzować szkło, w którym  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : (\text{CaO} + \text{MgO}) = 3,3$ , a  $\text{CaO} + \text{MgO} = 6\%$ .

<sup>6</sup> Receptura to przepis podający rodzaje i ilości surowców wprowadzanych świadomie do zestawu szklarskiego (Dekówna 1980, 36; Stawiarska 1984, 22).

<sup>7</sup> Co ciekawe, w szkłe barwy niebieskiej, z którego wykonano jedną z warstw oczka (próbka nr 56c), koncentracja  $\text{CoO}$  jest czterokrotnie wyższa. Oznacza to, że szkło osnowy i dekoracji barwiono w odmienny sposób.

niż w szklach purpurowych z Moraw i Holandii (0,001-0,003%; Venclová *et al.* 2009, tabela 13).

Bardzo niską zawartością tlenków kobaltu (0,0002%) i miedzi (0,001%), ale też manganu (0,01%) i żelaza (0,25%), cechuje się szkło barwy bursztynowej (ryc. 1:107b; tabela 3:107b). W tworzywach podobnego koloru nie występują wyższe zawartości składników barwiących (Gebhard 1989, 165-166; Braziewicz *et al.* 1996, 56; Venclová *et al.* 2009, 402), ciężko więc wskazać, który związek miał największy wpływ na ich kolor i przezroczystość. Zdaniem J. Olczaka (2005, 223, 224), barwa szkła „ciemnożółtego” („miodowego”) może być wynikiem obecności w nim związków żelaza. Przychylając się do propozycji tego badacza, można dodać, że szkło bursztynowe nie było zapewne celowo barwione, a swój kolor zawdzięcza związkowi żelaza obecnemu w piasku.

Szkło barwy czarnej (ryc. 1:57a; tabela 3:57a) cechuje się bardzo wysoką zawartością tlenku żelaza (16,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz nieco wyższą niż u pozostałych szkieł zawartością tytanu (0,22%  $\text{TiO}_2$ ). Ten ostatni jest częstym zanieczyszczeniem piasków, a jego rola w masie szklanej może polegać na wzmacnianiu zabarwienia nadawanemu jej przez żelazo (Nowotny 1959, 230; 1969, 117). Także związki żelaza są częstym składnikiem piasku, ale ich duża zawartość w szkłe nr 57a dowodzi, że wprowadzono je do zestawu szklarskiego osobno (nie tylko z piaskiem), jako barwnik.

Trzy szkła badanego zbioru są opakowe i mają barwę żółtą (ryc. 1:57b, 103a, 104b). Były one mącone i barwione najpewniej antymonianem ołowiu  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (por. Henderson 2000, 27). W dwóch z nich (próbki nry 103a i 104b), zawierających odpowiednio 1,08% i 1,87%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  oraz 12,6% i 17,3%  $\text{PbO}$ , iloraz  $\text{PbO} : \text{Sb}_2\text{O}_5$  jest podobny – wynosi 9,3 i 11,7 (tabela 3:103a, 104b). Można więc przypuszczać, że posłużono się surowcem o zbliżonym składzie chemicznym dodanym w podobnych proporcjach do zestawu szklarskiego. Inaczej było

w przypadku szkła nr 57b, zawierającego dużo więcej antymonu (3,48%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) i ołowiu (51,7%  $\text{PbO}$ ; tabela 3:57b), cechującego się relacją  $\text{PbO} : \text{Sb}_2\text{O}_5 = 14,9$ .

Dotychczasowe badania wskazują, że antymonian ołowiu używany był do produkcji opakowych żółtych szkieł niemal od początku ich wytwarzania po okres rzymski (Turner, Rooksby 1959; Tite *et al.* 2008, 67). Związkiem tym barwione i mącone były m.in. żółte szkła okresu halszackiego odkryte na obszarach obecnej Polski (Purowski 2012; 2013; Purowski *et al.* 2012; 2014). W badanych do tej pory celtyckich szklach o takiej przezroczystości i kolorze również zauważono podwyższone stężenia  $\text{PbO}$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (np. Venclová *et al.* 2009, 402, tabela 4). W okazach barwy żółtej z Podłęża nie dostrzeżono natomiast wyższej zawartości cyny (Sn) – środka mącącego, odkrytego w niektórych szklach celtyckich tej barwy z okresu późnolateńskiego (Henderson 1989, 50-52, ryc. 2.8; Braziewicz *et al.* 1996, 57), a najwcześniej z LT C2 (Venclová *et al.* 2009, 416).

Szkła białe w okresie halszackim D barwione i mącone były związkami antymonu, cyny lub fosforu (Purowski 2012, 264-265; Purowski *et al.* 2012, 162-163; Purowski *et al.*, w druku). Tworzywa takiego koloru z Podłęża (ryc. 1:56b, 104a, 107a) barwione i mącone były związkami antymonu, najpewniej antymonianem wapnia –  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (por. Henderson 2000, 35; Shortland 2002, 519); we wszystkich natrafiono bowiem na wysokie stężenie  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (8,41%, 2,64% i 2,59%). Dużą zawartość antymonu wykryto także w innych szklach okresu lateńskiego barwy białej (Braziewicz *et al.* 1996, 57).

Szkło żółtobiałe z Podłęża (ryc. 1:58b) nie zawiera znacznych stężeń ołowiu (0,05%  $\text{PbO}$ ), można więc przypuszczać, że starano się nadać mu barwę białą, dodając niewielkie ilości antymonianu wapnia (zawierało 0,46%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ). Prawdopodobnie dość duża zawartość  $\text{MnO}$  (0,75%) w tworzywie nr 58b doprowadziła do jego częściowego odbarwienia.

## 6. PODSUMOWANIE

Cele badawcze wskazane we *Wstępie* niniejszej pracy zostały w dużej części osiągnięte. Udało się stwierdzić, że:

1) Szkła odkryte w Podłężu (poza próbką nr 105) wytopiono przy użyciu piasku oraz sody naturalnej. Są to tzw. szkła LMG – charakteryzujące

się niską zawartością potasu i magnezu, wykonane według receptury o tradycjach wschodnionadśródziemnomorskich, a w Europie rozpowszechnione od okresu halszackiego. Nie można wykluczyć, że w przypadku niektórych szkieł dodano do zestawu szklarskiego dodatkowo trzeci składnik (poza



piaskiem i sodą naturalną) – surowiec wapniowo-magnezowy. Jest jednak równie prawdopodobne, że szkła te wykonano według receptury dwuskładnikowej (w takim przypadku wapń i magnez przedostałyby się do szkła razem z innymi surowcami – głównie z piaskiem).

2) Największy wpływ na barwę szkieł niebieskich z Podłęża miał z pewnością kobalt. Za przezroczystość i kolor pozostałych odpowiadały: w przypadku szkieł purpurowych – mangan, czarnego – żelazo i tytan, żółtych – antymonian ołowiu, białych – antymonian wapnia, żółtobiałego – antymonian wapnia i związki manganu. Prawdopodobnie związki żelaza, które przedostały się do masy szklanej z piaskiem, spowodowały, że szkło nr 107b ma barwę bursztynową.

3) Skład chemiczny szkła bransolety uznanej za najstarszą na omawianym stanowisku (próbka nr 105) znacznie odbiega od tworzyw pozostałych wyrobów – reprezentuje szkło „potasowe”, które nie było znane Celtom; wykonano je najprawdopodobniej znacznie później. Bursztynowe szkło (ryc. 1:107b) najmłodszej typologicznie bransolety z Podłęża (zapewne grupy 7b), datowanej na przełom LT C/D (Dzięgielewski, Purowski 2011, 89), nie różni się w istotny sposób od tworzywa innych przedmiotów składem chemicznym (jedyna różnica jest taka, że nie zawiera większych ilości środków barwiących, takich jak kobalt czy miedź). Natomiast w szklach jasnopurpurowych odkryto duże ilości manganu, co pozwala na wysunięcie hipotezy o stosowaniu tego składnika do barwienia szkieł wspomnianego koloru wcześniej (od LT C1b) niż się do tej pory przyjmowało. Warto podkreślić, że oba szkła jasnopurpurowe cechują się niemal identycznym składem chemicznym, co dowodzi, że wykonano je w tym samym warsztacie według jednokowej receptury i z surowców o bardzo zbliżonym składzie chemicznym.

4) Tworzywo paciorka o formie kubicznej (datowanego na okres lateński, ale niezwiązanego z kulturą celtycką) wyraźnie różni się składem od pozostałych szkieł. Do jego produkcji wykorzystano surowce główne o innym składzie chemicznym oraz barwniki dodane w odmiennych proporcjach niż w szklach celtyckich. Najprawdopodobniej wytopiono je w innym warsztacie niż szkła celtyckie odkryte w Podłężu.

5) Szkła z Podłęża cechują się podobnym składem chemicznym, jaki zaobserwowano w innych okazach ze środkowej Europy. Porównując

je do tworzyw z osady odsłoniętej w miejscowości Němčice na Morawach, można omawiane w niniejszej pracy szkła zaliczyć do grup A, B, C i F według podziału N. Venclovéj *et al.* (2009). Grupa A, składająca się z dwóch podgrup (Aa – szkła niebieskie; Ab – szkła jasnozielone), charakteryzuje się niską zawartością glinu ( $< 1,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ), manganu ( $< 0,04\% \text{Mn}_2\text{O}_3$ ), baru i strontu (łącznie  $< 0,07\%$ ) oraz kobaltu, miedzi i tytanu (Venclová *et al.* 2009, 416, ryc. 18, tabela 7). Bransolety (grup 6b i 14) zrobione ze szkła tej grupy chemicznej datowane są wcześniej, od LT C1a. W materiale z Podłęża podobnymi zawartościami wymienionych składników charakteryzują się tworzywa barwy niebieskiej (nry 54, 55 [paciorki] i 104c [bransoleta]), ale też białej (nr 104a [dekoracja bransolety]) i żółtej (nr 104b [ornament bransolety]). Również szkło czarne (nr 57a) i żółte (nr 57b), z którego wyprodukowano paciorki kubiczne (niezwiązany ze szklarstwem celtyckim), cechuje się niewielką zawartością glinu i manganu oraz bardzo niską baru i strontu. Bransoleta z Podłęża (nr 104) nie należy do egzemplarzy najwcześniejszych, które można by umieścić w fazie LT C1a, a raczej należałoby ją datować nieco później – na LT C1b-C2 (Dzięgielewski, Purowski 2011, 88-89).

Szkła niebieskie grup B i C charakteryzują się nieco wyższym udziałem glinu ( $> 1,9\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ), manganu (średnio  $0,25\% \text{Mn}_2\text{O}_3$  dla grupy B i  $0,42\% \text{Mn}_2\text{O}_3$  dla grupy C) oraz strontu i baru (Venclová *et al.* 2009, ryc. 18 i 19, tabele 8 i 9). Datowane są one na LT C1-C2; ze szkła zaliczonych do tych grup chemicznych wykonano bransolety następujących grup formalnych: 3a, 11a, 13, 14, 15 i 16. Zbliżone składem chemicznym do tych szkieł są niektóre okazy z Podłęża barw: niebieskiej (nry 52, 53, 56a, 56c, 58a, 102, 103b), białej (nry 56b, 107a), żółtej (nr 103a), żółtobiałej (nr 58b) oraz bursztynowej (nr 107b). Chronologia bransolety z Podłęża wykonanej ze szkła niebieskiego (nr 102) odpowiada przyjętej przez N. Venclová i jej współpracowników dla grup B i C, ale bransolety cechującej się bursztynowym kolorem (nr 107) jest już nieco młodsza (przełom LT C/D).

Szkła fioletowe (purpurowe) grupy F wyróżniają się głównie dużą ilością manganu, ale też nieco wyższą zawartością strontu i baru (Venclová *et al.* 2009, ryc. 19). Są one datowane późno, do LT D. Bransolety o barwie jasnopurpurowej z Podłęża uznano za dość wczesne, wykonane w LT C1b (Dzięgielewski, Purowski 2011, 80). Warto dodać,

że szkła omawianej barwy z Podłęża (nry 101 i 106) charakteryzują się także wyższym udziałem wana-  
du ( $0,015\% \text{ V}_2\text{O}_5$ ). W młodszych szklach fioleto-  
wych z Moraw i Holandii zawartość tego składnika  
nie przekracza  $0,004\%$ , czyli jest dużo niższa.

Podobne kryteria klasyfikacji do zapropono-  
wanych przez N. Venclová *et al.* (2009) przyjęli  
G. Březinova *et al.* (2013), dzieląc szkła ze Słowac-  
ji na dwie grupy technologiczne. Zdaniem autorów  
nieco odmienny skład chemiczny szkieł odkrytych  
na Słowacji może odzwierciedlać różną jakość nie-  
których surowców użytych w procesie produkcyj-  
nym, inny czas ich wykonania albo wytopienie ich  
w wielu warsztatach (Březinova *et al.* 2013, 127).  
Podobnie należy interpretować różnicę w składzie  
chemicznym szkieł z Podłęża. Trzeba jednak zwró-  
cić uwagę, że niektóre odmienności mają związek  
przede wszystkim z zastosowaniem surowców uzu-  
pełniających. Jest oczywiste, że część składników  
przedostała się do masy szklanej także (a niekiedy  
– niemal wyłącznie) z surowcem barwiącym szkło,  
który był inny w przypadku tworzyw żółtych, nie-  
bieskich czy purpurowych.

Ponieważ składniki główne w szklach celtyc-  
kich z różnych obszarów europejskich z III-I w.  
p.n.e. występują przeważnie na zbliżonym pozio-  
mie, jest prawdopodobne, że szkła te zostały wy-  
topione z podobnych surowców i według tej samej  
receptury. Nie jest pewne, czy szkło, z którego  
wykonano celtyckie ozdoby, wytopiono w Euro-  
pie czy też w warsztatach wschodnionadśródziem-  
nomorskich (Březinova *et al.* 2013, 128). Na ten  
ostatni obszar może wskazywać fakt, że omawiane  
tworzywa produkowano przy pomocy sody mine-  
ralnej (natronu), nieznannej w środkowej Europie.  
Niewykluczone więc, że szkło, z którego Celtowie  
wytwarzali oryginalną biżuterię, wytopiono w „hu-  
tach” funkcjonujących na obszarze wschodnionad-  
śródziemnomorskim, a następnie w formie półpro-  
duktów dostarczono je do celtyckich warsztatów  
przetwórczych (Venclová *et al.* 2009, 403, 415). Na  
obecnym etapie badań trudno stwierdzić, czy trafiło  
do Europy jako szkło gotowe, niewymagające do-

kania środków barwiących, czy też prace nad jego  
kolorem i przezroczystością wykonano w lokalnych  
pracowniach na Starym Kontynencie (Venclová *et al.*  
2009, 419). Zdaniem N. Venclovej *et al.* (2009,  
419), używanie składników głównych o zbliżonym  
składzie chemicznym do wytopu szkieł w okresach  
halsztackim D i lateńskim powoduje, że nie można  
obecnie wskazać cech odróżniających poszczegól-  
ne warsztaty szklarskie. Warto jednak podkreślić,  
że w zbiorze szkieł z Podłęża udało się potwier-  
dzić wiele różnic pomiędzy szklami celtyckimi  
(wytopionymi być może w warsztatach wschod-  
nionadśródziemnomorskich) oraz szkłem osnowy  
i ornamentu paciorka kubicznego (wytopionymi  
w innym warsztacie, być może na północnym Nad-  
czarnomorzu)<sup>8</sup>.

## Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania  
Panu mgr. Karolowi Dziegielewskiemu z Instytutu  
Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego za prze-  
kazanie nam przedmiotów szklanych z Podłęża do  
badań laboratoryjnych.

Analizy składu chemicznego szkła bransolet  
i rozdzielacza do kolii zostały sfinansowane z gran-  
tu NCN 2011/01/B/ST4/00478, pt. *Zastosowanie  
ablacji laserowej z detekcją ICP-MS w badaniach  
obiektów unikatowych*, a analizy szkła paciorków  
wykonano w ramach projektu badawczego nr  
NN109 202138, pt. *Technologia wyrobu przedmio-  
tów szklanych z wczesnej epoki żelaza odkrytych  
w międzyrzeczu Odry i Wisły*, finansowanego przez  
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

---

<sup>8</sup> Należy tu dodać, że szkła białe w podokresie halsz-  
tackim D z pewnością wytapiane były w różnych warszta-  
tach. Jest bardzo prawdopodobne, że szkła cechujące się  
wyższą zawartością cyny wykonywano w ośrodkach pro-  
dukcyjnych północnego Nadczarnomorza (Purowski *et al.*  
2012, 164; Henderson 2013, 367).

## BIBLIOGRAFIA

- Arletti R., Maiorano C., Ferrari D., Vezzalini G., Quartieri S. 2010. The first archaeometric data on polychrome Iron Age glass from sites located in northern Italy. *Journal of Archaeological Science* 37, 703-712.
- Braun C. 1983. Analysen von Gläsern aus der Hallstattzeit mit einem Exkurs über römische Fenstergläser. (W:) *Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit I. Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte* 5. Mainz am Rhein, 129-178.
- Braziewicz J., Karwowski M., Jaskóła M. 1996. Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej do określania stężenia pierwiastków w szkle zabytków celtyckich z Polski. *Archeologia Polski* 41 (1-2), 39-63.
- Březinová G., Venclová N., Frána J., Fikrlé M. 2013. Early blue glass bracelets in the Middle Danube region. *Slovenská archeológia* 61 (1), 107-142.
- Dekówna M. 1980. *Szkło w Europie wczesnośredniowiecznej*. Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk.
- Dekówna M. 1996. Szkło okienne z fortu rzymskiego w Galligaer w południowej Walii. *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Archeologia* 26, *Archeologia szkła* 7, 7-68.
- Dekówna M. 2000. Zagadkowe szkło z Cösitz, Kr. Köthen. *Archeologia Historica Polona* 8, 183-204.
- Dekówna M., Purowski T. 2012. Znaleźiska związane ze szklarstwem oraz okazy z kwarcu ze stanowiska Janów Pomorski 1. (W:) M. Bogucki, B. Jurkiewicz (red.), *Janów Pomorski stan. 1, Wyniki ratowniczych badań archeologicznych w latach 2007-2008. Studia nad Truso* 1/3. Elbląg, 65-260.
- Dzięgielewska M., Dzięgielewski K., Nowak M., Szczerba R. 2006. Osada grupy wyciąsko-złotnickiej oraz osada ze środkowego okresu lateńskiego i wczesnego okresu wpływów rzymskich w Podłężu (stan. 17), pow. Wieliczka, w świetle badań w latach 2003-2004. (W:) *Raport 2003-2004. Tom 2. Wstępne wyniki konserwatorskich badań archeologicznych w strefie budowy autostrad w Polsce za lata 2003-2004. Zeszyty Ośrodka Ochrony Dziedzictwa Archeologicznego, seria B: Materiały archeologiczne*. Warszawa, 638-676.
- Dzięgielewski K., Dzięgielewska M. 2012. Podłęże, Fundstelle 17, Polen. Gem. Niepołomice, Kreis Wieliczka, Małopolska. Multikulturelle Fundstelle (u.a. keltische Siedlung). (W:) S. Sievers, O.H. Urban, P.C. Ramsel (red.), *Lexikon zur keltischen Archäologie. Mitteilungen der Prähistorischen Kommission* 73. Wien, 1500-1501.
- Dzięgielewski K., Purowski T. 2011. Uwagi o datowaniu i technikach wykonania celtyckich ozdób szklanych z osady w Podłężu koło Krakowa (stanowisko 17). *Przegląd Archeologiczny* 59, 75-135.
- Frána J. 2005. Chemie a technologie laténského skla. (W:) *Historie sklářské výroby v českých zemích* I. Praha, 43-51.
- Galibin V.A. 2001. *Sostav stekla kak arheologičeckij istočnik*. Sankt-Peterburg.
- Gebhard R. 1989. *Der Glasschmuck aus dem Oppidum von Manching. Die Ausgrabungen in Manching* 11. Stuttgart.
- Gebhard R. 2010. Celtic Glass. (W:) B. Zorn, A. Hilgner (red.), *Glass along the Silk Road from 200 BC to AD 1000*. Mainz, 3-13.
- Girdwoyń A. 1986. Celtic glass bracelets from excavations in Poland. A technological study. *Archeologia Polona* 25/26, 199-208.
- Gratuze B. 2009. Les premiers verres au natron retrouvés en Europe occidentale: composition chimique et chrono-typologie. (W:) K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, L. Van't dack (red.), *Annales du 17<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre. Annales of the 17th Congress of the International Association for the History of Glass*. Antwerp, 8-14.
- Gratuze B., Billaud Y. 2003. La circulation des perles en verre dans le Bassin Méditerranéen, de l'Âge du Bronze moyen jusqu'au Hallstatt. (W:) D. Foy, M.-D. Nenna (red.), *Échanges et commerce du verre dans le monde antique. Actes du colloque de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre Aix-en-Provence et Marseille 7-9 juin 2001. Monographies instrumentum* 24. Montagnac, 11-15.
- Greiner-Wronowa E. 2012. Archeometria szkieł historycznych. *Prace Komisji Nauk Technicznych PAU V*, 31-44.
- Haevernick Th.E. 1960. *Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittelund Spätlatènezeit auf dem europäischen Festland*. Bonn.
- Hartmann G., Kappel I., Grote K., Arndt B. 1997. Chemistry and Technology of Prehistoric Glass from Lower Saxony and Hesse. *Journal of Archaeological Science* 24/6, 547-559.
- Henderson J. 1985. The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology* 4/3, 267-291.
- Henderson J. 1988. Glass production and Bronze Age Europe. *Antiquity* 62, 435-451.
- Henderson J. 1989. The scientific analysis of ancient glass and its archaeological interpretation. (W:) J. Hender-

- son (red.), *Scientific analysis in archaeology and its interpretation*. Oxford, 30-62.
- Henderson J. 2000. *The science and archaeology of materials*. London-New York.
- Henderson J. 2013. *Ancient glass: an interdisciplinary exploration*. Cambridge.
- Jokubonis C., Wobrauschek P., Zamini S., Karwowski M., Trnka G., Stadler P. 2003. Results of quantitative analysis of Celtic glass artefacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 58, 627-633.
- Karwowski M. 2004. *Latènezeitlicher Glasringschmuck aus Ostösterreich*. Wien.
- Karwowski M. 2012. Die Glastechnik und ihre Entwicklung in der Latène-Kultur – fremder Einfluss oder eigene Kreativität?. (W:) *Technologieentwicklung und –transfer in der Hallstatt- und Latènezeit. Beiträge zur Ur- und Frühgeschichte Mitteleuropas* 65. Langenweissbach, 243-252.
- Nikita K., Henderson J. 2006. Glass analyses from Mycenaean Thebes and Elateia: compositional evidence for a Mycenaean glass industry. *Journal of Glass Studies* 48, 71-120.
- Nowotny W. 1959. *Podstawy technologii szkła, część I*. Warszawa.
- Nowotny W. 1969. *Szkła barwne*, wyd. II. Warszawa.
- Olczak J. 1999. Nowe materiały do dziejów użytkowania szkła na ziemiach polskich (część 3). *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Archeologia* 27, *Archeologia szkła* 8. Toruń, 3-52.
- Olczak J. 2005. W sprawie wytwórczości szklarskiej w celtyckim oppidum w Straym Hradisku na Morawach. *Folia Praehistorica Posnaniensia* 13/14, 215-229.
- Panighello S., Orsega E.F., van Elteren J.T., Selih V.S. 2012. Analysis of polychrome Iron Age glass vessels from Mediterranean I, II and III groups by LA-ICP-MS. *Journal of Archaeological Science* 39, 2945-2955.
- Pietrzak M. 1987. Cmentarzysko z młodszego okresu przedrzymskiego i wpływów rzymskich w Rumi, woj. gdańskie. (W:) B. Went (red.), *Rumia. Cmentarzysko z młodszego okresu wpływów rzymskich*. Gdańsk, 1-212.
- Principes...* 2002. *Principes de description des verres anciens depuis les temps les plus reculés jusqu'au XIII<sup>e</sup> siècle de n.è.*, M. Dekówna, J. Olczak (red.). Warszawa-Toruń.
- Purowski T. 2010. Paciorki szklane zdobione linią zygzakowatą odkryte w międzyrzeczu Odry i Wisły na stanowiskach z wczesnej epoki żelaza. *Archeologia Polski* 55 (1-2), 23-88.
- Purowski T. 2012. *Wyroby szklane w kulturze lużyckiej w międzyrzeczu Noteci i środkowej Odry. Studium archeologiczno-technologiczne*. Warszawa.
- Purowski T. 2013. Wyroby ze szkła i „szklistego fajansu” odkryte na cmentarzysku kultur lużyckiej i regionalnej grupy kręgu halsztackiego w Domasławiu, pow. wrocławski. *Archeologia Polski* 58 (1-2), 23-87.
- Purowski T., Dzierżanowski P., Bulska E., Wagner B., Nowak A. 2012. A study of glass beads from the Hallstatt C-D from Southwestern Poland: Implications for glass technology and provenance. *Archaeometry* 54, 144-166.
- Purowski T., Wagner B., Bulska E., Syta O., Dzierżanowski P. 2014. Glassy faience from the Hallstatt C period in Poland: a chemico-physical study. *Journal of Archaeological Science* 50, 288-304.
- Purowski T., Nowak A., Wagner B., Bulska E. w druku. Badania składu chemicznego szkła paciorków z cmentarzyska w Modlnicy. (W:) K. Dzięgielewski, *Zespół osad z młodszej epoki brązu i wczesnej epoki żelaza oraz cmentarzysko z wczesnej epoki żelaza na stanowisku 5 w Modlnicy, pow. Kraków*.
- Shortland A.J. 2002. The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass. *Archaeometry* 44 (4), 517-530.
- Stawiarska T. 1984. *Szkła z okresu wpływów rzymskich z północnej Polski. Studium technologiczne*. Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk-Lódź.
- Stolpiak B. 1988. Szkło w kulturze społeczeństw przeworskich Kujaw – aspekt technologiczny. (W:) *Kontakty pradziejowych społeczeństw Kujaw z innymi ludami Europy*. Inowrocław, 229-265.
- Szczapowa J.L. 1973. Zasady interpretacji analiz składu szkła zabytkowego. *Archeologia Polski* 18 (1), 15-72.
- Ščapova J.L. 1983. *Očerki istorii drevnego steklodeliã*. Moskva.
- Ščapova J. 1990. Comments on chemical technology. (W:) T. Malinowski (red.), *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland. Archeologia interregionalis* XII. Słupsk, 87-106.
- Tite M., Pradell T., Shortland A. 2008. Discovery, production and use of tin based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: a reassessment. *Archaeometry* 50, 67-84.
- Towle A., Henderson J., Bellintani P., Gambacurta G. 2001. Frattesina and Adria: report of scientific analyses of early glass from the Veneto. *Padusa* 37, 7-68.
- Turner W.E.S., Rooksby H.P. 1959. A study of the opalising agents in ancient opal glasses throughout Tyree thousand four hundred years. *Glasmittelberichte* 32K, VIII/17-28.

Venclová N. 1990. *Prehistoric glass in Bohemia*. Praha.  
 Venclová N., Hulínský V., Frána J., Fikrlé M. 2009.  
 Němčice a zpracování skla v latěnské Evropě. *Archeo-  
 logické rozhledy* 61, 383-426.

Venclová N., Hulínský V., Henderson J., Chenery S., Šulová L., Hložek, J. 2011. Late Bronze Age mixed-alkali glasses from Bohemia. *Archeologické rozhledy* 53, 559-585.

## CHEMICAL ANALYSES OF GLASS FROM THE SETTLEMENT OF THE LA TÈNE CULTURE IN PODŁĘŻE NEAR KRAKÓW

### SUMMARY

In Podłęże near Kraków, 63 pieces of glass were discovered on the settlement of the La Tène culture (Dzięgielewski and Purowski 2011). The chemical composition of 22 pieces of glass from 14 objects from this site (6 bracelets, 1 spacer bead and 7 beads) have been discussed in this article (Fig. 1; Table 1). Items made undoubtedly in Celtic workshops have been selected, as well as those probably not connected with the Celtic culture, but dated to the La Tène period (cube-shaped bead – Fig. 1:57). A strongly damaged light blue bracelet (Fig. 1:105) and a fragment of spacer bead (Fig. 1:103), discovered in the same building No. 1965, have been recognized as one of the oldest glass items from this site (LT C1 or perhaps even LT C1a). According to the initial hypothesis, the bracelet was thought to represent the 12a Group following the classification by Th. E. Haevernick (1960), corresponding to the Row 2-3 or 7 by R. Gebhard (1989). Somewhat younger fragment of a bracelet from the 13a Group (Row 4) (Fig. 1:102) was found in the feature No. 487, which can be dated to LT C1b-C2 (Dzięgielewski and Purowski 2011, Table 2:18). Two pieces of light purple bracelets (Fig. 1:101, 106) belong to the 6a Group or to the Row 11a. The colour of the glass from Podłęże is different from the late La Tène glass, so it has been considered to be attributed most likely to the LT C1b (Dzięgielewski and Purowski 2011). The fragment of a bracelet or an armband made of blue glass and decorated with white and yellow strands, referring to the 11b Subgroup and the Row 19 (Fig. 1:104), has been dated to the LT C1b-C2. According to the formal classification, the youngest bracelet from the discussed set of glassware is an item probably representing the 7b Group (similar to the Row 14), made of amber-coloured and white glass (Fig. 1:107). Beads discovered in Podłęże (Fig. 1:52-58) represent the formal types, which cannot be accurately placed in a specific phase of the La Tène period (Dzięgielewski and Purowski 2011).

Analyses of the chemical composition of the glasses from Podłęże were made using the LA-ICP-MS method (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spec-

trometry) (Table 3). The parameters describing the operating conditions of the laser are provided with parameters describing the operation of the ICP-MS in Table 2.

The glass object discovered in Podłęże (except the sample No. 105) were melted using sand and natural soda. They are the so-called LMG glass (Low Magnesium Glass) – characterized by low potassium and magnesium content (Fig. 2; 6), made according to the East Mediterranean traditions and spread in Europe since the Hallstatt Period. Together with sand, other additions – except silica – could also get to the glass objects from Podłęże, including aluminium, iron, magnesium, calcium, barium, strontium, and zirconium (Figs. 3-5; 7). It cannot be excluded that, in the case of some glass objects, a third component (except sand and natural soda), i.e. the calcium-magnesium alloy, was added to the glass. However, it is equally probable that the glass objects were made according to the two-component formula (in this case, calcium and magnesium would get to the glass together with other materials – mainly with sand).

Cobalt certainly had the biggest influence on the blue colour of glass from Podłęże. For transparency and colour of other glass are responsible: in case of purple glass objects – manganese, black – iron and titanium, yellow – lead antimonate, white – calcium antimonate, yellowish – calcium antimonate and manganese compounds. Probably the iron compounds, which got to the glass together with sand, caused that the glass object No. 107b is amber-coloured.

The chemical composition of the glass bracelet considered to be the oldest on the discussed site (the sample No. 105) significantly differs from the other glass – it represents “potassium” glass (Fig. 2:1), which was not known to the Celts; most likely it was made much later. Amber-coloured glass (Fig. 1:107b) of the typologically youngest bracelet from Podłęże (probably from the 7b Group), dated to the turn of the LT C / D (Dzięgielewski and Purowski 2011), does not differ significantly from the other glass in terms of chemical composition (the only difference is that it does not contain a larger amount of colouring agents,

such as cobalt and copper). A large amount of manganese has been discovered in light purple glass, which allows to formulate a hypothesis that this component was used for colouring light purple glass earlier (from the LT C1b) than it was thought so far (Dzięgielewski and Purowski 2011).

Glass of the cube-shaped bead (dated to the La Tène period, but not related to the Celtic culture; Fig. 1:57), clearly differs from the other glass. To produce the bead, main materials of different chemical composition were used and colorants were added in different proportions than in the case of the Celtic glass (cf. Fig. 4; 6; 7). Most likely, glass of this bead was made in another workshop than the Celtic glass discovered in Podłęże.

The glass from Podłęże is of similar chemical composition to other glass objects from Central Europe (cf. e.g. Venclová *et al.* 2009; Březinová *et al.* 2013). Comparing the glass objects described in this paper to the glass discovered on the settlement in Němčice in Moravia, they can be assigned to the A, B, C and F groups according to the classification by N. Venclová *et al.* (2009). And comparing to

the glass from Austria, the glass objects from Podłęże have lower content of strontium and zirconium (Figs. 4 and 5).

Because the main components of the Celtic glass from different areas of Europe from the third to the first century BC are usually at a similar level, it is probable that the glass was made from similar materials and according to the same formula. It is not certain whether glass used in the Celtic ornaments was melted in Europe or in East Mediterranean workshops (Březinová *et al.* 2013). These materials were produced using mineral soda (natron), unknown in Central Europe, which may indicate the latter area. It is possible therefore that glass from which the Celts made original jewellery was melted in glassworks working in the East Mediterranean area, and then in the form of semi-finished products was delivered to Celtic workshops. At the present stage of research it is difficult to say whether the glass went to Europe as a ready-made material that does not require the addition of colorants, or colour and transparency of glass were a result of works of local workshops in Europe (Venclová *et al.* 2009).

#### Adresy Autorów:

Dr Tomasz Purowski  
Instytut Archeologii i Etnologii PAN  
al. Solidarności 105  
00-140 Warszawa  
e-mail: tomasz@iaepan.edu.pl

Dr hab. Barbara Wagner  
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
Uniwersytetu Warszawskiego  
ul. Żwirki i Wigury 101  
02-089 Warszawa  
e-mail: barbog@chem.uw.edu.pl