

Analizy specjalistyczne

Rafał Brzejszczak, Joanna Wicha

Wyniki badań nieinwazyjnych przeprowadzonych w rejonie stanowiska 10 w Krzyżanówku, pow. Kutno, woj. łódzkie

Prezentowane badania nieinwazyjne w zakresie prospekcji lotniczej oraz szczegółowej inwentaryzacji zabytków zostały przeprowadzone przez Fundację Badań Archeologicznych Imienia Profesora Konrada Jażdżewskiego, jako element zadania „Ratownicze badania archeologiczne na stanowisku 10 w Krzyżanówku, pow. Kutno, woj. łódzkie (trasa autostrady A-1)” dofinansowanego ze środków Ministra Kultury, Dziedzictwa Narodowego i Sportu.

Przeprowadzona prospekcja lotnicza miała na celu rejestrację tzw. wyróżników glebowych i wegetacyjnych, które wskazywałyby na lokalizację obiektów archeologicznych w niebadanej wykopaliskowo części stanowiska. Pierwsze z wyżej wymienionych anomalii rejestrowane są najczęściej wiosną lub jesienią. Im większy jest kontrast pomiędzy naturalną barwą gleby a warstwami antropogenicznymi, tym bardziej są one czytelne (W. Rączkowski 2002). Spowodowane jest to niestety silną erozją stanowiska, najczęściej na skutek zabiegów agrotechnicznych. Długie lata działalności rolniczej prowadzą do całkowitego rozorania obiektów archeologicznych i wymieszania ich wypełnisk z warstwą orną, natomiast zabytki ruchome zostają rozproszone po powierzchni stanowiska. Obserwacja ostrości granic zarejestrowanych wyróżników, a następnie ich porównanie z wynikami kolejnych prospekcji pozwala ocenić stan zachowania stanowiska archeologicznego i tempo degradacji (Z. Kobyliński 2005).

Wyróżniki wegetacyjne powstają w sytuacji gdy znajdujące się pod warstwą orną obiekty archeologiczne zawierają zwiększoną ilość próchnicy w stosunku do otoczenia oraz charakteryzują się większą wilgotnością. Dodatkowo w wyniku naruszenia przez człowieka struktury gruntu, miejsca te są łatwiej penetrowane przez systemy korzeniowe roślin. Wszystko to wpływa korzystnie na wegetację roślinności, co z kolei przekłada się na jej większą wysokość, a barwy liści i łodyg są intensywniejsze. Są to tzw. pozytywne wyróżniki wegetacyjne. W przypadku obecności pod powierzchnią relikwów fundamentów, bruków kamiennych, pozbawionego próchnicy piasku lub gliny powstają niekorzystne warunki do rozwoju roślin czego skutkiem jest ich mniejsza wysokość i bledsze barwy wegetacji. W tej sytuacji mówimy o negatywnych wyróżnikach wegetacyjnych (Z. Kobyliński 2005).

Nad stanowiskiem w Krzyżanówku zaplanowano i przeprowadzono 4 prospekcje lotnicze. Pierwsza odbyła się wiosną, kolejne dwie w okresie letnim, w warunkach dojrzewającego na polu zboża, a ostatni w 2021 roku lot wykonano jesienią. Sprzęt użyty do wykonania fotografii to sterowany radiem, bezzałogowy dron – octokopter, na platformie DJI S1000, wyposażony w Gimbal Zenmuse Z15 i aparat Panasonic GH 3 z obiektywem Olympus M. Zuiko Digital ED 12 mm f.2.0. Operatorem drona był mgr Rafał Brzejszczak, a zdjęcia wykonano przy współpracy z mgr Joanną Wichą. Wysokość lotu w zależności od warunków atmosferycznych i naświetlenia wahała się w przedziale 100 – 130 m. Łącznie nad stanowiskiem w Krzyżanówku i jego bezpośrednim otoczeniu wykonano ponad 1400 ujęć dokumentujących obszar o powierzchni około 40 ha (ryc. 1).

Pierwsza prospekcja lotnicza przeprowadzona została w dniu 10 marca. Brak niestety anomalii świadczących o obecności obiektów archeologicznych. Dużo ciekawsze wyniki prospekcji otrzymano w trakcie kolejnego nalotu przeprowadzonego w dniu 10 czerwca. W północno-wschodniej części stanowiska zaobserwowano kilkanaście zróżnicowanych wielkościami wyróżników wegetacyjnych, które prawdopodobnie wskazują lokalizację obiektów archeologicznych (ryc. 2). Najmniejsze z nich, o powierzchni poniżej metra kwadratowego, mogą stanowić relikty np. dołków posłupowych lub niewielkich jam. Nieco większe anomalie, o powierzchni do kilku metrów kwadratowych, to zapewne ślady po jamach gospodarczych lub paleniskach. Największe i najbardziej interesujące są regularne, prostokątne lub trapezowate pozytywne wyróżniki wegetacyjne, które mogą sugerować istnienie budynków. Niewielka przestrzeń, na której zarejestrowano opisane anomalie, wskazuje, że mamy do czynienia zapewne z kolejną zagrodą w tej części stanowiska (por. P. Muzolf w tym tomie). Kolejnym argumentem za taką interpretacją są nieliczne grudki polepy odkryte w tym miejscu, a stanowiące zapewne element konstrukcji ścian. Chronologia potencjalnej zagrody pozostaje sprawą otwartą, gdyż w trakcie szczegółowej inwentaryzacji zarejestrowano tu zarówno materiały kultury pucharów lejkowatych jak i kultury trzcinieckiej. Pozyskane z tej części stanowiska liczne materiały zabytkowe w powiązaniu z zarejestrowanymi z powietrza wyróżnikami roślinnymi świadczą jednocześnie o dużym stopniu destrukcji substancji zabytkowej i erozji poziomu próchnicznego współczesnej gleby.

Kolejne prospekcje lotnicze przeprowadzone w dniach 3 sierpnia i 7 października nie przyniosły satysfakcjonujących wyników. Na wykonanych fotografiach nie zarejestrowano żadnych wyraźnych i czytelnych wyróżników, które mogłyby wskazywać lokalizację obiektów archeologicznych.

Podsumowując wyniki prospekcji lotniczej należy stwierdzić, że jedynie czerwcowy nalot, w warunkach dojrzewającego zboża, przyniósł interesujące obserwacje. Na sporządzonych ujęciach udało się prawdopodobnie zaobserwować pozostałości jednej z funkcjonujących na stanowisku zagród, składającej się z dwóch lub trzech budynków o powierzchni od 20 do 30 m² oraz kilku jam gospodarczych, bądź miejsca palenia ognia. Udokumentowano i określono również stopień destrukcji stanowiska w jego północno-wschodniej części. W przypadku pozostałej części brak niestety wiarygodnych przesłanek co do zasięgu i stopnia zachowania substancji zabytkowej.

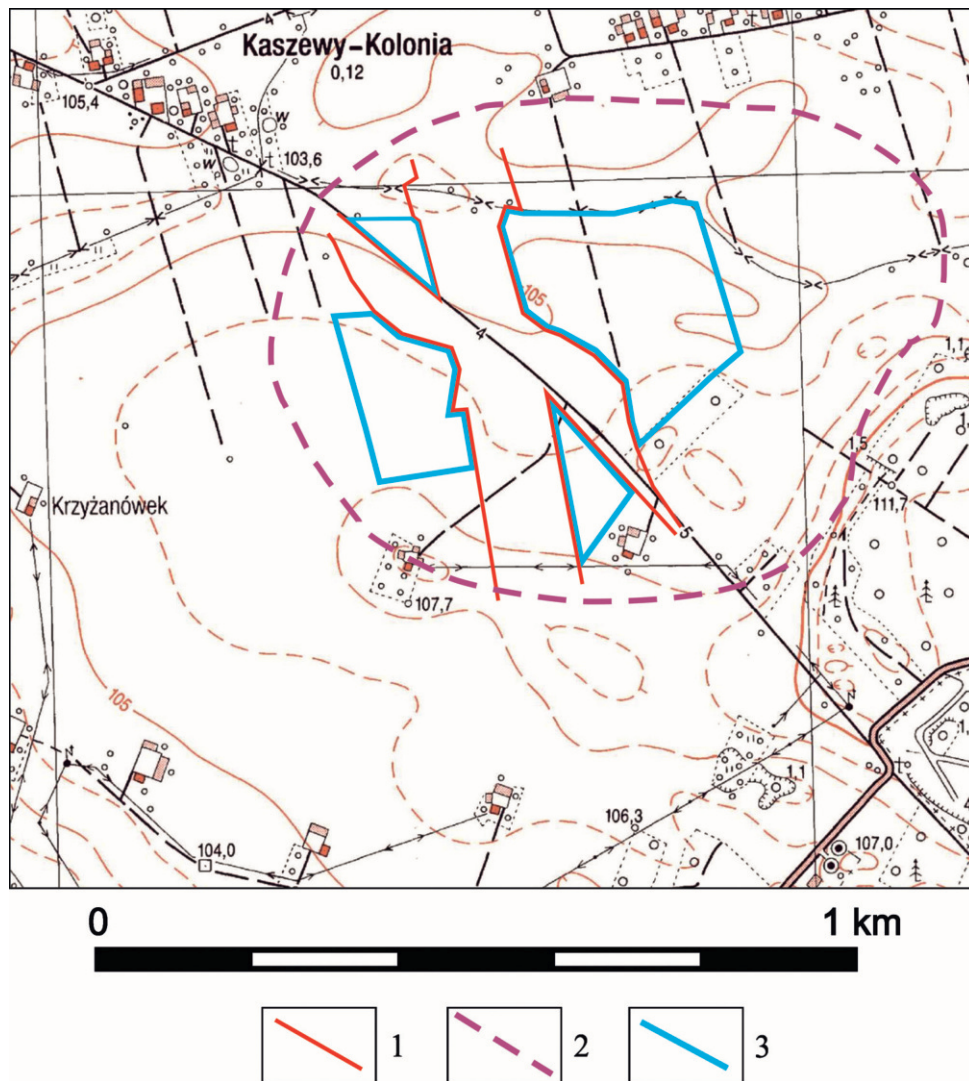
Kolejne badania nieinwazyjne w rejonie stanowiska 10 w Krzyżanówku obejmowały szczegółową inwentaryzację materiałów zabytkowych na powierzchni, którą przeprowadzono dwukrotnie. Prace rozpoczęto wiosną, kiedy powierzchnia pól była dobrze przepłukana, a co za tym idzie widoczność zalegających zabytków była bardzo dobra. Druga tura prac wykonana została jesienią, po przeprowadzeniu już prac rolnych, które spowodowały wyoranie na powierzchnię kolejnych przedmiotów. Inwentaryzację przeprowadzili pracownicy Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi oraz Fundacji Badań Archeologicznych Imienia Profesora Konrada Jażdżewskiego: mgr Joanna Wicha i mgr Rafał Brzejszczak. Ponadto w analizie materiałów zabytkowych udział brali dr Błażej Muzolf i dr Piotr Papiernik. Sumaryczna powierzchnia zbadanego obszaru wynosiła około 10 ha i objęła tereny bezpośrednio przylegające do pasa autostrady A-1 (ryc. 1), po obu jego stronach. Zastosowano sprawdzoną na innych stanowiskach metodę rejestracji pojedynczych zabytków przy pomocy aparatury GPS RTK Hi-Target H32, gdzie błąd pomiaru nie przekracza 2 cm (por. P. Papiernik, J. Wicha, R. Brzejszczak, P. Kittel, P. Wroniecki 2020; B. Muzolf, P. Muzolf, P. Papiernik, J. Wicha, D. K. Płaza 2021). Każdy odkryty na powierzchni zabytek otrzymywał kolejny numer oraz przypisane do niego współrzędne geograficzne (ryc. 3). Następnie materiały poddane zostały analizie chronologicznej i surowcowej. Pozyskane w ten sposób dane, po wprowadzeniu do środowiska GIS, pozwoliły na stworzenie mapy przestrzennego rozmieszczenia artefaktów z uwzględnieniem ich chronologii. Umożliwiło to m.in. precyzyjniej określić zasięg stanowiska.

Rezultatem prac jest pozyskany z powierzchni inwentarz liczący 173 zabytki (tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka materiałów zabytkowych pozyskanych w trakcie szczegółowej inwentaryzacji

Chronologia	Ilość ceramiki		
	marzec	październik	Razem
kultura pucharów lejkowatych	14	11	25
kultura trzciniecka	79	19	98
średniowiecze	7	–	7
nowożytność	2	1	3
Ceramiki razem	102	31	133
materiały krzemienne	19	11	30
polepa	6	–	6
przepalone kości	4	–	4
Razem	131	42	173

Zdecydowana większość przedmiotów została odkryta po wschodniej stronie pasa autostrady, w rejonie gdzie w trakcie badań wykopaliskowych wystąpiło największe nagromadzenie zabytków ruchomych i obiektów archeologicznych (ryc. 4). Po stronie zachodniej zarejestrowano jedynie 3 niecharakterystyczne formy krzemienne z surowca bałtyckiego. Najstarsze materiały odkryte podczas szczegółowej inwentaryzacji reprezentują środkową epokę kamienia (ryc. 5). Dwa egzemplarze, fragment mikrolitycznego wióra oraz trapez, wykonane zostały na surowcu czekoladowym. Kolejne epizody osadnicze na stanowisku w Krzyżanówku łączone są ze społecznościami kultury pucharów lejkowatych. Materiały z nią związane (25 fragm. ceramiki) rozproszone są głównie w południowo-wschodniej i wschodniej strefie



Ryc. 1. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Obszar poddany badaniom nieinwazyjnym. 1 – granica pasa autostrady wraz z wiaduktem; 2 – obszar objęty prospekcją lotniczą; 3 – obszar poddany szczegółowej inwentaryzacji.

Fig. 1. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. Area of non-invasive research. 1 – border of the motorway route together with the flyover; 2 – area of aerial prospection; 3 – area of the detailed inventory survey.

stanowiska i nie tworzą żadnych wyraźnych koncentracji (ryc. 6). Wydzielone zostały na podstawie technologii wykonania, a brak elementów diagnostycznych nie pozwala przypisać ich jednoznacznie do żadnej fazy rozwojowej tej kultury. Niewątpliwie z tym horyzontem chronologicznym należy łączyć również niektóre nieliczne wyroby z krzemienia czekoladowego i bałtyckiego. Surowiec krzemienisty uzupełnia okruch z krzemienia pasiastego. Kolejną jednostkę kulturową reprezentują materiały kultury trzcinieckiej. Stanowią one najliczniejszą grupę zabytków (98 fragmentów ceramiki) odkrytych w trakcie badań nieinwazyjnych w 2021 roku. W większości zlokalizowano je w północno-wschodniej części badanego obszaru (ryc. 7). Niewielką ilość zarejestrowano także w strefie południowo-wschodniej. Fragmenty ceramiki kultury trzcinieckiej odkryto rozproszone na powierzchni stanowiska. Tylko w jednym przypadku tworzyły one wyraźną koncentrację w pobliżu pasa kolizyjnego z autostradą. Może to wskazywać na zniszczony obiekt, z którego wypełniska wyciągnięty został na powierzchnię materiał ceramiczny. Odkryte zabytki to głównie niecharakterystyczne fragmenty brzuśców naczyń (w tym sitowatych). Tylko na jednym ułamku ceramiki zaobserwowano ornament w postaci kanelur. Wylewy stanowią jedynie 6,1% całości materiału datowanego na wczesną epokę brązu. Odkryto także jeden niewielki fragment dna. Poza opisanymi powyżej, inwentarz zabytków pozyskany w trakcie szczegółowej inwentaryzacji



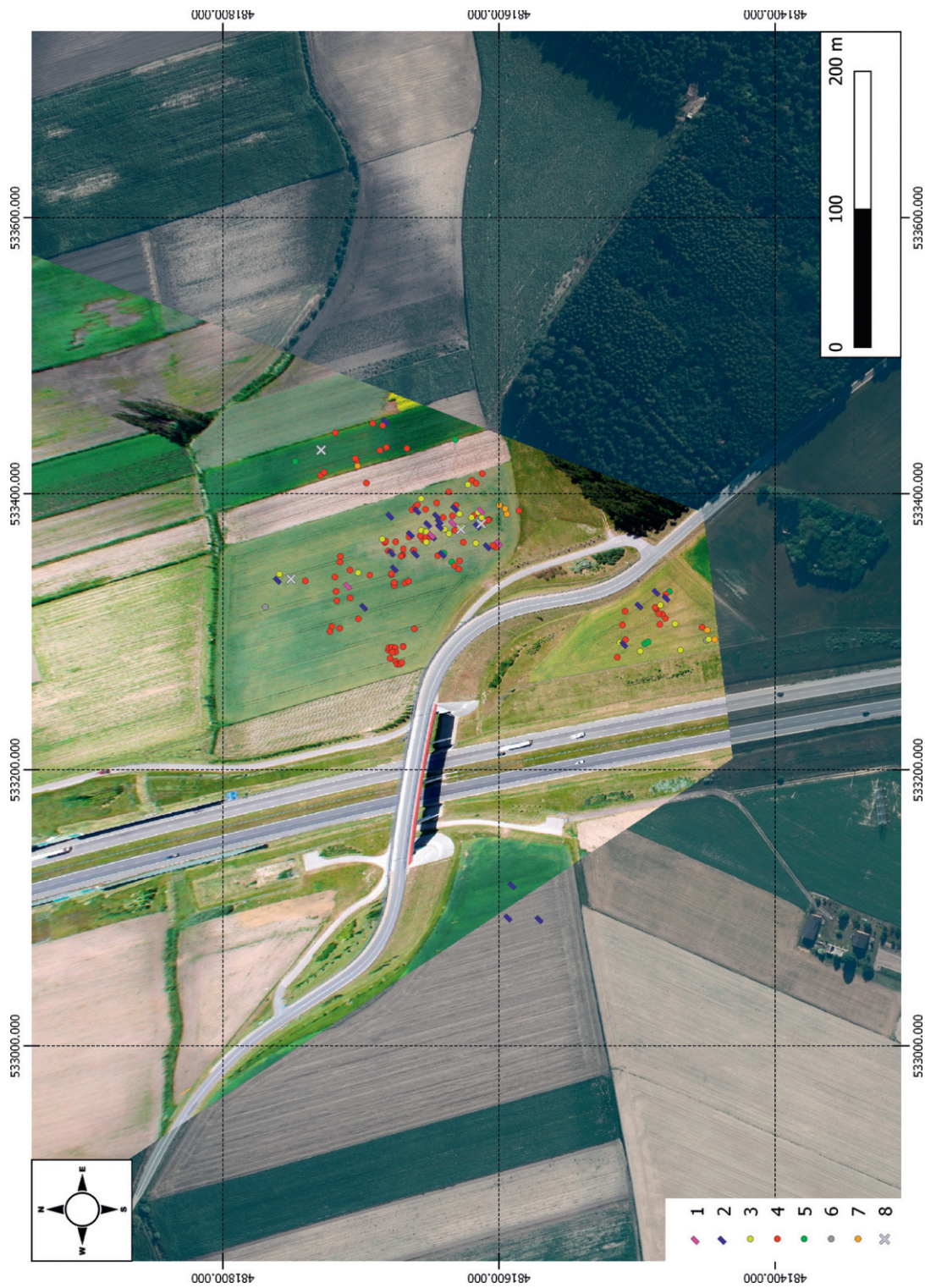
Ryc. 2. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Wyróżniki wegetacyjne wskazujące prawdopodobną lokalizację obiektów archeologicznych.

Fig. 2. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. Vegetation indicators pointing to the possible location of archaeological features.



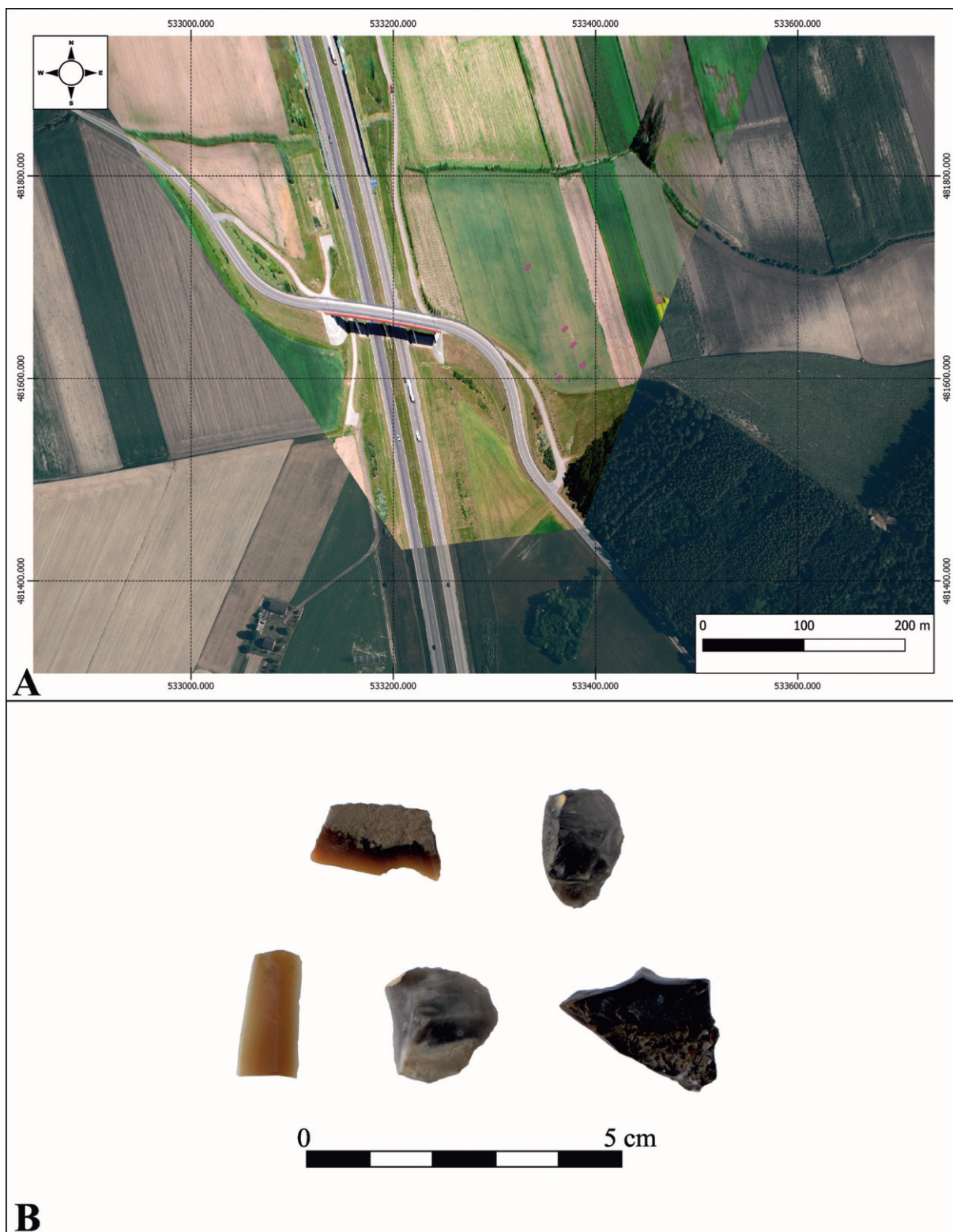
Ryc. 3. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Szczegółowa inwentaryzacja zabytków ruchomych na powierzchni stanowiska z wykorzystaniem aparatury GPS RTK.

Fig. 3. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. Detailed inventory survey of the movable artefacts from surface of the site with the use of the GPS RTK technology.



Ryc. 4. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Rozmieszczenie materiałów zabytkowych odkrytych w trakcie szczegółowej inwentaryzacji w 2021 roku. 1 – mezolit; 2 – krzemienie; 3 – kultura pucharów lejkowatych; 4 – kultura trzciniecka; 5 – średnio-wieczne; 6 – nowożytność; 7 – polepa; 8 – przepalone kości.

Fig. 4. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. The distribution of the artefacts unearthed during the detailed inventory survey in 2021. 1 – Mesolithic; 2 – flints; 3 – Funnel Beaker culture; 4 – Trzciniec culture; 5 – Middle Ages; 6 – early modern period; 7 – daub; 8 – charred bones.



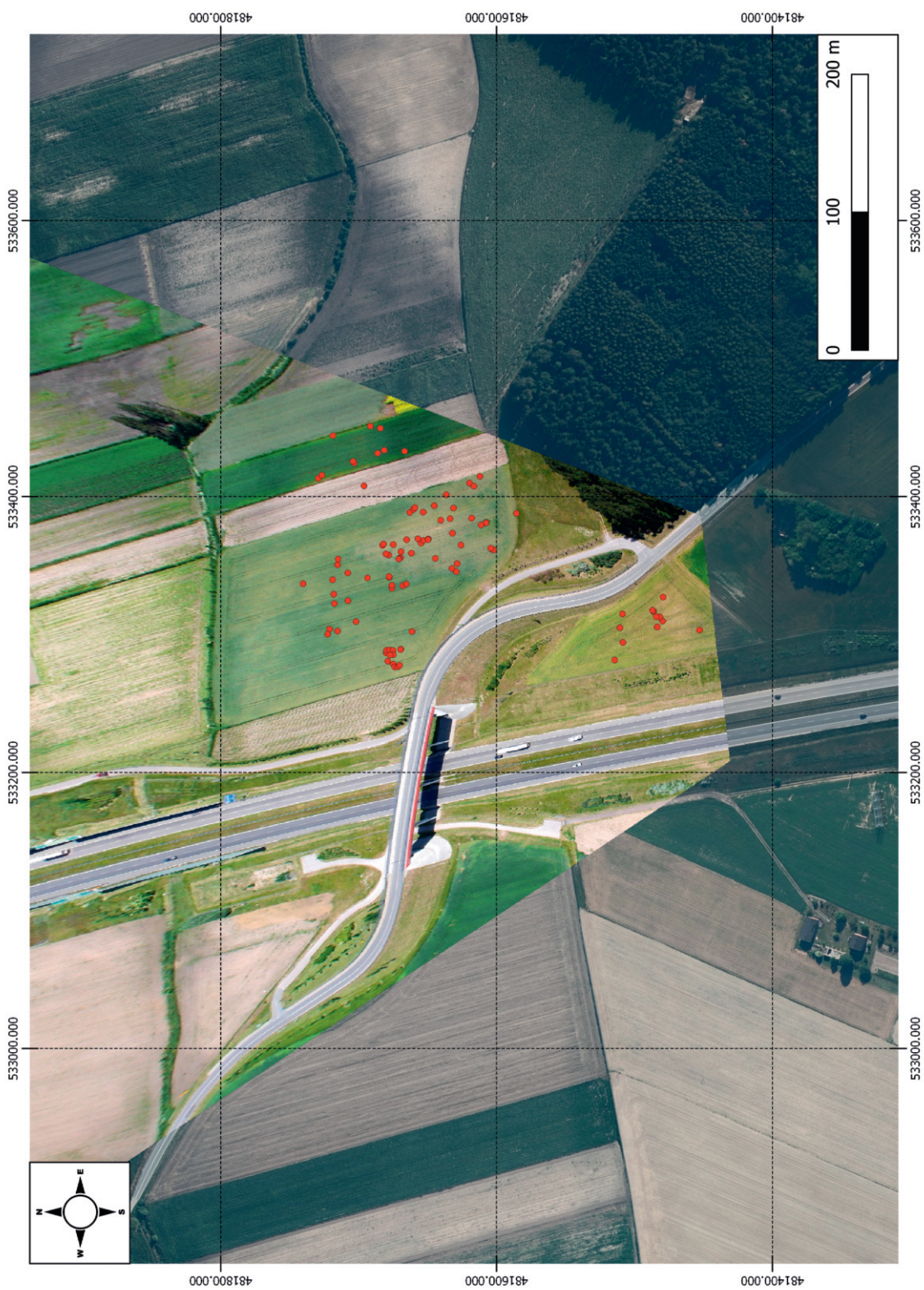
Ryc. 5. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. A – rozmieszczenie zabytków mezolitycznych odkrytych w trakcie badań nieinwazyjnych w 2021 roku. B – zabytki mezolityczne odkryte w 2021 roku.

Fig. 5. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. A – distribution of the Mesolithic artefacts unearthed during the non-invasive research in 2021 B – Mesolithic artefacts unearthed in 2021.



Ryc. 6. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Rozmieszczenie materiałów zabytkowych kultury pucharów lejkowatych odkrytych w 2021 roku.

Fig. 6. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. The distribution of the Funnel Beaker culture artefacts unearthed in 2021.



Ryc. 7. Krzyżanówek stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Rozmieszczenie materiałów zabytkowych kultury trzcinieckiej odkrytych w 2021 roku.

Fig. 7. Krzyżanówek site 10, district of Kutno, province of Łódź. The distribution of the Trzciniec culture artefacts unearthed in 2021.

uzupełniają pojedyncze ułamki ceramiki średniowiecznej i nowożytniej, a także przepalone kości i niewielkie grudki polepy, których lokalizacja, jak wspomniano wcześniej, pokrywa się z zarejestrowanymi z powietrza wyróżnikami wegetacyjnymi.

Przeprowadzenie szczegółowej inwentaryzacji w Krzyżanówku pozwoliło precyzyjnie określić granice stanowiska, które wyraźnie wychodzą poza pas kolizji z autostradą w kierunku wschodnim. Rozmieszczenie zabytków umożliwiło także wydzielenie stref zasiedlenia dla poszczególnych horyzontów chronologicznych. Dodatkowo uzyskane wyniki w połączeniu z prospekcją lotniczą dały podstawy do wydzielenia kolejnej zagrody kultury trzcienieckiej w obrębie niebadanej części stanowiska.

Literatura

- Kobyliński Z.**, 1997, Archeologia z lotu ptaka. Rola zdjęć lotniczych w ochronie zabytków archeologicznych, *Archeologia Żywa*, 3(4), s. 41-42.
- 2005, *Archeologia lotnicza w Polsce. Osiem dekad wzlotów i upadków*. Warszawa.
- Muzolf B., Muzolf P., Papiernik P., Wicha J., Płaza D. K.**, 2021, Wielokulturowy kompleks osadniczy na stanowisku 1 w miejscowości Dzierżgówek, gm. Nieborów, pow. Łowicz, Łódź.
- Papiernik P., Wicha J., Brzejszczak R., Kittel P., Wroniecki P.**, 2020, Źródła archeologiczne w rejonie Parku Kulturowego Wietrzychowice, t. I. Prospekcje nieinwazyjne i abiotyczne elementy środowiska geograficznego, Łódź.
- Rączkowski W.**, 2002, *Archeologia lotnicza – metoda wobec teorii*, Poznań.

Rafał Brzejszczak, Joanna Wicha

Results of non-invasive research conducted in the area of site 10 at Krzyżanówek, district of Kutno, province of Łódź

Summary

The non-invasive research presented below involves aerial prospection and a detailed inventory survey of artefacts. It was conducted by the Professor Konrad Jażdżewski Foundation of Archaeological Research, as an element of “Rescue archaeological excavations, site 10 at Krzyżanówek, district of Kutno, province of Łódź (the route of motorway A-1) co-financed by the Minister of Culture, National Heritage and Sport.

The aerial prospection involved conducting 4 aerial surveys in different seasons. In total, 1400 shots were taken at the site at Krzyżanówek and in its immediate vicinity, which documented the area of c.a. 40 ha (fig. 1). The photos taken in summer registered positive vegetation indicators which point to a possible location of archaeological features. These could have been the remains of one of the homesteads. This hypothesis can be proven by the correlation of the aerial photos and the results of the detailed inventory survey. The small amount of daub found in that zone could have stemmed from the construction of the walls of buildings. Its chronology remains undetermined. No anthropogenic anomalies were observed in the area.

The detailed inventory survey was conducted in the area of c.a. 10 ha, on both sides directly adjacent to the route of motorway A1 (fig. 2). During the excavations individual artefacts were registered by means of GPS RTK Hi-Target H32 technology with the measurement error of no more than 2 cm. Every artefact found on the surface was allocated a number with assigned geographic coordinates (fig. 3 and 4). This resulted in obtaining the inventory of 173 artefacts (table 1). The great majority of them (97.7%) was unearthened in the eastern zone of the site. The oldest materials come from the Mesolithic period. The next settlement incident recorded at Krzyżanówek during the non-invasive research are the traces of the Funnel Beaker culture settlement. Artefacts connected with the Trzciniec cultural circle dated to the early Bronze Age were most common. The unearthened artefacts mainly consisted of uncharacteristic fragments of vessel bellies (including strainer vessels). The mouths constitute only 6.1% of the total number of sherds connected with this period. The inventory is supplemented by single charred bones, lumps of daub and destructs of vessels dated to the Middle Ages and the early modern period.

Joanna Katużna-Czaplińska, Angelina Rosiak

**Analiza pozostałości organicznych zachowanych w ściankach
naczyń ceramicznych pochodzących ze stanowiska 10
w Krzyżanówku**

WPROWADZENIE

Współczesne badania archeometryczne są ukierunkowane na analizy związków organicznych, które mogły przeniknąć w głąb naczyń glinianych. Porowata struktura glinianych naczyń umożliwia wchłanianie i zatrzymywanie cząsteczek związków organicznych, z którymi próbka mogła mieć kontakt. Pory w ściankach naczyń pełnią rolę „pułapki”, która nie pozwala na uwalnianie cząsteczek organicznych, nawet pod wpływem długotrwałego oddziaływania różnych czynników środowiskowych. Dobrze zachowanymi składnikami pozostałości organicznych są lipidy, a w szczególności ich składniki – kwasy tłuszczowe. Analiza frakcji lipidowej wyizolowanej z nieszkliwionych naczyń ceramicznych umożliwia wskazanie potencjalnego przeznaczenia badanego naczynia (R. P. Evershed 2008; J. W. Eerkens 2005). Pozostałości organiczne zachowane w przedmiotach ceramicznych występują zazwyczaj w trzech formach: jako treści wypełniające naczynia (np. zboża lub przetwory w naczyniach zasobowych), jako warstwy (określane nagarami) pokrywające ścianki wewnętrzne lub/i zewnętrzne przedmiotów ceramicznych oraz jako pozostałości organiczne niezauważalne gołym okiem. Substancje zaabsorbowane w ściankach naczyń ceramicznych są uznawane za te, które miały długotrwały kontakt z naczyniem w czasie jego użytkowania (R. P. Evershed i in. 1999, R. P. Evershed 2008). Ponadto, analiza pozostałości organicznych zachowanych w ściankach naczyń ceramicznych może wskazać składniki pożywienia charakterystyczne dla pokarmów roślinnych lub zwierzęcych, określane często jako wskaźniki (biomarkery) archeologiczne. Obecność takich wskaźników pozwala poszerzyć informacje na temat diety, obrzędów kulturowych ludności, z którego pochodzą gliniane naczynia oraz przyczynić się do wskazania ich przeznaczenia.

W artykule zostały zaprezentowane dwa naukowe podejścia w celu przypisywania pozostałości organicznych do poszczególnych rodzajów żywności:

1. rozróżnienie pokarmów roślinnych od zwierzęcych na podstawie obliczania odpowiednich proporcji kwasów tłuszczowych (J. W. Eerkens 2005),
2. identyfikacja biomarkerów archeologicznych charakterystycznych dla danego rodzaju pożywienia, z którym naczynie mogło mieć styczność (R. P. Evershed 2008; J. Kałużna-Czaplińska i in. 2016, 2017).

Celem prowadzonych badań było oznaczenie związków organicznych w 4 glinianych próbkach pochodzących ze stanowiska nr 10 w miejscowości Krzyżanówek, województwo łódzkie z uwzględnieniem biomarkerów pochodzenia roślinnego/zwierzęcego w próbkach, z zastosowaniem chromatografu gazowego łączonego ze spektrometrem mas (GC-MS).

Charakterystyka próbek

Próbki gliniane 1 – 4 pochodziły z miejscowości Krzyżanówek z wykopalisk prowadzonych w wyniku budowy autostrady A1. Inwestycja ta prowadzona była w latach 2005 – 2008. Podczas badań, zostały znalezione materiały zabytkowe, w postaci ceramiki, pochodzące z wczesnej epoki brązu (okres kultury trzcinieckiej). Próbki nr 1 – 3 zostały znalezione w miejscu interpretowanym jako jama zasobowa/gospodarcza, natomiast próbka nr 4 znajdowała się w pozostałościach budynku o charakterze mieszkalnym. W miejscu wykopalisk bytowały, w różnych czasach, dwie osady. Obie datowane są na kulturę trzciniecką, jedna pochodziła z lat 1720 – 1500 p.n.e., a druga 1350 a 1025 p.n.e.

Tabela 1. Krzyżanówek, stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Zestawienie próbek poddanych analizie.

Nr próbki	Lokalizacja	Nr stanowiska	Rodzaj stanowiska	Opis próbki
1	Krzyżanówek, gm. Krzyżanów, pow. Kutno, woj. łódzkie	10	Osada Wielokulturowa	12 fragmentów ceramiki, materiał zabytkowy
2	Krzyżanówek, gm. Krzyżanów, pow. Kutno, woj. łódzkie	10	Osada Wielokulturowa	19 fragmentów ceramiki, materiał zabytkowy
3	Krzyżanówek, gm. Krzyżanów, pow. Kutno, woj. łódzkie	10	Osada Wielokulturowa	Częściowa rekonstrukcja garnuszka, 15 fragmentów ceramiki, materiał zabytkowy
4	Krzyżanówek, gm. Krzyżanów, pow. Kutno, woj. łódzkie	10	Osada Wielokulturowa	21 fragmentów ceramiki, materiał zabytkowy

Analizy chromatograficzne z wykorzystaniem chromatografu gazowego łączonego ze spektrometrem mas

Do oznaczenia związków organicznych w próbkach naczyń zastosowano chromatograf gazowy (6890N Network GC, Agilent Technologies) łączony ze spektrometrem mas (5973 Network Mass Selective Detector, Agilent Technologies).

Przygotowanie próbek do analizy

Odważoną (około 5 g) próbkę rozdrobnionego materiału poddano ekstrakcji w aparacie Soxhleta w mieszaninie dichlorometanu i metanolu (2:1 v/v) przez 4 godziny. Wyekstrahowaną frakcją lipidową odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość rozpuszczono w 2 mL heksanu. 0,5 mL roztworu przeniesiono do fiolki szklanej i odparowano w strumieniu azotu. Anality wchodzące w skład frakcji lipidowej poddano procesowi przekształcenia w lotne pochodne (derywatywacji) przez dodanie 100 µL mieszaniny N,O-bis(trimetylosililo)trifluoroacetamidu i trimetylochlorosilanu (100:1 v/v). Proces prowadzono w temperaturze 75°C przez 30 minut. Fiolki uzupełniono 300 µL heksanu i poddano analizie GC-MS.

Próbki analizowano z wykorzystaniem chromatografu gazowego (6890N Network GC System, Agilent Technologies, USA) łączonego ze spektrometrem mas (5973 Network Mass Selective Detector, Agilent Technologies, USA) wyposażonego w kolumnę kapilarną HP-5MS (dł. 30 m, śr. 0,25 mm, gr. filmu 0,25 µm). Próbkę (1 µL) dozowano w temperaturze 250°C. Natężenie przepływu gazu nośnego (helu) podczas analizy wynosiło 0,9 mL/min. Analiza prowadzona była w gradiencie temperaturowym: temperatura początkowa wynosiła 60°C, narost temperatury 12°C/min, temperatura końcowa 300°C. Spektrometr mas pracował w trybie jonizacji strumieniem elektronów. Temperatury źródła jonów i detektora wynosiły odpowiednio 230°C i 150°C. W czasie analizy zastosowano 4 minutowe opóźnienie rozpuszczalnika. Analizator kwadrupolowy pracował w zakresie stosunku masy do ładunku (m/z) od 50 do 550.

Oznaczenie kwasów tłuszczowych w naczyniach ceramicznych

Analiza jakościowa kwasów tłuszczowych i biomarkerów w postaci pochodnych trimetylosililowych została przeprowadzona w oparciu o biblioteki widm masowych Wiley'a i NIST08 oraz komercyjnie dostępne wzorce.

Analiza ilościowa kwasów tłuszczowych została przeprowadzona metodą normalizacji wewnętrznej.

Wyniki badań

W tabeli 2, zostały przedstawione kryteria rozróżniania pokarmów roślinnych od zwierzęcych na podstawie obliczenia odpowiednich proporcji kwasów tłuszczowych. Ten sposób postępowania oparty jest o badania profesora Eerkens'a (J. W. Eerkens 2005). Badacz, po przeprowadzeniu wielu analiz naczyń ceramicznych, ze świeżym i rozłożonym pożywieniem oraz w oparciu o badania uzyskane metodami archeologicznymi stwierdził, że proporcje wybranych kwasów tłuszczowych znacznie się różnią w zależności od pochodzenia roślinnego, bądź zwierzęcego. W tabeli 3 i 4 przedstawiono dla próbek 1 – 4 odpowiednio zawartości procentowe kwasów tłuszczowych i obliczone proporcje kwasów tłuszczowych w oparciu o kryteria J. W. Eerkens'a.

Tabela 2. Rozróżnianie pokarmów roślinnych od zwierzęcych na podstawie odpowiednich proporcji kwasów tłuszczowych (J. W. Eerkens 2005)

Proporcja	Stan	Ssaki	Ryby	Korzenie i bulwy	Warzywa	Nasiona i orzechy	Jagody
$(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$	Świeże Rozłożone	<0,2 <0,2	0,2-0,5 0,2-0,5	>0,2 >0,2	0,1-1,0 0,1-1,0	<0,6 <0,6	<0,2 <0,2
$C_{16:1}/C_{18:1}$	Świeże Rozłożone	0,02-0,2 0,08-0,8	0,2-0,5 0,8-2,0	0,05-0,7 0,2-2,8	>0,7 >2,8	<0,3 <1,2	<0,08 <0,32
$C_{16:0}/C_{18:0}$	Świeże Rozłożone	<3,5 <7	4-6 8-12	3-12 6-24	5-12 10-24	0-9 0-18	2-6 4-12

Proporcja	Stan	Ssaki	Ryby	Korzenie i bulwy	Warzywa	Nasiona i orzechy	Jagody
$C_{12:0}/C_{14:0}$	Świeże Rozłożone	<0,15 <0,15	<0,15 <0,15	>0,15 >0,15	>0,05 >0,05	>0,15 >0,15	>0,15 >0,15

Tabela 3. Krzyżanówek, stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Zawartości procentowe kwasów tłuszczowych w próbkach 1 – 4 pochodzących ze stanowiska archeologicznego nr 10 w Krzyżanówku.

Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Skrót	1	2	3	4
pentanowy	walerianowy	$C_{5:0}$	0,40	0,11	0,59	–
heksanowy	kapronowy	$C_{6:0}$	2,58	0,73	2,63	0,12
heptanowy	enantowy	$C_{7:0}$	0,66	0,26	0,63	0,11
oktanowy	kaprylowy	$C_{8:0}$	1,27	0,52	1,13	0,34
nonanowy	pelargonowy	$C_{9:0}$	1,50	0,56	1,20	0,64
dekanowy	kaprynowy	$C_{10:0}$	0,37	0,53	0,39	0,20
undekanowy	–	$C_{11:0}$	0,09	0,09	–	0,05
dodekanowy	laurynowy	$C_{12:0}$	0,60	1,03	0,72	0,52
tridekanowy	–	$C_{13:0}$	0,16	0,14	–	–
tetradekanowy	mirystynowy	$C_{14:0}$	2,20	4,30	2,47	1,61
pentadekanowy	–	$C_{15:0}$	0,7	1,10	0,76	0,50
cis-9-heksadekenowy	oleopalmitynowy	$C_{16:1}$	0,61	0,43	0,75	0,37
heksadekanowy	palmitynowy	$C_{16:0}$	11,24	15,61	9,41	8,34
heptadekanowy	margarynowy	$C_{17:0}$	1,95	2,26	1,18	1,63
cis-9-oktadekenowy	oleinowy	$C_{18:1}$	1,84	1,96	1,65	1,39
oktadekanowy	stearynowy	$C_{18:0}$	16,73	19,69	9,12	11,31
nonadekanowy	–	$C_{19:0}$	–	0,88	–	–
ikozanowy	arachidowy	$C_{20:0}$	1,32	2,84	0,80	1,78
heneikozanowy	–	$C_{21:0}$	–	0,37	–	–
dokozaanowy	behenowy	$C_{22:0}$	2,88	1,40	1,18	3,36

Tabela 4. Obliczone proporcje kwasów tłuszczowych dla 4 próbek pochodzących ze stanowiska archeologicznego nr 10 w Krzyżanówku w oparciu o kryteria zaproponowane przez Eerkena (J. W. Eerkena 2005).

Numer próbki	Proporcja kwasów				Prawdopodobne źródło pozostałości
	$(C_{15:0} + C_{17:0})/C_{18:0}$	$C_{16:1}/C_{18:1}$	$C_{16:0}/C_{18:0}$	$C_{12:0}/C_{14:0}$	
1	0,16	0,33	0,67	0,27	nasiona i orzechy, mięso ssaków lądowych
2	0,17	0,22	0,79	0,24	nasiona i orzechy, jagody oraz mięso ssaków
3	0,21	0,45	1,03	0,29	nasiona i orzechy, korzenie i bulwy
4	0,19	0,27	0,74	0,32	nasiona i orzechy, jagody oraz mięso ssaków lądowych

Identyfikacja biomarkerów archeologicznych charakterystycznych dla danego rodzaju pożywienia, z którym naczynie mogło mieć styczność w próbkach 1 – 4 (tabela 5).

Biomarkery archeologiczne są określane jako związki charakterystyczne dla danego rodzaju pożywienia, które mogło być przygotowywane/przechowywane w naczyniu ceramicznym. Zazwyczaj związki te występują na bardzo niskich poziomach stężeń, ale są istotne przy interpretacji wyników. Pozostałości po mięsie zawierają zazwyczaj cholesterol i jego pochodne, natomiast w pozostałościach roślinnych można zidentyfikować na przykład sitosterol, czy lupeol (fitosterole).

Tabela 5. Zestawienie biomarkerów zidentyfikowanych w 4 próbkach pochodzących ze stanowiska archeologicznego nr 10 w Krzyżanówku.

Biomarkery	1	2	3	4
Kwas mlekowy	+	+	+	+
Kwas benzoesowy	+	+	+	+
Wanilina	-	+	+	-
Stigmasterol	-	-	+	-
Kwas glutarowy	+	-	-	-
4 – hydroksybenzaldehyd	+	-	+	+
Dokozanol	+	-	+	-
Kwas azelainowy	-	-	-	+
Acetowanilon	+	-	+	+

Legenda:

+ - związek obecny w badanej próbce

-- - związek nieobecny w badanej próbce

Omówienie wyników badań

Kwasy tłuszczowe jako główne składniki tłuszczów są najczęściej oznaczaną grupą związków w pozostałościach organicznych. Jednak interpretacja otrzymanych wyników oznaczeń tej grupy związków organicznych nie jest łatwa i wymaga dużej ostrożności. Związane jest to z potencjalnymi procesami rozpadu i przekształceń jakim podlegają kwasy tłuszczowe na drodze utleniania lub redukcji. Najbardziej podatne na utlenianie są kwasy długołańcuchowe oraz nienasycone (J. W. Eerkens 2005). Ponadto kwasy tłuszczowe długo- i krótkołańcuchowe, odpowiednio o liczbie atomów w cząsteczce powyżej 18 oraz poniżej 14, utleniają się szybciej niż kwasy o średniej długości łańcucha (C14-C18) (J. W. Eerkens 2007).

Kwasy tłuszczowe znajdują się nie tylko w tkankach zwierzęcych, ale również w mleku zwierząt łądowych. To właśnie w nim występuje największa różnorodność tych związków. We frakcji tłuszczowej krowiego mleka występuje kilkaset różnych kwasów. W największych ilościach, bo ponad 50%, znajdują się kwasy $C_{16:0}$ oraz $C_{18:1}$. Charakterystyczne dla mleka jest również to, że znajdują się w nim krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (Z. E. Sikorski 2007).

W roślinach obserwuje się znaczne ilości kwasów nienasyconych, m.in. kwasu oleinowego ($C_{18:1}$), natomiast w tłuszczach zwierzęcych przeważają kwasy nasycone, np. kwas palmitynowy ($C_{16:0}$) czy stearynowy ($C_{18:0}$). Oleje roślinne obecne są przede wszystkim w nasionach, a także w miąższu owoców. W większości tłuszczów znajdujących się w miąższu owoców głównymi składnikami są kwasy $C_{16:0}$ oraz $C_{18:1}$, czasami także kwas linolowy ($C_{18:2}$). W nasionach w głównej mierze występują kwasy: $C_{16:0}$, $C_{18:1}$ oraz $C_{18:2}$. Czasami towarzyszy im także kwas linolenowy ($C_{18:3}$) (Sikorski, 1994). Pozostałości mięsa zwierząt monogastrycznych (np. wieprzowiny) zawierają więcej kwasu $C_{16:0}$ niż $C_{18:0}$ oraz nie powinny zawierać kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu, ale mogą zawierać tylko jeden rodzaj kwasu nienasyconego $C_{18:1}$ – kwas oleinowy (cis-9-oktadekenowy).

Kwasy tłuszczowe oznaczone w próbkach 1 – 4

W próbkach oznaczono kwasy tłuszczowe o długości łańcucha węglowego od 5 do 22, wśród których dominują kwasy nasycone: stearynowy ($C_{18:0}$) i palmitynowy ($C_{16:0}$). Kwasy nienasycone reprezentują kwas oleopalmitynowy ($C_{16:1}$) oraz kwas oleinowy ($C_{18:1}$) występujące we wszystkich próbkach. Natomiast kwas linolowy ($C_{18:2}$) nie jest obecny w żadnej z badanych próbek. Pod względem zawartości kwasów tłuszczowych szczególnie bogata jest próbka 2, w której występuje 20 kwasów tłuszczowych.

Jeśli oprócz interpretacje wyników o proporcje kwasów tłuszczowych to próbki mają charakter roślinny (nasiona i orzechy oraz jagody) ale ze wskazaniem na kontakt próbek z mięsem ssaków łądowych (z wyjątkiem próbki numer 3).

Zakresy wartości proporcji kwasów tłuszczowych zaproponowane przez J. W. Eerkens'a są dość szerokie. Szczególnie widoczne jest to w przypadku proporcji charakterystycznych dla nasion i orzechów, których zakresy pokrywają się w znacznej części z zakresami dla jagód oraz mięsa zwierząt łądowych, a także warzyw. Dlatego w interpretacji wyników należy posługiwać się najlepiej wszystkimi czterema zaproponowanymi proporcjami oraz mieć na uwadze, że wnioski mogą nie być jednoznaczne. Ponadto, należy pamiętać, że proporcje opracowane przez profesora J. W. Eerkens'a były wykonane

dla kontynentu amerykańskiego, natomiast w Polsce nie zostały jeszcze przygotowane takie opracowania. Dlatego została także obliczona dodatkowa proporcja zaproponowana przez Malainey ($C_{15:0}+C_{17:0}$)/($C_{12:0}+C_{14:0}+C_{16:0}+C_{18:0}$), która wyniosła we wszystkich badanych próbkach powyżej 0,04 (Malainey 1997, 1999), co może wskazywać, że tłuszcze mogą pochodzić od zwierząt przeżuwających.

Identyfikacja biomarkerów charakterystycznych dla danego rodzaju pożywienia, z którym naczynie mogło mieć kontakt

W tabeli 5 zostały zaprezentowane związki, które mogą być uznane jako potencjalne wskaźniki (biomarkery), pomocne w interpretacji uzyskanych wyników. W oparciu o dane literaturowe zebrane zostały informacje o związkach, na podstawie których można wskazać z jakimi składnikami próbka ceramiczna mogła mieć kontakt.

Związki charakterystyczne oznaczone w próbkach 1 – 4

We wszystkich naczyniach glinianych mogły znajdować się produkty mleczne. Potwierdza to występowanie w próbkach kwasów: mirystynowego, kaprynowego, które występują w mleku, ale przede wszystkim obecność kwasu mlekowego będącego składnikiem skwaśniałego mleka (Z. E. Sikorski 2007). Kwas mlekowy, występuje powszechnie w organizmach żywych, w skwaśniałym mleku powstaje poprzez fermentację mlekową (wynik fermentacji cukrów – laktozy w mleku, czy fruktozy w owocach). Ponadto, kwas ten powstaje też w wyniku fermentowania niektórych warzyw np. ogórków, czy kapusty. We wszystkich badanych próbkach jest także obecny kwas margarynowy ($C_{17:0}$), występujący w tłuszczach mlecznych i tłuszczach zapasowych u przeżuwaczy.

Kwas benzoesowy podobnie, jak kwas mlekowy występuje w każdej z badanych próbek. Obecność tego kwasu może być spowodowana z jednej strony kontaktem naczynia z żywnością, w której kwas ten występuje, czyli na przykład w korze czereśni, malinach, stroczyńcu, czy anyżu (A. Wibbertmann i in. 2005). Ale, ze względu na jego właściwości konserwujące, obecność tego kwasu w analizowanych naczyniach można raczej przypuszczalnie uznać, że została naniesiona na próbkę przez archeologów, w celu oczyszczenia jej.

W dwóch próbkach o numerach odpowiednio 2 i 3 została zidentyfikowana wanilina (4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd) – organiczny związek chemiczny zbudowany z pierścienia benzenowego podstawionego trzema grupami funkcyjnymi: aldehydową, hydroksylową i metoksyłową, który jest jednym ze składników zapachowych wanilii.

Tylko w jednej próbce o numerze 3, wykryto Stigmastanol, związek, który jest fitosterolem występującym w różnych roślinach.

W próbkach o numerach 1 i 3 został zidentyfikowany dokozanol oraz 4-hydroksybenzoaldehyd. Dokozanol jest uznawany za biomarker żywicy drzew iglastych. żywica mogła być stosowana do uszczelniania naczyń ceramicznych (L. Blanco-Zubiaguirre i in. 2019). Dzięki żywicy naczynia ceramiczne były wodoodporne i nie wsiąkała w nie woda pochodząca z pożywienia. Na podstawie innych doniesień literaturowych można wskazać, że żywica, której składnikiem jest dokozanol oraz 4-hydroksybenzoaldehyd mogła także być składnikami używanymi do stworzenia maści służącej na przykład do balsamowania ciała po śmierci (F.Linares i in. 2019).

W próbce o numerze 4 występuje kwas azelainowy. Jest to kwas dikarboksyłowy znajdujący się w pełnoziarnistych zbożach, życie, jęczmieniu (M. A. Farag i in. 2019).

W trzech próbkach o numerach 1, 3, 4 występuje acetowanilon znany jako apocynina. Jest to związek organiczny pochodzenia naturalnego pokrewny do waniliny, izolowany z różnych źródeł roślinnych o właściwości farmakologiczne.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz chromatograficznych z uwzględnieniem 4 proporcji kwasów tłuszczowych oraz proporcji opracowanej przez M. E. Malainey wraz ze wskazaniem potencjalnych biomarkerów występujące w próbkach oraz zebranych informacji literaturowych można zasugerować, że:

- w naczyniach występowały produkty mleczne pochodzące od zwierząt przeżuwających,

- obecność wskaźników charakterystycznych dla roślin, m.in.: waniliny, stigmasterolu, czy kwasu azelainowego może wskazywać na kontakt naczyń z produktami o charakterze roślinnym.

Literatura

- Blanco-Zubiaguirre L., Olivares M., Castro K., Carrero A. J., García-Benito C., García-Serrano J. Á., Pérez-Pérez J., Pérez-Arantegui J.**, 2019, Wine markers in archeological potteries: detection by GC-MS at ultratrace levels, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, s. 6711 – 6722.
- Eerkens J. W.**, 2005, GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the Western Great Basin of North America. *Archaeometry*, 47, s. 83 – 102.
- Eerkens J.**, 2007, Organic residues analysis and the decomposition of fatty acids in Ancient Potsherds, *Archaeopress*, s. 1 – 7.
- Eversherd R. P., Dudd S., N., Charters S., Mottram H., Stott A.W., Raven A., van Bergen P., F., Bland H. A.**, 1999, Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. *Philosophical Transactions of the Royal Society London, ser. B*, s. 354, 19 – 31.
- Eversherd R. P.**, 2008, Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology*, 40, s. 26 – 47.
- Farag M. A., Elmassry M. M., Baba M., Friedman R.**, 2019, Revealing the constituents of Egypt's oldest beer using infrared and mass spectrometry, *Scientific Reports*, 9, 16199.
- Kałużna-Czaplińska J., Rosiak A., Kwapińska M., Kwapiński W.**, 2016, Different analytical procedures in the studies of organic residues in archaeological ceramic samples with the use of gas chromatography-mass spectrometry, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, s. 67 – 81.
- Kałużna-Czaplińska J., Rosiak A., Grams J., Chałupka K., Makarowicz P., Maniukiewicz W., Szubiakiewicz E.**, 2017, The studies of archaeological pottery with the use of selected analytical techniques, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47, s. 490 – 498.
- Linars F., Adams M. J., Cradic M. S., Finkelstein I., Lipschits O., Martin A. S. M., Neumann R., Stokhammer P. W., Gadot Y., 2019, First evidence for vanillin in the old world: Its use as mortuary offering in Middle Bronze Canaan, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 25, s. 77 – 84.
- Malainey M. E.**, 1997, The reconstruction and testing of subsistence and settlement strategies for the Plains, Park-land, and Southern Boreal Forest, Unpublished Ph.D. dissertation, Department of Anthropology, University of Manitoba.
- Malainey M. E., Przybylski R., Sherriff B. L.**, 1999, The Effects of Thermal and Oxidative Degradation on the Fatty Acid Composition of Food Plants and Animals of Western Canada: Implications for the Identification of Archaeological Vessel Residues, *Journal of Archaeological Science*, 26, s. 95 – 103.
- Sikorski Z. E., 1994, 2007, *Chemia żywności. Składniki żywności*, Warszawa, t. 1 – 3.
- Wibbertmann A., Kielhorn J., Koenecker G., Mangelsdorf I., Melber C.**, 2005, Concise International Chemical Assessment Document 26. Benzoic acid and sodium benzoate, Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research, Germany.

Joanna Kałużna-Czaplińska, Angelina Rosiak

The analysis of organic remains found in the walls of vessels from site 10 at Krzyżanówek Summary

Lipids, in particular fatty acids, are well-preserved components of archaeological organic remains. The pores in the walls of the vessels act as a “trap” that does not allow the release of organic molecules, even under the influence of long-term exposure to various environmental factors. In these studies, fatty acids and the potential archaeological biomarkers in 4 samples of vessels from the early Bronze Age were determined. The vessel samples came from an archaeological site at Krzyżanówek. The analyses were performed using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Based on the results, it can be concluded that the majority of the vessels were mainly used for the storage or preparation of food of plant origin (seeds, nuts or berries). Based on the archaeological biomarkers identified in the samples, it can be assumed that some of the vessels could have been used to store milk.

Marcin Krystek

**Analizy składu chemicznego szpili metalowej ze stanowiska
archeologicznego Krzyżanówek 10, pow. Kutno, woj. łódzkie**

Przedmiotem analiz składu chemicznego była szpila (ryc. 1) pochodząca ze stanowiska 10 w Krzyżanówku i łączona z osadnictwem kultury trzcinieckiej z epoki brązu. Badania przeprowadzono za pomocą rentgenowskiego spektrometru fluorescencyjnego z dyspersją energii (EDXRF) MiniPal 2 firmy PanAlytical, przy parametrach pomiarowych: napięciu 30kV, prądach 3 i 5mA, w powietrzu, włączonym obrocie próbki. Czas pomiaru wynosił 100s. Parametry pomiaru zostały dobrane zgodnie z Podręcznikiem użytkownika, dodatek C – „Analiza bezwzorcowa metali i stopów” oraz uwagami metodycznymi zawartymi w opracowaniu p. Haliny Młodeckiej (2009). Wielkość szpili uniemożliwiła wprowadzenie całego przedmiotu do naczynia pomiarowego, w związku z czym pobrano z wcześniej uszkodzonego mechanicznie końca szpili fragment o dł. 1 mm. Pobrany materiał umieszczono w centralnej części naczynia pomiarowego, świeżo ciętą stroną przylegającą bezpośrednio, prostopadłe do okienka pomiarowego spektrometru. Wyniki analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań składu pierwiastkowego szpili brązowej ze stanowiska 10 w Krzyżanówku, pow. Kutno, woj. łódzkie.

Nr pomiaru	Zawartości procentowe wagowe oznaczonych pierwiastków							
	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Sn	Sb	Pb
Pom. 1 (30μA)	0,00	1,20	0,00	76,00	9,30	13,00	0,00	0,50
Pom. 2 (50μA)	0,09	2,50	0,88	71,60	8,80	13,00	3,00	0,63

Podstawowymi składnikami stopów o charakterze brązów są miedź oraz cyna, którą ze względu na wysoką cenę oraz małą dostępność (w niektórych regionach) zamieniano lub uzupełniano antymonem, ołowiem, cynkiem (A. Niewęglowski 1986). W zależności od ilości składników głównych, podstawowy podział stopów to dwu- i wieloskładnikowe (L. A. Dobrzański 2017). Ze względu na dominujący udział w analizowanej próbce, miedzi oraz cyny jako głównego dodatku, a także widoczny udział innych metali, badany stop należy zaliczyć do wieloskładnikowego brązu cynowego o wysokiej zawartości cyny (A. Garbacz – Klempka, Ł. Kowalski 2020). Wysoka zawartość cyny (10-13%) w brązach umożliwia ich obróbkę zarówno przez kucie, jak i odlewanie. Wyższe zawartości cyny powodują utratę plastyczności, przy wzroście twardości i kruchości. Biorąc pod uwagę udział głównych składników stopu, wykonanie szpili odbywało się metodą odlewania a następnie kucia na gorąco, w temperaturach nie przekraczających 600°C (A. Niewęglowski 1986). Duży udział srebra w analizowanym stopie szpili może wskazywać na wykorzystanie w jej produkcji złomu srebrnego. Zawartość srebra wpływa na jaśniejszą barwę oraz poprawia właściwości mechaniczne metalu. Widoczny w jednym pomiarze i w niewielkiej ilości antymon jest dość popularnym składnikiem starożytnych brązów. Był wykorzystywany w epoce brązu jako substytut cyny m.in. na obszarze Węgier (A. Niewęglowski 1986). Kilkuprocentowa zawartość żelaza w stopie może wskazywać na wykorzystanie jako źródła miedzi rud siarczkowych (B. Hensel-Moszczyńska 1982).



Ryc. 1. Krzyżanówek, stan. 10, pow. Kutno, woj. łódzkie. Szpila kultury trzcinieckiej poddana analizie.

Fig. 1. Krzyżanówek, site 10, district of Kutno, province of Łódź. Pin from the Trzciniec culture which underwent analysis.

Literatura

- Dobrzański L. A.**, 2017, Metale i ich stopy, International OCSCO World Press.
- Garbacz – Klempka A., Kowalski Ł.**, 2020, Znalezisko gromadne przedmiotów metalowych kultury łużyckiej w Brudzynie, pow. Żniński [w: Archeologia epok brązu i żelaza, pod redakcją J. Gackowskiego i Henryka P. Dąbrowskiego], Studia i materiały, t. 3, Biskupin – Toruń 2020.
- Hensel – Moszczyńska B.**, 1982, Wyroby z miedzi i jej stopów z wczesnośredniowiecznej Kruszwicy, Sl. Ant., t. XXVIII.
- Młodecka H.**, 2009, Spektrometr EDXRF Minipal2 i niektóre przykłady jego zastosowania w badaniach archeologicznych, PMMAE, s. a. nr 44 (2008 – 2009).
- Niewęglowski A.**, 1986, Problemy i metody badań starożytnych wyrobów z miedzi i jej stopów, KHKM nr 2/86.

Marcin Krystek

Analyses of the chemical composition of the metal pin from the archaeological site Krzyżanówek 10, district of Kutno, province of Łódź Summary

The subject of the analyses of the chemical composition was a pin (fig. 2) from site 10 at Krzyżanówek, connected with the settlement of the Trzciniec culture from the Bronze Age.

The analysis was conducted by means of a fluorescent X-ray spectrometer with the energy dispersion (EDXRF) MiniPal 2 from PanAlytical brand. The research parameters were: voltage 30kV, currents 3 and 5mA in the air with activated sample rotation. The time of the research was 100 s.

The analysis indicated that the pin was made of multi-component alloy of tin bronze with a high content of tin (table 1 – 13%). It is worth noting a high content of silver, which may indicate that scrap silver was used in its production. The content of silver lightens the colour and improves mechanical qualities of metal. Antimony, which was a popular component of ancient bronzes, was found in a small amount in one sample. It was used in the Bronze Age as a substitute of tin i.e. in the area of today's Hungary (A. Niewęglowski 1986). The content of iron (several percent) in the alloy may indicate that sulphide ores were used as a source of copper (B. Hensel-Moszczyńska 1982).

Aldona Mueller-Bieniek, Krystyna Skawińska-Wieser

**Raport z analizy archeobotanicznej prób ze stanowiska 10
w Krzyżanówku, pow. Kutno, woj. łódzkie**

Ze stanowiska 10 w Krzyżanówku do badań archeobotanicznych otrzymano 10 próbek pochodzących z obiektów kultury ceramiki sznurowej i kultury trzcinieckiej, z których zawartość tylko dwóch zasługuje na uwagę. W próbce z obiektu 700 natrafiono na zwęglone ziarniaki prosa (*Panicum miliaceum*) oraz fragment najprawdopodobniej należący do grochu (cf. *Pisum sativum*) lub innych motylkowych o dużych nasionach, natomiast w próbce z obiektu 878 obfitują zwęglone gałązki i pąki oraz żołądździe we wczesnym stadium rozwoju. Niewykluczone, że natrafiono tutaj na ślady paszy liściowej. Nasiona komosy (*Chenopodium* sp.) najprawdopodobniej są młodszym zanieczyszczeniem, nie można jednak jednoznacznie stwierdzić, czy na pewno są niezwęglone.

Tabela 1. Zestawienie próbek ze stanowiska Krzyżanówek 10 oraz ich zawartość pod względem makroskopowych szczątków botanicznych z wyłączeniem węgla drzewnych.

Lp.	Numer Bot	Lokalizacja	Obiekt	Objętość [dm ³]	Owoce/nasiona
1	9	Ha II, Ar 3	419, w. 1	0,8	
2	1	Ha IV, Ar 91	54	1	<i>Chenopodium</i> sp. – 1 prawd. współczesny
3	8	Ha VIII, Ar 45 Sporek polny	836 A, w.1	0,8	<i>Chenopodium</i> sp. – 1 prawd. niezwęglony Cf. <i>Spergula arvensis</i> – 1 fragm. prawd. niezwęglony
4	10	Ha VIII, Ar 45	836 A, w.3	0,6	<i>Chenopodium</i> sp. – 1 prawd. niezwęglony
5	3	Ha VIII, Ar 49	885, w.2	0,75	–
6	5	Ha VIII, Ar 48 Proso Groch lub inne motylkowe	700, w.3	0,6	<i>Panicum miliaceum</i> – 4 zwęglone ziarniaki Cf. <i>Pisum</i> sp. – 1 fragment zwęglonego nasienia Indet. – 1 zwęglony
7	4	Ha VIII, Ar 49	878, w.1	0,7	–
8	7	Ha XII, Ar 44	768, w.2	0,75	Po przeszlamowaniu otrzymano m.in. ok. 100 cm ³ drobnych, zwęglonych patyczków i pąków, wśród nich są pąki najprawdopodobniej dębu i miseczeki (kupula) niewykształconych jeszcze żołądździ (ch)
9	2	Ha VIII, Ar 35/45	840	0,5	–
10	6	Ha VII, Ar 68	2954, w.1	0,5	–

Aldona Mueller-Bieniek, Krystyna Skawińska-Wieser

Reports on the archaeobotanical analysis of the samples from site 10 at Krzyżanówek, district of Kutno, province of Łódź Summary

10 samples have been obtained for the archaeobotanical analysis from the features of the Corded Ware culture and the Trzciniec culture at the site at Krzyżanówek. The content of only two of them is noteworthy. The sample from feature 700 included charred millet caryopsis (*Panicum miliaceum*) and a fragment of most probably pea (c.f. *Pisum sativum*) or other Leguminosae with large seeds. The sample from feature 878 is also interesting, because it contained many charred twigs and buds as well as acorns at an early stage of development. It is possible that these are traces of leaf fodder.

Katarzyna Cywa

**Raport z analizy antrakologicznej prób ze stanowiska 10
w Krzyżanówku, pow. Kutno, woj. łódzkie**

Analizę antrakologiczną przeprowadzono dla 10 prób pobranych z wypełniak obiektów archeologicznych ze stanowiska 10 w Krzyżanówku. Każdą próbę przesiewano przez sito o średnicy oczek $\varphi = 0,2$ cm wydzielając w ten sposób fragmenty węgla i drewna o wymiarach większych niż 0,2 cm. Analizę przeprowadzono przy użyciu lupy binokularnej oraz mikroskopu krystalograficznego. Większość prób nie oznaczano w całości. Ze względu na stosunkowo dużą ilość materiału do analizy pobierano tylko jedną część objętości próby. Wyniki (przedstawione w tabeli i na wykresie) przeliczono tak, aby odnosiły się do całej objętości próby.

Ułamki silnie zniszczone, pozbawione wyraźnych cech anatomicznych oznaczono jako *nieoznaczone* oraz w miarę możliwości tylko jako *nieoznaczone liściaste* lub *nieoznaczone iglaste*. W trakcie analizy wprowadzono także dodatkową kategorię: *iglaste nieoznaczone (nie Pinus)*. Określenie to zastosowano do ułamków znajdujących się w przedziale wielkości 0,2 – 0,5 cm, w których w polu skrzyżowania nie stwierdzono obecności jamek typu pinoid, ale jamki o węższym świetle typu piceoid lub cupressoid oraz w których nie zanotowano obecności kanałów żywicznych (jednak ze względu na ich niewielkie rozmiary trudno było wykluczyć z całą pewnością nieobecność kanałów żywicznych).

Szczegółowe wyniki identyfikacji taksonomicznej przedstawiono w tabeli 1 oraz na rycinie 1.

W sumie na stanowisku zidentyfikowano 13 taksonów drzew i krzewów: *Alnus* sp. (olsza), *Acer* sp. (klon), *Betula* sp. (brzoza), *Carpinus betulus* L. (grab pospolity), *Corylus avellana* L. (leszczyna pospolita), *Fagus sylvatica* L. (buk pospolity), *Fraxinus excelsior* L. (jesion wyniosły), *Picea/Larix* (świerk/modrzew), *Pinus sylvestris* L. (sosna zwyczajna), *Populus* sp. (topola), *Tilia* sp. (lipa), *Quercus* sp. (dąb), *Ulmus* sp. (wiąz).

W próbkach z obiektów 54, 419 i 700 dominującym taksonem jest dąb, przy czym w obiekcie 54 stosunkowo licznie towarzyszą mu: brzoza, olsza i sosna; w obiekcie nr 700: klon, leszczyna oraz sosna. W próbce z obiektu 54 znajdują się dwa stosunkowo duże zwęglone fragmenty gałęzi z zachowanym rdzeniem i korą o średnicy 3 cm, które zidentyfikowano jako fragmenty brzozy (ryc. 4). W próbkach z obiektów 768, 836, 878 i 885 dąb nie występuje, a dominującą rolę przejmują inne taksony: sosna – w stosunkowo ubogich taksonomicznie próbkach z obiektów 768 i 836; brzoza – w próbce z obiektu 878; świerk/modrzew oraz sosna – w próbce z obiektu nr 885.

W próbce z obiektu 840 najliczniejsze są ułamki drzew iglastych: sosny oraz iglastych nieoznaczonych (innych niż sosna).

W próbce z obiektu nr 2954 najliczniejsze są ułamki buka.

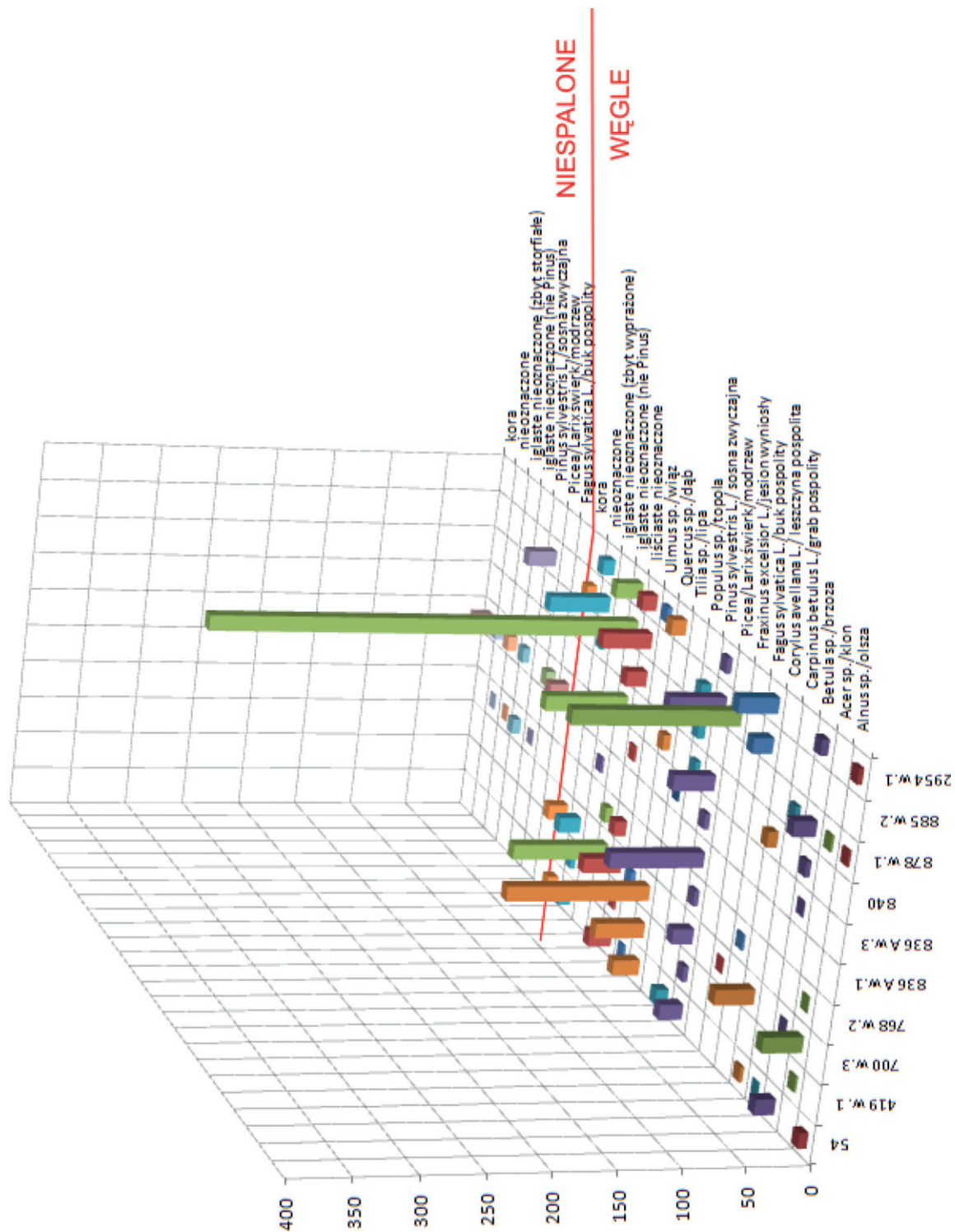
W tabeli 1 i na wykresie 1 nie uwzględniono części zwęglonego materiału znajdującego się w próbce z obiektu 768, gdzie obok stosunkowo nielicznych fragmentów węgla znaleziono znaczne ilości (90 ml) zwęglonych bardzo cienkich gałązek drzew liściastych (przynajmniej dwa różne gatunki) wraz z pąkami liściowymi oraz kwiatostanami męskimi (ryc. 5 i 6). Próbka wymaga dodatkowych oznaczeń w oparciu o analizę liściośladów oraz kształt i wzajemne ułożenie pąków liściowych. Rozpoznanie taksonomiczne na podstawie anatomii drewna nie jest możliwe, gdyż wewnętrzne struktury drewna są praktycznie niewidoczne. Tak duże nagromadzenie tylko drobnych gałązek (młodych pędów) drzew liściastych sugeruje celowy sposób zmagazynowania w jednym miejscu tego surowca, być może składowanego jako pasza dla zwierząt. Obecność pączków liściowych i drobnych gałązek w materiale spalonym mogła być również śladem niewielkiego pożaru podszytów i podrostów lasu, ale prawdopodobnie w materiale byłyby również obecne spalone grubsze części gałęzi.

W kilku próbkach (obiekty: 836, 885 i 768) obok opisanych ułamków spalonych znalazły się fragmenty drewna niespalonego. Zidentyfikowano wśród nich buk, sosnę oraz świerk/modrzew, a więc taksony które wystąpiły na stanowisku w postaci fragmentów zwęglonych.

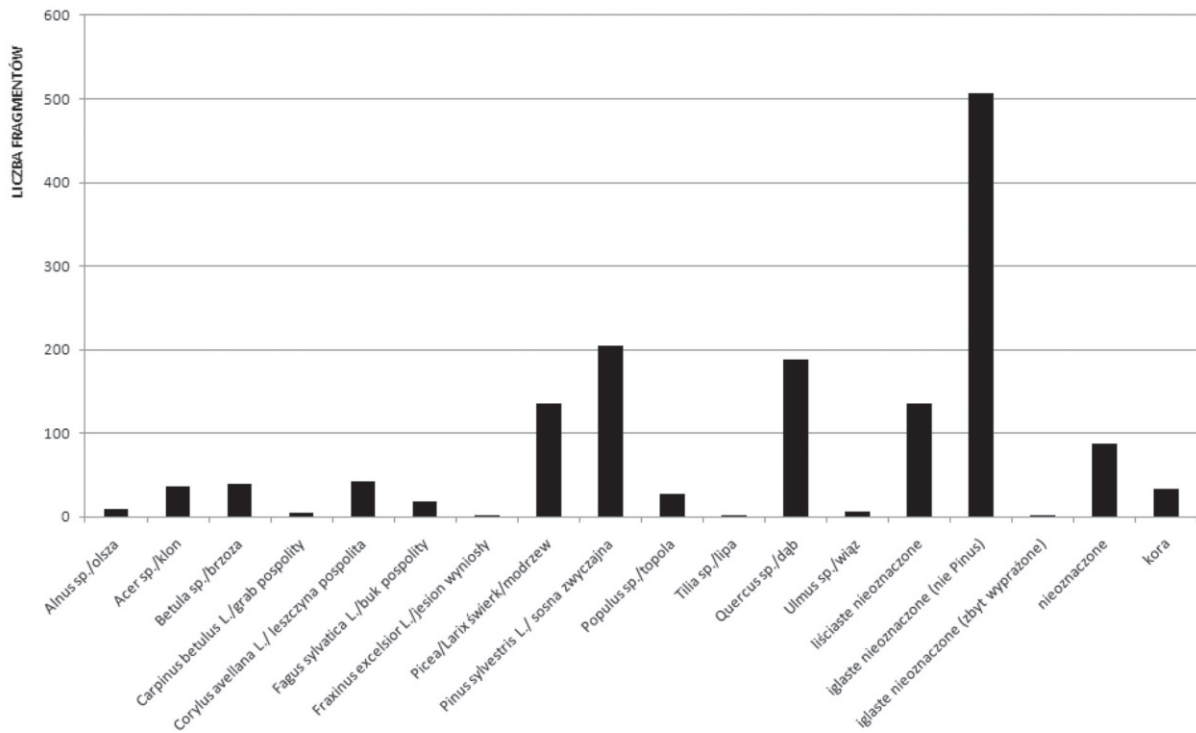
Ogólnie pod względem ilościowym na stanowisku dominują ułamki drzew iglastych (ryc. 2), w tym sosny, świerka/modrzewia (bardziej prawdopodobny w tej lokalizacji stanowiska jest świerk). Bardzo liczne są fragmenty zidentyfikowane jako iglaste nieoznaczone, inne niż sosna. Obok taksonów iglastych dużą liczebność ułamków wykazuje dąb.

Analizując częstość pojawiania się taksonów (ułamki spalone) wśród dziesięciu prób pobranych ze stanowiska Krzyżanówek 10 (ryc. 3), można stwierdzić że najwyższą frekwencję wykazuje sosna (90%), a następna za nią (z frekwencją na poziomie 60 %) jest brzoza. Inne licznie reprezentowane taksony (pod względem liczby fragmentów), tj. dąb i sosna, wykazują niższą frekwencję: dąb – 50%, świerk/modrzew

– zaledwie 10%. Takson świerk/modrzew pojawia się na stanowisku znacznie rzadziej w stosunku do mniej licznych taksonów drzew i krzewów liściastych: olszy, klonu, grabu, leszczyny, buka i topoli.

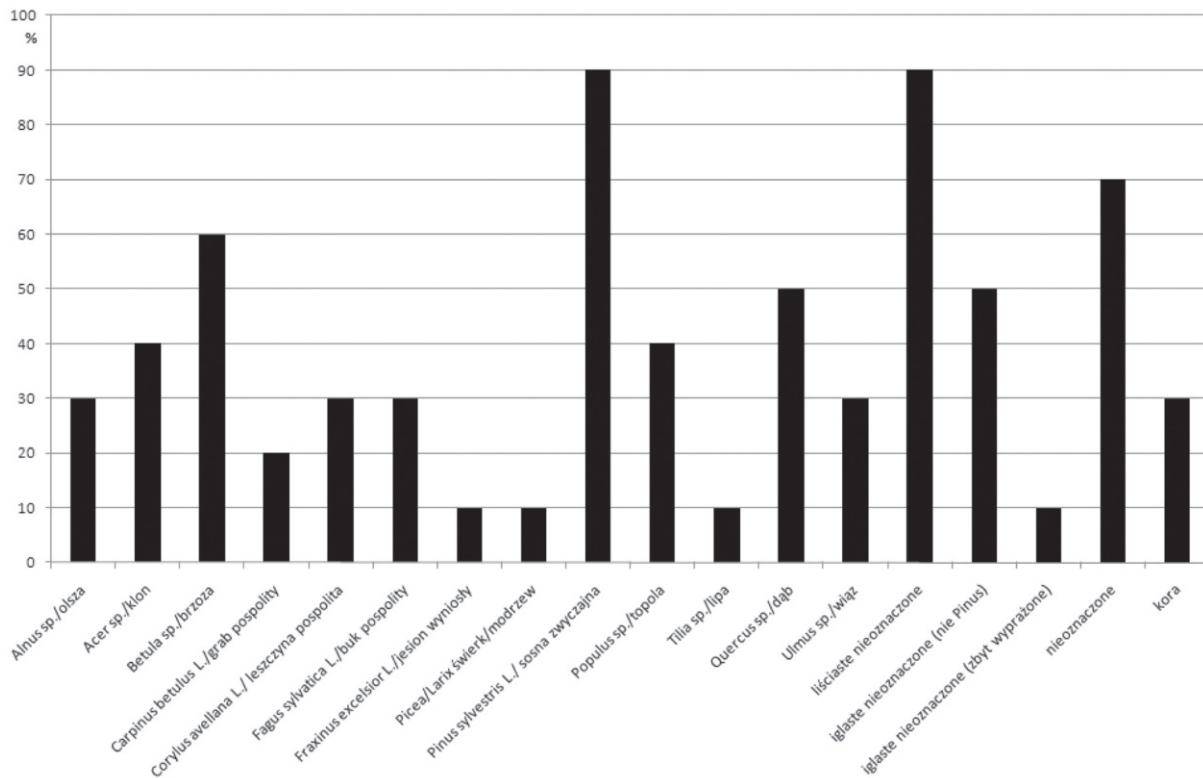


Ryc. 1. Graficzne przedstawienie wyników analizy węgla ze stanowiska Krzyżanówek 10. Fig. 1. Graphic depiction of the results of charcoal analysis from the site Krzyżanówek 10.



Ryc. 2. Sumy fragmentów węgla drzewnych poszczególnych taksonów na stanowisku Krzyżanówek 10

Fig. 2. Total numbers of charcoal fragments of different taxa at the site Krzyżanówek 10.



Ryc. 3. Frekwencja taksonów wśród ułamków spalonych wyrażona w procentach z ogólnej liczby zbadanych prób na stanowisku Krzyżanówek 10 (n=10)

Fig. 3. Frequency of taxa among the charred fragments, expressed in percentage, out of the total number of analysed samples at the site Krzyżanówek 10 (n=10).



Ryc. 4. Fragmenty gałęzi brzozej zachowane wraz z rdzeniem i korą

Fig. 4. Fragments of a birch twig with a preserved core and bark.



Ryc. 5. Zawartość próby z obiektu 768

Fig. 5. The content of the sample from feature 768.



Ryc. 6. Wybrane gałązki z pąkami liściowymi oraz kwiatostany męskie (obiekt 768), pow. x 6

Fig. 6. Selected twigs with leaf buds and male flower buds (feature 768), magnified x 6.

Katarzyna Cywa

Reports on the anthracological analysis of the samples from site 10 at Krzyżanówek, district of Kutno, province of Łódź Summary

10 samples extracted from the fills of archaeological features from site 10 at Krzyżanówek underwent an anthracological analysis. Every sample was sifted through a sieve with the diameter of $\phi = 0.2$ cm eyelet distinguishing charcoal and wood fragments larger than 0.2 cm. The analysis was conducted using a binocular magnifying glass and a crystallographic microscope.

13 taxa of trees and shrubs have been identified at the site : *Alnus* sp. (alder), *Acer* sp. (maple), *Betula* sp. (birch), *Carpinus betulus* L. (common hornbeam), *Corylus avellana* L. (common hazel), *Fagus sylvatica* L. (common beech), *Fraxinus excelsior* L. (common ash), *Picea/Larix* (spruce/larch), *Pinus sylvestris* L. (pine), *Populus* sp. (poplar), *Tilia* sp. (linden), *Quercus* sp. (oak), *Ulmus* sp. (elm).

In general, the most common tree types at the site are conifers (fig.2) which include: pines, spruces/larches (considering the location spruce is more probable). There are many fragments classified as undetermined conifers, other than pines. Another common taxon among the fragments is the oak.

The analysis of the frequency of the taxa (charred fragments) on nine samples obtained at the site at Krzyżanówek 10 (fig.3) indicates that the most common were pines (90%) and birches (60%). Other numerous taxa (as regards the number of fragments) have a lower frequency. These include oak – 50%, and spruce/larch – only 10%. The spruce/larch taxon is found much more rarely, in comparison with the less numerous taxa of deciduous trees and shrubs: alder, maple, common hornbeam, common hazel, common beech and poplar.