

## ELEMENTAL MICROANALYSIS OF SELECT ARTEFACTS FROM MOLNIK

### ELEMENTNA MIKROANALIZA IZBRANIH NAJDB Z MOLNIKA

Adrijan KOŠIR

#### INTRODUCTION

Nine artefacts from archaeological contexts at Molnik were examined under a Scanning Electron Microscope and analysed with Energy Dispersive X-ray spectroscopy. The inventory number of each artefact is used for identification and correlation with the catalogue of finds.

#### LIST OF ARTEFACTS EXAMINED

Roje, Grave 5 – bracelet (Inv. No. 1363; *Pl. 3: 3*)  
Grmada, Grave 17/6 – head of large pin (Inv. No. 1561a; *Pl. 24: 1*)  
Grmada, Grave 17/6 – sheath of large pin (Inv. No. 1561b; *Pl. 24: 1*)  
Grmada, Grave 17/6 – small pin (Inv. No. 1562; *Pl. 24: 2*)  
Grmada, Grave 17/6 – sheath of small pin (Inv. No. 1572; *Pl. 24: 3*)  
Grmada, Grave 17/6 – helmet knob (Inv. No. 1575c; *Pl. 25: 4b*)  
Grmada, Grave 17/6 – helmet plate (Inv. No. 1575a; *Pl. 25: 4c*)  
Pleška hosta, Grave 1/10 – bead (Inv. No. 3938-PN3; *Pl. 42: 4*)  
Pleška hosta, Grave 1/10 – bead (Inv. No. 4031-PN87; *Pl. 42: 2*)

#### METHOD

Specimens were examined on a JEOL JSM-IT100 scanning electron microscope at the Microscopy Lab of the Institute of Palaeontology ZRC SAZU, Ljubljana. Whole specimens were mounted with double-adhesive carbon tape on 30, 50 or 76 mm diameter aluminium holders. Uncoated specimens were observed and photo-

tographed in low-vacuum mode (20-40 Pa) with an accelerating voltage of 15 kV and 20 kV at a working distance from 9 to 11 mm. Photomicrographs were taken in topographic, compositional and shadow backscattered electron imaging (BET, BEC and BES) modes.

Qualitative and semiquantitative Energy Dispersive X-ray Spectroscopy elemental analysis (EDS) was performed at the same low-vacuum (LV) conditions. Elemental spectra were obtained on uncoated specimens using point or small area analysis with 100 seconds preset (live) time and automatic element identification mode. Elements selected from qualitative results were further analysed manually in (semi)quantitative (standardless) mode; results were calculated and reported in pure (non-oxide) or oxide form.

On metal specimens covered with patina small parts of the surface were carefully scratched by a scalpel to remove the oxidised layer and uncover a clean metal surface, approximately 1 mm<sup>2</sup> in size. EDS analyses were performed separately both on the oxidised and scraped surfaces.

#### RESULTS

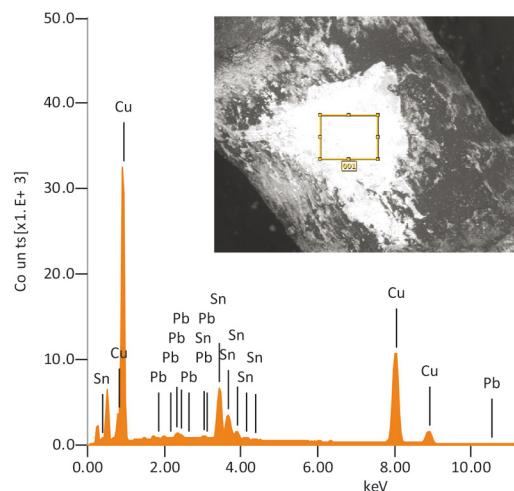
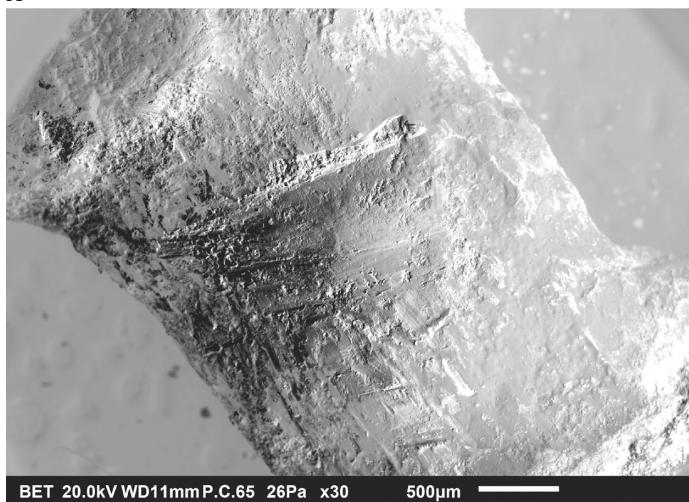
**1363** – bracelet? from Grave 5 at Roje:  
strongly oxidised surface; Pb + Sn

**1561a** – head of large pin from Grave 17/6 at Grmada:  
Sn (>60 %), Cu (<40 %), traces of Ag

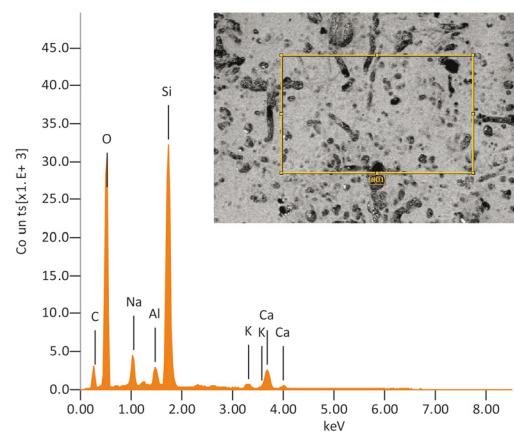
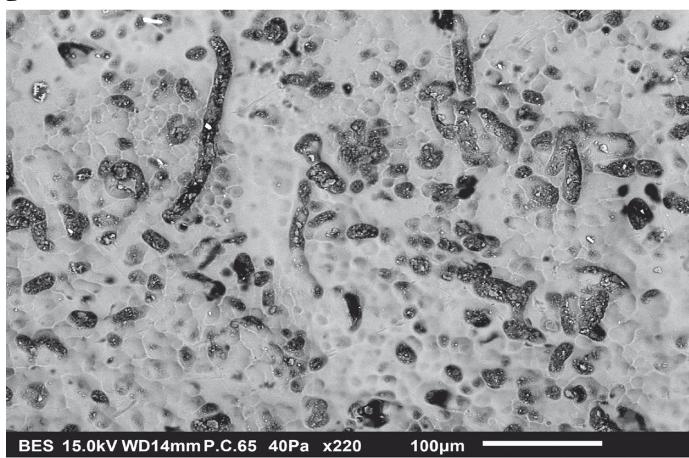
**1561b** – sheath of large pin from Grave 17/6 at Grmada:  
Cu (~70-77 %), Sn (~22-30 %), Pb (<2 %)

**1562** (*Fig. 1A*) – small pin from Grave 17/6 at Grmada:  
Cu, Sn, Pb + C, O, Si, S; semiquantitative: Cu (~75 %),  
Sn (>20 %), Pb (<5 %)

A



B



C

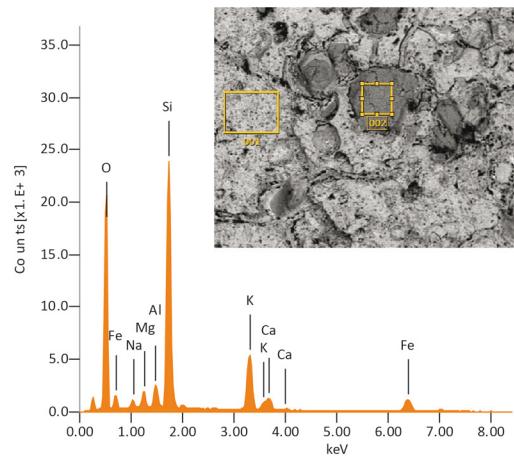


Fig. 1 / Sl. 1

**1572** – sheath of small pin from Grave 17/6 at Grmada:  
oxidised surface: Cu, Sn, Pb + C, O, Si, P, S, Cl  
clean metal surface: Cu (~70 %), Sn (~20 %), Pb (>5 %)

**1575c** – helmet knob from Grave 17/6 at Grmada:  
Cu (~85 %), Sn (<15 %), traces of Pb

**1575a** – helmet plate from Grave 17/6 at Grmada:  
Cu (~85 %), Sn (~15 %), traces of Pb

**3938-PN3** (*Fig. 1B*) – bead from Grave 1/10 at Pleška hosta:  
 $\text{SiO}_2$  (>70 %), subordinate amounts of CaO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O and C.

**4031-PN87** (*Fig. 1C*) – bead from Grave 1/10 at Pleška hosta:  
bulk:  $\text{SiO}_2$  (>60 %), FeO, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, small amounts of CaO, Na<sub>2</sub>O and MgO  
grain(s): quartz ( $\text{SiO}_2$ )

The results of the EDS analysis revealed that the bracelet (1363) from Grave 5 at Roje is made of a tin-lead alloy in a ratio of approximately 1 : 3. They also indicated differences in composition of parts of the large pin from Grave 17/6 at Grmada. The multi-knobbed head of the pin (1561a) contains a significant quantity of tin, while copper is more prevalent in the other parts, as well as in the small pin and the pin sheaths (1561b, 1572, 1562 – *Fig. 1A*). A very high quantity of copper is traceable in the helmet parts from the same grave (1575a,c). Two beads from a necklace from Grave 1/10 at Pleška hosta were also analysed (3938-PN3, 4031-PN87), showing a porous vitreous matrix (*Figs. 1B* and *1C*) of variable chemical composition although both are composed predominantly of  $\text{SiO}_2$ . The bead 4031-PN87 contains a significant amount of quartz grains.

*Proof-reading: Adrienne C. Frie*



*Fig. 1:*

A) left: backscattered topographic (BET) image of a pin from Grave 17/6 at Grmada; right: elemental spectrum obtained from the scrapped surface, shown as a white area in the inset backscattered composition (BEC) image. Rectangle indicates the area of EDS analysis.

B) left: backscattered shadow (BES) image of the surface of the bead 3938-PN3 from Grave 1/10 at Pleška hosta shows porous, vitreous texture; right: elemental spectrum and an inset image indicating the EDS analysis area.

C) left: backscattered shadow (BES) image of the surface of the bead 4031-PN87 from Grave 1/10 at Pleška hosta shows porous, vitreous texture with mineral grains; right: elemental spectrum obtained from the area marked with rectangle 001 (matrix) shown in the inset image. Rectangle 002 marks a quartz grain.

*Sl. 1:*

A) levo: slika manjše igle iz groba 17/6 na Grmadi, posneta z detektorjem odbitih elektronov v topografskem (BET) načinu; desno: elementni spekter analize očiščene površine, ki se na manjši fotografiji, posneti v BEC načinu (compositional mode), vidi kot svetla lisa. Pravokotnik označuje analizirano površino.

B) levo: slika jagode iz groba 1/10 v Pleški hosti, posneta z detektorjem odbitih elektronov v senčnem (BES) načinu. Porozna steklasta tekstura; desno: elementni spekter analizirane površine, označene s pravokotnikom na manjši fotografiji.

C) levo: slika jagode iz groba 1/10 v Pleški hosti, posneta z detektorjem odbitih elektronov v senčnem (BES) načinu. Porozna steklasta tekstura; desno: elementni spekter analizirane površine, označene s pravokotnikom 001 na manjši fotografiji, pravokotnik 002 pa označuje zrno kremena.

## ELEMENTNA MIKROANALIZA IZBRANIH NAJDB Z MOLNIKA

### UVOD

Pod vrstičnim elektronskim mikroskopom in z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov smo analizirali devet najdb, ki izhajajo iz arheoloških kontekstov z Molnika. Za identifikacijsko oznako predmeta in povezljivost s katalogom najdb smo uporabili muzejsko inventarno številko.

### SEZNAM IZBRANIH PREDMETOV

- Roje, grob 5 – zapestnica? (inv. št. 1363; t. 3: 3)
- Grmada, grob 17/6 – daljša večglava igla (inv. št. 1561a; t. 24: 1)
- Grmada, grob 17/6 – ščitnik daljše večglave igle (inv. št. 1561b; t. 24: 1)
- Grmada, grob 17/6 – manjša igla (inv. št. 1562; t. 24: 2)
- Grmada, grob 17/6 – ščitnik manjše igle (inv. št. 1572; t. 24: 3)
- Grmada, grob 17/6 – nastavek na temenski ploščici čelade (inv. št. 1575c; t. 25: 4b)
- Grmada, grob 17/6 – frag. stranska ploščica čelade (inv. št. 1575a; t. 25: 4c)
- Pleška hosta, grob 1/10 – jagoda (inv. št. 3938-PN3; t. 42: 4)
- Pleška hosta, grob 1/10 – jagoda (inv. št. 4031-PN87; t. 42: 2)

### METODA

Vzorce smo proučili na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM-IT100 v laboratoriju za mikroskopijo na Paleontološkem inštitutu ZRC SAZU v Ljubljani. Cele artefakte ali fragmente smo z dvostranskim samolepilnim ogljikovim trakom pritrtili na aluminijaste nosilce premera 30, 50 oziroma 76 mm. Primerke smo opazovali nenapršene (to je brez nanosa

tanke prevodne plasti zlata ali ogljika) in fotografirali v grobovakuumskem načinu (20–40 Pa) s pospeševalno napetostjo 15 ali 20 kV in pri delovni razdalji od 9 do 11 mm. Vzorce smo fotografirali s signalom detektorja odbitih elektronov (BED) v topografskem (BET) ali senčnem (BES) načinu.

Kvalitativno in semikvantitativno analizo z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS) smo izvedli pri enakih grobovakuumskih pogojih. Elementne spektre smo posneli na nenapršenih vzorcih s točkovno ali ploskovno analizo s prednastavljenim časom 100 sekund z avtomatskim načinom identifikacije elementov. Kovinske elemente, izbrane na podlagi kvalitativne analize, smo ponovno semikvantitativno ovrednotili. Rezultate smo podali v elementni (čisti) ali oksidni obliki.

Pri kovinskih artefaktih, obdanih s preperelo oksidirano plastjo, smo patinirano plast previdno odstranili na manjši, približno 1 mm<sup>2</sup> veliki površini, EDS-analize pa smo izvedli na patiniranem in očiščenem delu.

### REZULTATI

Rezultati EDS-analize so pokazali, da je zapestnica (1363) iz groba 5 z Roj narejena iz zlitine kositra in svinca, zastopana sta približno v razmerju 1 : 3. Razkrili so tudi različno sestavo posameznih delov daljše večglave igle iz groba 17/6 na Grmadi. Večglavi nastavek ima znatno vsebnost kositra (1561a), medtem ko v drugih delih prevladuje baker (1561b), enako kot pri manjši igli in ščitniku (1572, 1562 – sl. 1 A). Zelo velik delež bakra vsebujeta tudi dela čelade iz tega groba (1575a,c). Analizirali smo še dve jagodi iz ogllice, najdene v grobu 1/10 iz Pleške hoste (3938-PN3, 4031-PN87); kažeta porozno steklasto tekstuру različne kemijske sestave (sl. 1B in 1C), čeprav v obeh prevladuje SiO<sub>2</sub>. Jagoda 4031-PN87 vsebuje veliko kremenovih zrn.

# SEZNAM AVTORJEV

## LIST OF CONTRIBUTORS

Karina Grömer  
Naturhistorisches Museum Wien  
Prähistorischen Abteilung  
Burgring 7  
1010 Wien  
karina.groemer@nhm-wien.ac.at

Sneža Tecco Hvala  
Znanstvenoraziskovalni center SAZU  
Inštitut za arheologijo  
Novi trg 2  
SI-1000 Ljubljana  
tecco@zrc-sazu.si

Klara Kostajnšek  
Univerza v Ljubljani  
Naravoslovno-tehniška fakulteta  
Katedra za tekstilno in oblačilno inženirstvo  
Snežniška ulica 5  
SI-1000 Ljubljana  
klara.kostajnsek@ntf.uni-lj.si

Tjaša Tolar  
Znanstvenoraziskovalni center SAZU  
Inštitut za arheologijo, Arheobotanika  
Novi trg 2  
SI-1000 Ljubljana  
tjasa.tolar@zrc-sazu.si

Adrijan Košir  
Znanstvenoraziskovalni center SAZU  
Paleontološki inštitut Ivana Rakovca  
Novi trg 2  
SI-1000 Ljubljana  
adrijan@zrc-sazu.si

Tatjana Tomazo-Ravnik  
Stara cesta 21  
SI-4000 Kranj  
tatjana.ravnik@gmail.com

Brina Škvor Jernejčič  
Univerza v Ljubljani  
Filozofska fakulteta  
Oddelek za arheologijo  
Aškerčeva 2  
SI-1000 Ljubljana  
skvorjb@ff.uni-lj.si

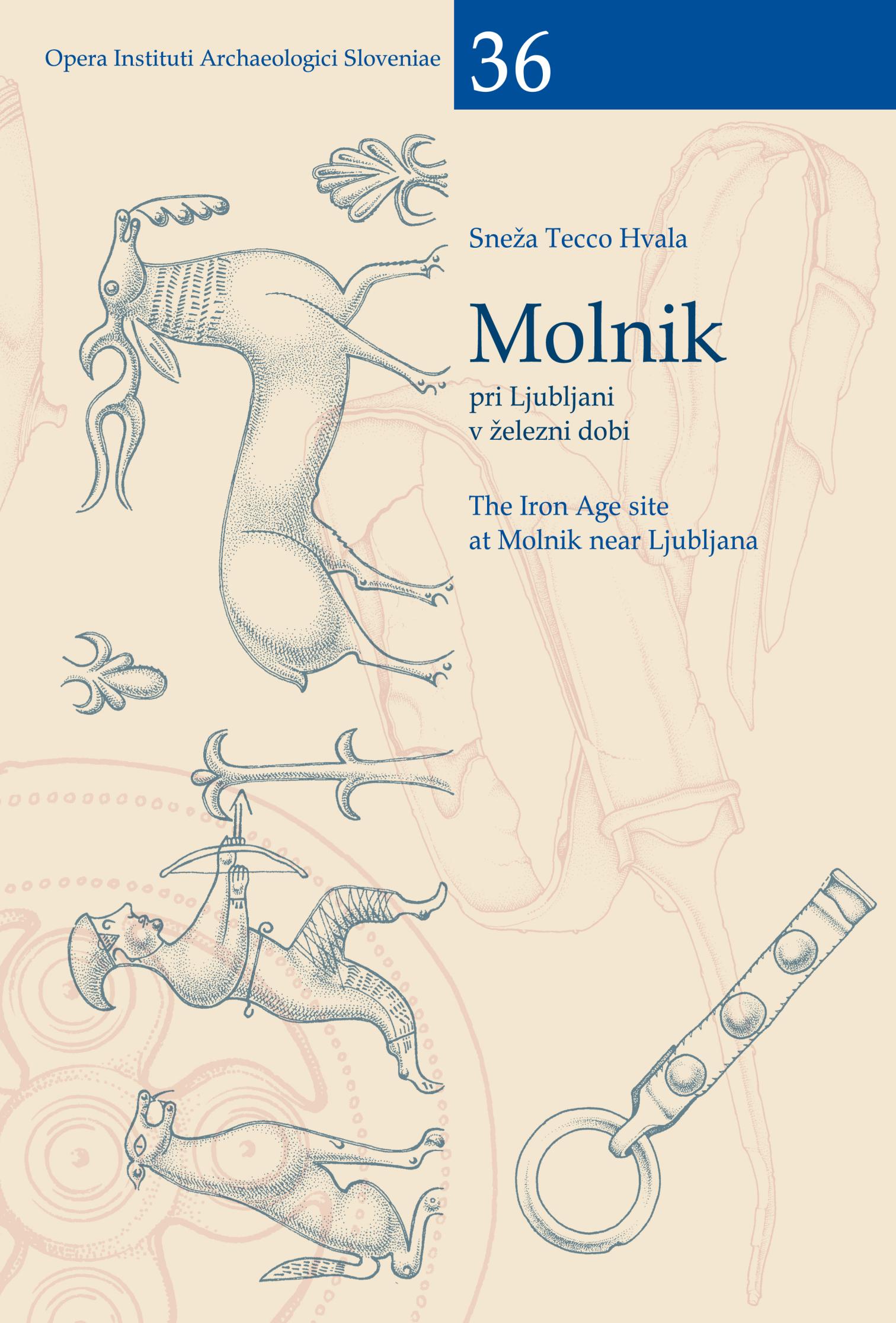
Borut Toškan  
Znanstvenoraziskovalni center SAZU  
Inštitut za arheologijo, Arheozoologija  
Novi trg 2  
SI-1000 Ljubljana  
borut.toskan@zrc-sazu.si

Sneža Tecco Hvala

# Molnik

pri Ljubljani  
v železni dobi

The Iron Age site  
at Molnik near Ljubljana



Sneža Tecco Hvala

**MOLNIK PRI LJUBLJANI V ŽELEZNI DOBI**  
**THE IRON AGE SITE AT MOLNIK NEAR LJUBLJANA**

Recenzenti / Reviewed by

Urednica / Editor

Jezikovni pregled / Language Editor

Prevod / Translation

Tehnična ureditev in prelom /

Technical Editor and DTP

Oblikanvanje ovitka /

Front cover design

Risbe / Drawings

Priprava slikovnega gradiva /

Preparation of illustrations

DMR / DEM 3D

Izdala in založila / Published by

Zanje / Represented by

Tisk / Printed by

Izid knjige so podprtji /  
Published with the support of

Naklada / Print run

Biba Teržan, Mitja Guštin, Janez Dular

Sneža Tecco Hvala

Špela Križ

Andreja Maver

Mateja Belak

Tamara Korošec

Dragica Knific Lunder, Tamara Korošec, Tanja Krasovsky, Ida Murgelj

Drago Valoh, Mateja Belak

Edisa Ložič

ZRC SAZU, Inštitut za arheologijo, Založba ZRC

Oto Luthar, Anton Velušček

Collegium Graphicum d. o. o., Ljubljana

Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS (Slovenian Research Agency)  
Znanstvenoraziskovalni center SAZU (Research Center of the Slovenian Academy  
of Sciences and Arts), Muzej in galerije mesta Ljubljane (City Museum and Galleries of  
Ljubljana), Mestna občina Ljubljana (City of Ljubljana)  
600 izvodov / copies

Ljubljana 2017; prva izdaja, prvi natis / first edition, first print; prva e-izdaja / first e-edition

CIP - Kataložni zapis o publikaciji  
Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana

903(497.4Molnik)«638»

TECCO Hvala, Sneža

Molnik pri Ljubljani v železni dobi = The Iron Age site at Molnik near Ljubljana / Sneža  
Tecco Hvala ; s prispevki, with contributions of Brina Škvor Jernejčič ... [et al.]. - 1. izd., 1. natis =  
1st ed., 1st print. - Ljubljana : ZRC SAZU, Inštitut za arheologijo, Založba ZRC, 2017. - (Zbirka  
Opera Instituti archaeologici Sloveniae ; 36)

ISBN 978-961-05-0020-9

290776320

Knjiga je prosto dostopna tudi v elektronski obliki (pdf) / The book is freely available in e-form  
(pdf), ISBN 978-961-05-0021-6, COBISS.SI ID 290776320. <http://zalozba.zrc-sazu.si/p/1368>

© 2017, ZRC SAZU, Inštitut za arheologijo, Založba ZRC

Vse pravice pridržane. Noben del te knjige ne sme biti reproduciran, shranjen ali prepisan v kateri  
koli obliki oz. na kateri koli način, bodisi elektronsko, mehansko, s fotokopiranjem, snemanjem ali  
kako drugače, brez predhodnega pisnega dovoljenja lastnikov avtorskih pravic.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or trans-  
mitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise,  
without the prior permission of the publisher.

Sneža Tecco Hvala

**MOLNIK PRI LJUBLJANI  
V ŽELEZNI DOBI**

**THE IRON AGE SITE  
AT MOLNIK NEAR LJUBLJANA**

s prispevki / with contributions of

Brina Škvor Jernejčič  
Borut Toškan  
Tjaša Tolar  
Karina Grömer  
Klara Kostajnšek  
Tatjana Tomazo-Ravnik  
Adrijan Košir



**LJUBLJANA 2017**



*V spomin Ivanu Pušu (1930–2000),  
raziskovalcu arheoloških ostalin na Molniku*

# VSEBINA

Uvod (Sneža TECCO HVALA) .....	9
Topografski oris (Sneža TECCO HVALA) .....	11
Potek raziskovanj (Sneža TECCO HVALA) .....	17
Naselje na Molniku (Sneža TECCO HVALA) .....	19
Grobišča (Sneža TECCO HVALA) .....	23
Grobišče Roje na Orlah .....	23
Grobovi z območja Kotarjevega peskokopa .....	32
Grobišče na Grmadi .....	34
Grobišče v Selski gmajni .....	63
Grobišče v Pleški hosti .....	66
Značilnosti grobišč in načini pokopavanja (Sneža TECCO HVALA) .....	79
Grobovi iz starejšega halštatskega obdobja na Molniku (Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	89
Grobovi iz mlajšega halštatskega obdobja na Molniku (Sneža TECCO HVALA) .....	109
Raztresene najdbe v gomilah in njihov značaj (Sneža TECCO HVALA, Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	119
Kulturna in družbena identiteta (Sneža TECCO HVALA, Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	125
Literatura .....	171
Naravoslovne analize .....	179
Antropološka analiza (Tatjana TOMAZO-RAVNIK) .....	181
Sežgani konjski ostanki v grobu 6 gomile 17 z Grmade na Molniku (Borut TOŠKAN) .....	187
Rastlinski makroostanki z grobišč na Molniku (Tjaša TOLAR) .....	205
Ostanki tkanine in živalskih dlak (krzna) v grobu 6 gomile 1 v Pleški hosti na Molniku (Karina GRÖMER, Tjaša TOLAR, Klara KOSTAJNŠEK) .....	217
Elementna mikroanaliza izbranih najdb z Molnika (Adrijan KOŠIR) .....	224
Rezultati radiokarbonskega datiranja izbranih vzorcev z Molnika (Poznańskie Laboratorium Radiowęglowe)....	225
Table 1–44 .....	227
Seznam avtorjev .....	272

# CONTENTS

Introduction (Sneža TECCO HVALA) .....	131
Topographic outline (Sneža TECCO HVALA) .....	131
History of research (Sneža TECCO HVALA) .....	133
Settlement at Molnik (Sneža TECCO HVALA) .....	134
Cemeteries (Sneža TECCO HVALA) .....	135
The cemetery at Roje near Orle .....	135
The graves at Kotarjev peskokop .....	135
The cemetery at Grmada .....	135
The cemetery at Selska gmajna .....	137
The cemetery at Pleška hosta .....	137
Characteristics of the cemeteries and their burials (Sneža TECCO HVALA) .....	138
Graves from the Early Hallstatt period at Molnik (Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	140
Graves from the Late Hallstatt period at Molnik (Sneža TECCO HVALA) .....	153
Stray finds in the tumuli and their interpretation (Sneža TECCO HVALA, Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	161
Cultural and social identities (Sneža TECCO HVALA, Brina ŠKVOR JERNEJČIČ) .....	166
Bibliography .....	171
Natural-scientific analyses .....	179
Anthropological analysis (Tatjana TOMAZO-RAVNIK) .....	186
Burnt horse remains in Grave 6, Tumulus 17, from Grmada at Molnik (Borut TOŠKAN) .....	198
Botanical macroremains from the cemeteries at Molnik (Tjaša TOLAR) .....	209
Textile and fur remains in Grave 6, Tumulus 1, from Pleška hosta at Molnik (Karina GRÖMER, Tjaša TOLAR, Klara KOSTAJNŠEK) .....	211
Elemental microanalysis of select artefacts from Molnik (Adrijan KOŠIR) .....	221
Results of the radiocarbon analyses of select samples from Molnik (Poznań Radiocarbon Laboratory) .....	225
Plates 1–44 .....	227
List of contributors .....	272