

JERZY J. LANGER

FIZYKOCHEMICZNE METODY ANALIZY POZOSTAŁOŚCI PRADZIEJOWEGO DZIEGCIARSTWA

WSTĘP

Uwagi niniejsze zawierają refleksje metodyczne powstałe na marginesie analiz próbek substancji smolistych pobranych na stanowiskach neolitycznych identyfikowanych w efekcie tych badań jako pozostałości smoły dziegciowej (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600). Celem artykułu jest ekspozycja zagadnień warsztatowych, doświadczeń autora z zakresu rozpoznania użyteczności poszczególnych metod fizykochemicznych w rejestracji obecności śladów dziegciu, jak też i w rekonstrukcji konkretnych technik stosowanych zarówno przez jego pradziejowych wytwórców, jak i użytkowników.

Inspiracją do sformułowania prezentowanego tekstu był całkowity brak studiów technoarcheologicznych poświęconych początkom suchej destylacji drewna. Jedyne sygnały zbieżnych metodycznie prób pochodzi z roku 1949, kiedy to prof. E. Vogt (1949, s. 50-51), wskazując na odkrycia neolityczne dziegciarni w Lutzensgüte koło Eschen w Księstwie Lichtenstein, wzmiankował o podjęciu przez W. Kramera w laboratorium Schweizerisches Landesmuseum w Zurichu analiz pochodzących stąd pozostałości poprodukcyjnych. Nadmienić jednak wypada, iż efekty tychże badań nie znalazły rezonansu w literaturze (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600). Brak wysiłków na rzecz wypracowania analityki fizykochemicznej tej kategorii źródeł archeologicznych spowodował wyrykowość rozpoznania tej ważnej gałęzi działalności wytwórczej człowieka, dlatego też utrwalony w nauce obraz dziegciarstwa neolitycznego jest wielce zubożony i schematyczny. Dominują ujęcia odnotowujące znajomość suchej destylacji drewna dopiero we wczesnym średniowieczu, opisujące ówczesne procedury wytwórcze wyłącznie na podstawie dziewiętnastowiecznych analogii etnograficznych (W. Szafranski 1949-1950, s. 453-485; L. Leciejewicz 1953, s. 420-425; A. Dymaczewski 1953, s. 123-126; D. Bialeková 1962, s. 823-841). Wzmiankowana ocena, wychodząca z kręgu prahistoryków zainteresowanych ujęciem badań nad daną dziedziną wytwórczości w ramy odrębnej procedury studiów technoarcheologicznych, motywo-

wała zwrócić się do piszącego te słowa o podsumowanie „wyjściowych doświadczeń”.

Na wstępie niezbędne wydaje się krótkie wprowadzenie w przebieg procesu chemicznego, którego pochodną jest przedmiot naszych zainteresowań. Dziegieć otrzymuje się, wraz z innymi produktami, w wyniku tzw. suchej destylacji drewna lub kory. Proces polega na prażeniu surowca i zbieraniu wydzielających się par substancji przez ich ochłodzenie. Sucha destylacja składa się w istocie z dwóch procesów: chemicznej przemiany surowca pod wpływem wysokiej temperatury (piroliza) oraz rozdziału powstającej mieszaniny w wyniku destylacji. Zależnie od doskonałości kontroli temperatury sucha destylacja może przebiegać jednostopniowo, bez rozfrakcjonowania lotnych substancji, lub też prowadzić do uzyskania szeregu frakcji różniących się właściwościami fizycznymi i składem chemicznym. Zawsze jednak mamy do czynienia z frakcją lotną i pozostałością, która w skrajnym wypadku stanowi węgiel drzewny. Rozdział substancji na destylat i pozostałość zależy oczywiście od stosowanej temperatury. Te same substancje mogą występować w formie destylatu w dostatecznie wysokiej temperaturze lub jako smolista pozostałość przy zastosowaniu niższej temperatury. Można więc zamiast frakcji lotnych zbierać smołę wydzielającą się w procesie przypominającym wytapianie tłuszczu. Uzyskany w takim wypadku produkt będzie mniej jednorodny i zanieczyszczony resztkami surowca, jednak prostota postępowania czyni tę technologię wysoce przydatną w warunkach stosowania prymitywnych urządzeń przetwórczych (może to być jedno naczynie) oraz mało skutecznej kontroli temperatury. Mianem dziegciu będziemy więc określali zarówno destylat, jak i produkty uzyskane w wyniku opisanej już uproszczonej technologii. Odróżnienie ich jest łatwe przez stwierdzenie obecności resztek surowca.

W badaniach dostępnych nam pozostałości hipotetycznego dziegciu, wiązanych z epoką neolitu, zastosowano szeroki wachlarz metod, w większości fizykochemicznych, których użycie wynikało ze znacznego stopnia trudności rozwiązywanego problemu. Konkretnie, badania wzmiankowanych preparatów polegały na obserwacjach mikroskopowych, pomiarach fizykochemicznych oraz chemicznej analizie elementarnej, przy czym metody fizykochemiczne obejmowały: analizę chromatograficzną (TLC) na żelu krzemionkowym, pomiar temperatury topnienia, pomiar absorpcji światła w pełnym zakresie widmowym (UV-VIS oraz IR), badanie czynności optycznej, pomiar luminescencji, spektrometrię masową oraz magnetyczny rezonans jądrowy. Badania miały charakter porównawczy (z wykorzystaniem próbek dziegciu otrzymanego współcześnie).

Wyniki analiz tylko w części nadawały się do interpretacji w języku archeologii; część z nich była wręcz nieprzydatna, np. widma UV-VIS. Z chemicznego punktu widzenia analiza podobnych mieszanin, choć pracochłonna, zwykle nie stwarza poważniejszych trudności. Jednak w tym wypadku poznanie jakościowego i ilościowego składu mieszaniny nie dawało jeszcze

odpowiedzi na postawione przez archeologów pytanie: „Czym są dostarczone preparaty i jak powstały?” Nie istniały przecież próbki porównawcze wyjściowych substancji, które nie byłyby poddane działaniu wielu czynników przez setki, a nawet tysiące lat. Łatwo udało się wykluczyć współczesne pochodzenie preparatów. Aby jednak zdecydować się na określenie badanych substancji, konieczne było ustalenie podobieństwa chemicznego wszystkich próbek oraz wykrycie śladów łączących je ze znanymi i dostępnymi obecnie substancjami. Nie mogła tego zapewnić jedna tylko metoda badawcza. Ostatecznie, dzięki zaangażowaniu tak wielu środków, można było tej odpowiedzi udzielić, uzyskano nawet dużo więcej. Udało się nie tylko zidentyfikować badane substancje i wykazać ich wzajemne powiązanie, ale także stało się możliwe wniknięcie w tajniki technologii produkcji i ustalenie z dużym prawdopodobieństwem składu użytych surowców oraz sposobu ich przetworzenia, a nawet dalszych losów produktów.

PRZEGLĄD ZASTOSOWANYCH METOD BADAWCZYCH

1. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Chromatografia cienkowarstwowa (TLC) jest szybką i skuteczną metodą analityczną o szerokim zastosowaniu. Na podstawie różnic szybkości poruszania się składników mieszaniny naniesionej na stosowane podłoże (żel krzemionkowy, tlenek glinu, celuloza lub inne) pod wpływem przepływającego rozpuszczalnika, metoda ta umożliwia identyfikację badanych substancji oraz określenie ich ilości. Wielkość użytej próbki nie przekracza zwykle 1 mg, a często stanowi ułamek miligrama. W badaniach TLC próbek dziegciu neolitycznego i współczesnych produktów otrzymanych z brzozy i sosny zastosowano płytki firmy Merck z żelem krzemionkowym o grubości warstwy 0,25 mm, a jako fazę rozwijającą użyto układu rozpuszczalników metanol-chloroform 1:3. W celu uzyskania pełnego obrazu stosowano także inne rozpuszczalniki, o różnej polarności: n-pentan, benzen, chloroform, chloroform-metanol 10:1 i 5:1. Typowe wyniki przedstawiono we wcześniejszej publikacji (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 594, tab. 1). Stwierdzono duże podobieństwo składu badanych próbek i dziegciu współczesnego. Występujące różnice mogą wynikać z braku substancji lotnych w próbkach dziegciu neolitycznego lub być skutkiem procesów chemicznych zachodzących pod wpływem tlenu, czy też światła. Badania chromatograficzne pozwalają w prosty sposób odróżnić próbki dziegciu od nieco podobnych zewnętrznie współczesnych produktów asfaltowych i smoły węglowej. Produkty te mają odmienny obraz chromatograficzny, obserwuje się zwłaszcza dwie plamki (płytką z żelem krzemionkowym, benzen) silnie fluoryzujące pod wpływem nadfioletu (365 nm): $R_f = 0,94$ (czerwona fluorescencja) i $R_f = 0,98$ (niebieska fluorescencja), które nie występują w próbkach dziegciu. Wszystkie chroma-

togramy były obserwowane w świetle nadfioletowym o długości fali 254 nm oraz 365 nm, a położenie uwidocznionych w ten sposób plamek, reprezentujących poszczególne składniki badanych preparatów, zostało opisane przy użyciu powszechnie przyjętego współczynnika R_f , który wyraża stosunek drogi przebytej przez daną plamkę (d) do odległości czoła rozpuszczalnika od punktu startu (r)

$$R_f = d/r.$$

Wartość współczynnika R_f jest cechą charakterystyczną każdego związku chemicznego – jest ona stała w danych warunkach eksperymentu (A. Berthillier 1975).

2. OBSERWACJE MIKROSKOPOWE

W badaniach zastosowano mikroskop optyczny o powiększeniu $80\times$. Obserwacje, prowadzone w świetle odbitym, pozwoliły określić cechy fizyczne (lepkość, zdolność zwilżania powierzchni) materiału organicznego (dziegiu) w chwili kontaktu z ceramicznym podłożem, sposób nanoszenia dziegiu na powierzchnię oraz wpływ ewentualnej wtórnej obróbki termicznej, a także ułatwiły wykrywanie resztek surowca. W wyniku tych obserwacji rozpoznano przypadek zastosowania smoly dziegiowej do uszczelnienia pękniętego naczynia (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600). Obserwacje mikroskopowe ułatwiają również odróżnienie cienkich warstw spetryfikowanego dziegiu od czarnych barwników nanoszonych na powierzchnię naczynia, zwłaszcza nieorganicznych, przez ocenę sposobu związania z podłożem.

3. CHEMICZNA ANALIZA ELEMENTARNA

Analizy wykonano przy użyciu aparatu Perkin Elmer 240, stosując próbki (5-10 mg) osuszane w temperaturze pokojowej w eksykatorze zawierającym pięciotlenek fosforu. Analiza elementarna polegała na określaniu zawartości w związkach organicznych podstawowych pierwiastków: węgla, wodoru i azotu. Duże zanieczyszczenie preparatów, zwłaszcza obecność substancji mineralnych, utrudniało analizę powodując znaczny rozrzut wyników. Na uwagę zasługuje jednak stosunek ilości atomów wodoru do ilości atomów węgla $H/C = 1,5$, który jest, w przybliżeniu, stały dla wszystkich preparatów. Stosunek ten dla gwajakolu i kreozolu, głównych składników dziegiu, wynosi 1,14. Mamy więc podwyższoną zawartość wodoru w badanych preparatach, co może wynikać z domieszki związków nasyconych, np. tłuszczów. W celu uzyskania stosunku $H/C = 1,5$ tłuszcze powinny zostać zmieszane z dziegiem w proporcji 1:1.

4. POMIAR TEMPERATURY TOPNIENIA

Temperaturę topnienia oznaczano przy użyciu aparatu PHMK produkcji NRD (mikroskop polaryzacyjny ze stolikiem ogrzewczym). W celu dokonania pomiaru pobierano próbki o masie około 1 mg.

Temperatura topnienia jest cechą charakterystyczną ciał stałych, zwłaszcza o budowie krystalicznej. Topnienie kryształów substancji o wysokiej czystości następuje w bardzo wąskim przedziale temperatur. Przedział ten poszerza się w miarę wzrostu ilości zanieczyszczeń. Temperatura topnienia mieszaniny substancji nie może być ściśle określona i zwykle obserwowana różnica temperatur między początkiem procesu topnienia i jego zakończeniem znacznie przekracza 5°C. Badane próbki są takimi właśnie mieszaninami, niemniej jednak ich temperatury topnienia są charakterystyczne i, co ciekawe, wskazują na niezbyt wielkie rozmycie (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 595, tab. 2). Świadczy to o podobieństwie składu i porównywalnym stopniu „czystości” preparatów. Analizując dane zamieszczone w cytowanej pracy z łatwością możemy wskazać próbki pokrewne oraz takie, które uległy wtórnemu działaniu wysokiej temperatury. Możemy także stwierdzić, które próbki stanowią frakcje cięższe smoły dziegciowej (otrzymywane w wyższej temperaturze), a które składają się z frakcji lżejszych (A. I. Vogel 1984, s. 183-189).

5. POMIAR ABSORPCJI ŚWIATŁA

5.1. SPEKTROSKOPIA W NADFIOLECIE ORAZ W ZAKRESIE WIDZIALNYM (UV-VIS)

Metoda ta pozwala na identyfikację związków chemicznych oraz ich ilościowe oznaczanie w mieszaninach o niezbyt złożonym składzie i dogodnym z punktu widzenia analizy położeniu charakterystycznych pasm absorpcji składników (C. N. R. Rao 1982). Pomiaru wykonano przy użyciu spektrofotometrów Specord UV-VIS oraz Shimadzu N 160 (ryc. 1). Wszystkie badane substancje w roztworze alkoholowym o stężeniu około 100 mg/l charakteryzują się występowaniem silnego maksimum absorpcji przy 210-220 nm oraz brakiem wyraźnych pasm absorpcyjnych w pozostałych rejonach. Wzrost stężenia prowadzi do pojawienia się liniowej zależności absorpcji od liczby falowej w przedziale 250-300 nm, przy czym absorpcja ta rozciąga się na zakres widzialny, gdzie również nie obserwuje się żadnego maksimum. Takie właściwości związane są ze złożonym składem badanych próbek, co prowadzi do rozmycia charakterystycznych maksimum absorpcji wskutek nakładania się wielu pasm.

Widma UV-VIS potwierdziły pokrewieństwo chemiczne badanych preparatów, nie pozwoliły jednak na analizę ich składu.

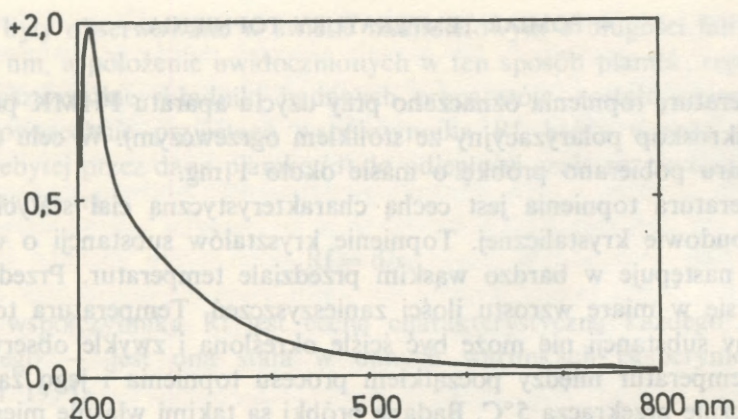


Fig. 1. A typical UV-VIS spectrum of samples of the neolithic wood pitch

Rys. B. Walkiewicz

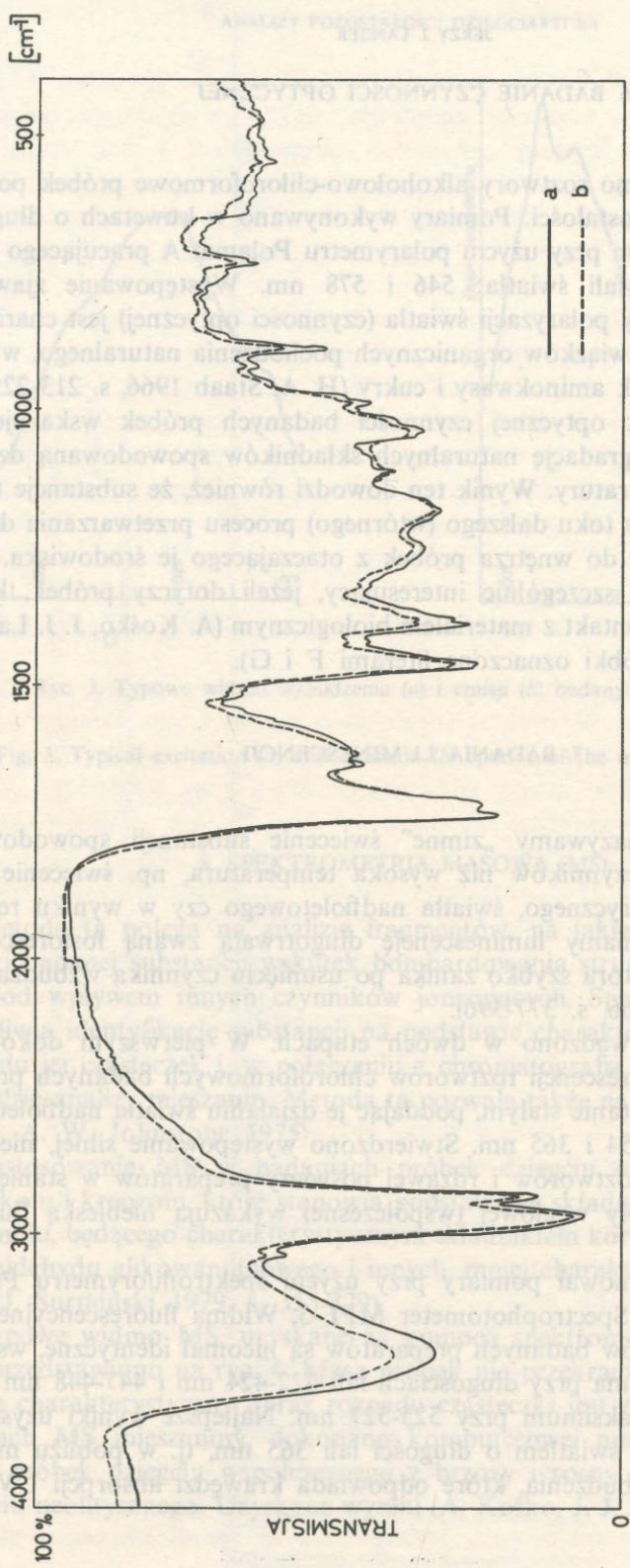
Fig. 1. A typical UV-VIS spectrum of samples of the neolithic wood pitch

Drawn by B. Walkiewicz.

5.2. SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI (IR)

Absorpcja promieniowania podczerwonego jest związana z występowaniem drgań i rotacji grup atomów w cząsteczkach. Widma IR umożliwiają więc identyfikację tych grup oraz identyfikację substancji przez porównanie z widmem wzorcowym lub analizę charakterystycznych pasm absorpcji. Powszeczenie uważa się widmo IR za „odcisk palca” danej substancji, a identyczność widm jest wystarczającym dowodem identyczności związków chemicznych (J. R. Dyer 1967, s. 31-67).

Do badań widm absorpcyjnych w podczerwieni użyto próbek stałych (1-3 mg) rozproszonych w bromku potasu (KBr) lub w postaci filmu wytworzonego na powierzchni płytki z chlorku sodu (NaCl) przy użyciu roztworu chloroformowego badanej substancji. Uzyskane widma IR są bardzo czytelne i mogą być przydatne zarówno do celów identyfikacyjnych, jak i analitycznych. Występująca wyraźnie absorpcja grup OH, CH₃ oraz charakterystyczne pasma absorpcji podstawionego pierścienia fenyłowego pozwalają zidentyfikować główne składniki smoły dziegciowej (gwajakol i kreozol). Silna absorpcja w rejonie odpowiadającym grupom C=O oraz CH₂ i CH₃ wskazują na obecność estrów kwasów tłuszczowych. Porównanie widm IR różnych próbek (ryc. 2) nasuwa wniosek o podobieństwie ich podstawowego składu chemicznego, a niekiedy sugeruje wręcz identyczność tego składu. Daje się także z łatwością zauważyć wpływ wysokiej temperatury na obraz absorpcji IR i pojawienie się zmian charakterystycznych dla procesu grafityzacji (poszerzenie pasm i zanik absorpcji charakterystycznej dla grup funkcyjnych, np. C=O, C=C-H). Pomiary prowadzono przy użyciu spektrofotometrów Specord 71 IR oraz Perkin Elmer IR Spectrophotometer 580.



Ryc. 2. Porównanie absorpcji w podzerwieni (IR) dwóch różnych próbek drzewca neolitycznego oznaczonych literami F (widmo a) i G (widmo b) w pracy A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600

Fig. 2. Comparison of the infrared absorption (IR) of two different samples of the neolithic wood pitch: F (the spectrum a) and G (the spectrum b) described in the previous paper A. Kosko, J. J. Langer 1986, p. 587-600

Rys. B. Walkiewicz

Drawn by B. Walkiewicz

6. BADANIE CZYNNOŚCI OPTYCZNEJ

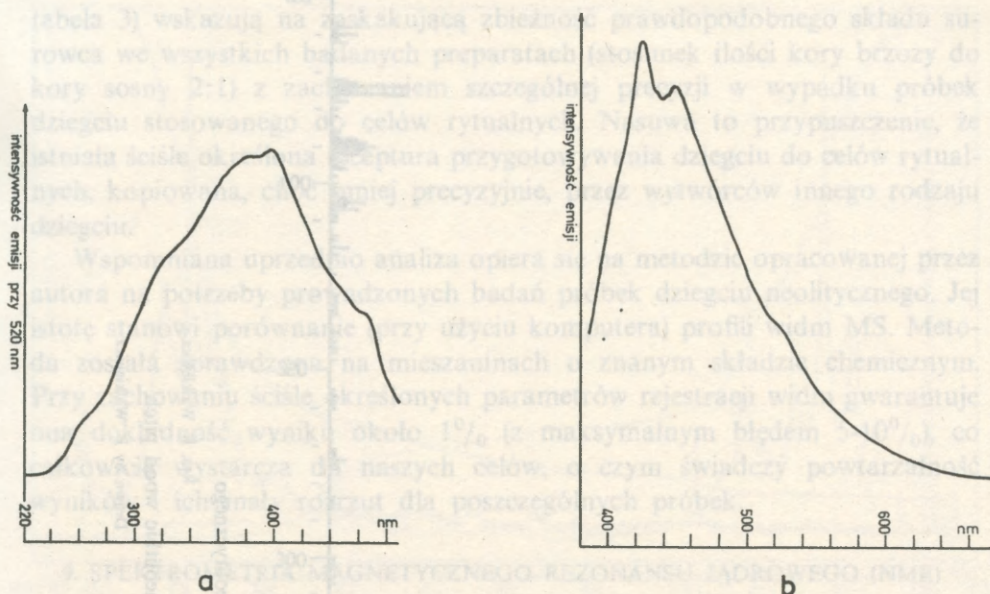
Badaniom poddano roztwory alkoholowo-chloroformowe próbek po odsączeniu stałych pozostałości. Pomiary wykonywano w kuwetach o długości drogi optycznej 10 cm przy użyciu polarymetru Polamat A pracującego przy dwóch długościach fali światła: 546 i 578 nm. Występowanie zjawiska skręcania płaszczyzny polaryzacji światła (czynności optycznej) jest charakterystyczne dla wielu związków organicznych pochodzenia naturalnego, w tym tak powszechnych jak aminokwasy i cukry (H. A. Staab 1966, s. 213-225; P. Crabbé, 1974). Brak optycznej czynności badanych próbek wskazuje na daleko posuniętą degradację naturalnych składników spowodowaną działaniem wysokiej temperatury. Wynik ten dowodzi również, że substancje takie nie były dodawane w toku dalszego (wtórnego) procesu przetwarzania dziegciu i nie przeniknęły do wnętrza próbek z otaczającego je środowiska. Ten ostatni wniosek jest szczególnie interesujący, jeżeli dotyczy próbek, które miały bezpośredni kontakt z materiałem biologicznym (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600, próbki oznaczone literami F i G).

7. BADANIA LUMINESCENCJI

Luminescencją nazywamy „zimne” świecenie substancji spowodowane działaniem innych czynników niż wysoka temperatura, np. świecenie pod wpływem pola elektrycznego, światła nadfioletowego czy w wyniku reakcji chemicznej. Rozróżniamy luminescencję długotrwałą zwaną fosforescencją oraz fluorescencję, która szybko zanika po usunięciu czynnika wzbudzającego (H. A. Staab 1966, s. 377-396).

Badania przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym dokonano wizualnej oceny fluorescencji roztworów chloroformowych badanych próbek oraz preparatów w stanie stałym, poddając je działaniu światła nadfioletowego o długości fali 254 i 365 nm. Stwierdzono występowanie silnej, nieomal białej fluorescencji roztworów i rdzawej poświaty preparatów w stanie stałym. Preparaty smoły węglowej (współczesne) wykazują niebieską fluorescencję.

Drugi etap obejmował pomiary przy użyciu spektrofluorymetru Perkin Elmer Fluorescence Spectrophotometer MPF-3. Widma fluorescencyjne metanolowych roztworów badanych preparatów są nieomal identyczne, wszystkie mają silne maksima przy długościach fali 422-424 nm i 447-448 nm oraz słabo zaznaczone maksimum przy 525-527 nm. Najlepsze wyniki uzyskano stosując wzbudzenie światłem o długości fali 365 nm, tj. w pobliżu maksimum na widmie wzbudzenia, które odpowiada krawędzi absorpcji UV-VIS próbek (ryc. 3).



Ryc. 3. Typowe widmo wzbudzenia (a) i emisji (b) badanych preparatów

Rys. B. Walkiewicz

Fig. 3. Typical excitation (a) and emission (b) spectra of the materials examined

Drawn by B. Walkiewicz.

8. SPEKTROMETRIA MASOWA (MS)

Metoda ta polega na analizie fragmentów, na jakie rozpadają się cząsteczki badanej substancji wskutek bombardowania strumieniem elektronów lub pod wpływem innych czynników jonizujących. Spektrometria masowa umożliwia identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego obrazu rozpadu jej cząsteczek i, w połączeniu z chromatografią, stanowi precyzyjne narzędzie analizy mieszanin. Metoda ta pozwala także na badania strukturalne (R. A. W. Johnstone 1975).

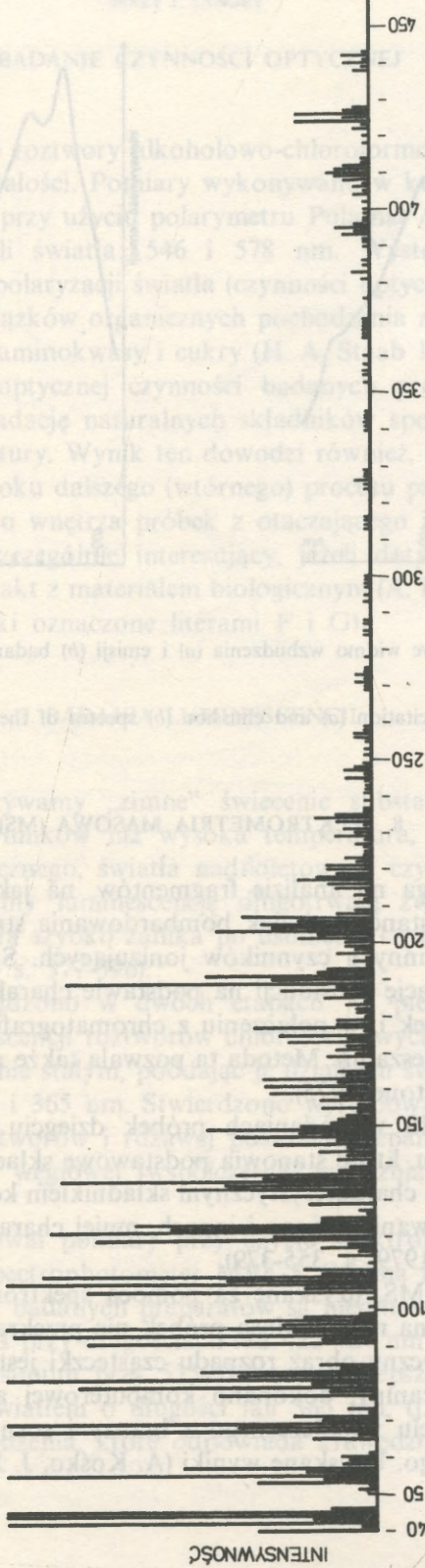
Zastosowanie MS w badaniach próbek dziegciu umożliwiło wykrycie gwajakolu i kreozolu, które stanowią podstawowe składniki dziegciu, a także betulolu, będącego charakterystycznym składnikiem kory brzozy, oraz betuliny, aldehydu glikowanilinowego i innych, mniej charakterystycznych związków (J. Surmiński 1979, s. 355-379).

Typowe widmo MS, uzyskane za pomocą spektrometru JEOL JMS-D-100, przedstawiono na ryc. 4. Masa próbek nie przekraczała 3 mg. Zakładając, że charakterystyczny obraz rozpadu cząsteczki jest zachowany także na widmach MS mieszaniny, dokonano komputerowej analizy porównawczej widm próbek dziegciu współczesnego z brzozy i sosny z widmami próbek dziegciu neolitycznego. Uzyskane wyniki (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 595,

4. BADANIE CZYNNOSCI OPTYCZNEJ

Badaniem podobnym do opisanego w poprzednim rozdziale, tj. w próbkach po odsączeniu stałych pozostałości. Popularny wykonywany w tych celach o długości drogi optycznej 10 cm przy użyciu polarymetru P... przy długościach o długości dwóch długościach światła 546 i 578 nm... zjawiska skręcania płaszczyzny polaryzacji światła (czynności optycznej) jest charakterystyczne dla wielu związków organicznych pochodzących z natury... w tym tak powszechnych jak aminokwasy i cukry (H. A. Crabb, 1974). Brak optycznej czynności... daleko poszła degradacja naturalnych składników... w wyniku wysokiej temperatury. Wynik ten dowodzi... nie były dodawane w toku dalszego (wtórnego) procesu... nie były dodawane w toku dalszego (wtórnego) procesu... miały bezpośredni kontakt z materiałem biologicznym... 1986, s. 37-606.

Rys. B. Walkiewicz
Dane: B. Walkiewicz



Ryc. 4. Przykładowe widmo masowe (MS) dziegciu neolitycznego

Fig. 4. An example of the mass spectrum (MS) of a neolithic wood pitch

Rys. B. Walkiewicz

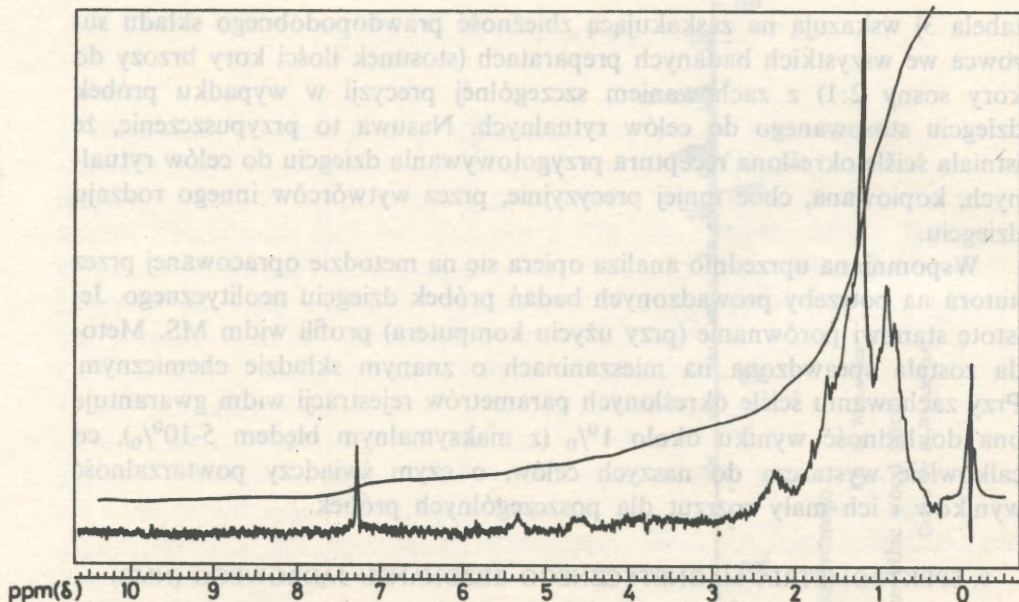
Drawn by B. Walkiewicz

tabela 3) wskazują na zaskakującą zbieżność prawdopodobnego składu surowca we wszystkich badanych preparatach (stosunek ilości kory brzozy do kory sosny 2:1) z zachowaniem szczególnej precyzji w wypadku próbek dziegciu stosowanego do celów rytualnych. Nasuwa to przypuszczenie, że istniała ściśle określona receptura przygotowywania dziegciu do celów rytualnych, kopiowana, choć mniej precyzyjnie, przez wytwórców innego rodzaju dziegciu.

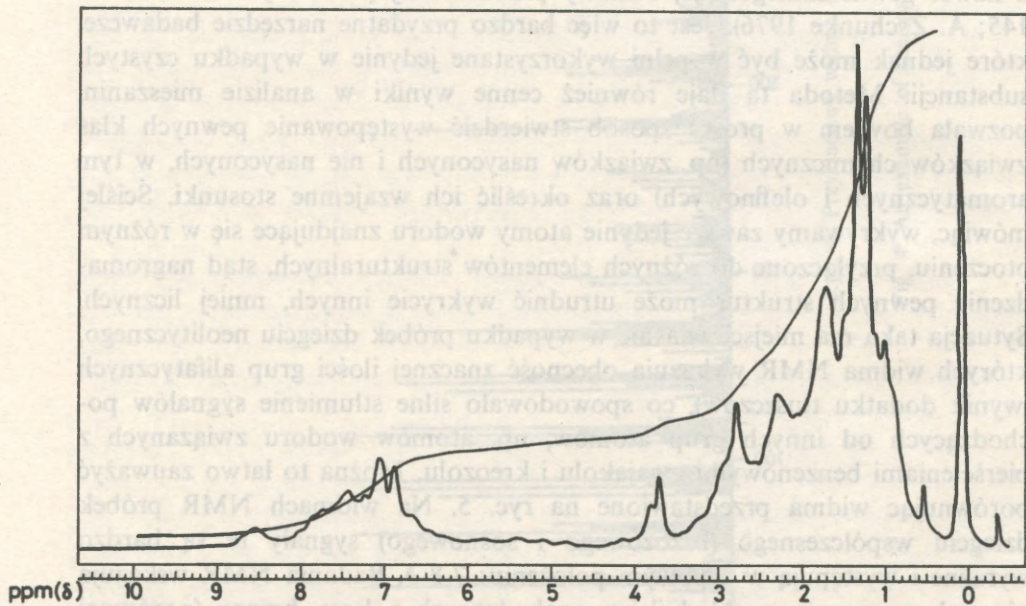
Wspomniana uprzednio analiza opiera się na metodzie opracowanej przez autora na potrzeby prowadzonych badań próbek dziegciu neolitycznego. Jej istotę stanowi porównanie (przy użyciu komputera) profili widm MS. Metoda została sprawdzona na mieszaninach o znanym składzie chemicznym. Przy zachowaniu ściśle określonych parametrów rejestracji widm gwarantuje ona dokładność wyniku około 1⁰/₀ (z maksymalnym błędem 5-10⁰/₀), co całkowicie wystarcza do naszych celów, o czym świadczy powtarzalność wyników i ich mały rozrzut dla poszczególnych próbek.

9. SPEKTROMETRIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO (NMR)

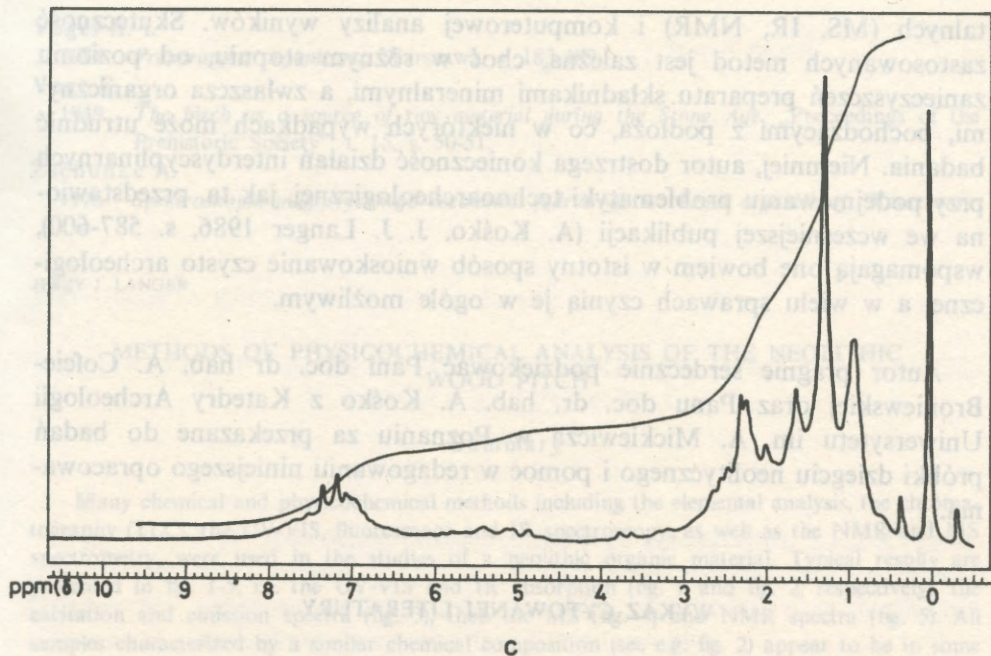
Badania NMR polegają na pomiarze absorpcji fal radiowych przez próbkę umieszczoną w silnym polu magnetycznym. W najczęściej spotykanej wersji wykorzystuje się oddziaływanie fal radiowych z jądrami atomów wodoru (H-NMR), przy czym rejestrowana postać widma (liczba i kształt sygnałów) zależna jest od budowy cząsteczek badanego związku i pozwala ocenić ilość i rodzaj grup atomów wodoru wchodzącego w skład cząsteczki, a nawet pewne szczegóły jej budowy przestrzennej (J. R. Dyer 1967, s. 68-145; A. Zschunke 1976). Jest to więc bardzo przydatne narzędzie badawcze, które jednak może być w pełni wykorzystane jedynie w wypadku czystych substancji. Metoda ta daje również cenne wyniki w analizie mieszanin, pozwala bowiem w prosty sposób stwierdzić występowanie pewnych klas związków chemicznych (np. związków nasyconych i nie nasyconych, w tym aromatycznych i olefinowych) oraz określić ich wzajemne stosunki. Ściślej mówiąc, wykrywamy zawsze jedynie atomy wodoru znajdujące się w różnym otoczeniu, przyłączone do różnych elementów strukturalnych, stąd nagromadzenie pewnych struktur może utrudnić wykrycie innych, mniej licznych. Sytuacja taka ma miejsce właśnie w wypadku próbek dziegciu neolitycznego, których widma NMR wykazują obecność znacznej ilości grup alifatycznych (wynik dodatku tłuszczów), co spowodowało silne stłumienie sygnałów pochodzących od innych grup atomów, np. atomów wodoru związanych z pierścieniami benzenowymi gwałajakolu i kreozolu. Można to łatwo zauważyć porównując widma przedstawione na ryc. 5. Na widmach NMR próbek dziegciu współczesnego (brzozowego i sosnowego) sygnały te są bardzo wyraźne i występują w typowym położeniu: 7-8 δ . Badania NMR wskazują również na przewagę składników pochodzących z kory brzozy (porównaj sygnały w przedziale 0,5 do 2 δ), zgodnie z wynikami analizy widm maso-



a



b



Ryc. 5. Widma jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR): próbki dziegiu neolitycznego (a), współczesnego dziegiu sosnowego (b) i brzoźowego (c)

Rys. B. Walkiewicz

Fig. 5. The nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of the sample of a neolithic wood pitch (a) and the contemporary pine pitch (b) and birch pitch (c)

Drawn by B. Walkiewicz

wych (MS). Rejestracji widm NMR roztworów badanych substancji w deuterowanym chloroformie (40 mg w 0,4 ml) dokonano przy użyciu spektrometru Varian EM-360 60 MHz w temperaturze pokojowej.

ZAKOŃCZENIE

Prezentowane metody nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwych do zastosowania i potencjalnie przydatnych w rozwiązywaniu przedstawionego problemu technik badawczych. Jest to raczej zbiór metod podstawowych (analiza elementarna, pomiar temperatury topnienia, TLC) wspomaganych, w miarę potrzeby, technikami zaawansowanej analizy instrumentalnej. Obecnie, do celów identyfikacyjnych, wystarczy zastosować jedną lub kilka prostych metod (TLC, analiza elementarna, a nawet pomiar temperatury topnienia), dostępnych w każdym niemal laboratorium, przy czym niektóre z nich (np. TLC, badanie rozpuszczalności) mogą być stosowane nawet w warunkach terenowych. Próby odtworzenia technologii produkcji i wtórnych procesów przerobu dziegiu wymagają jednak użycia precyzyjnych technik instrumen-

talnych (MS, IR, NMR) i komputerowej analizy wyników. Skuteczność zastosowanych metod jest zależna, choć w różnym stopniu, od poziomu zanieczyszczeń preparatu składnikami mineralnymi, a zwłaszcza organicznymi, pochodzącymi z podłoża, co w niektórych wypadkach może utrudnić badania. Niemniej, autor dostrzega konieczność działań interdyscyplinarnych przy podejmowaniu problematyki technoarcheologicznej, jak ta, przedstawiona we wcześniejszej publikacji (A. Koško, J. J. Langer 1986, s. 587-600), wspomagają one bowiem w istotny sposób wnioskowanie czysto archeologiczne, a w wielu sprawach czynią je w ogóle możliwym.

Autor pragnie serdecznie podziękować Pani doc. dr hab. A. Cofcie-Broniewskiej oraz Panu doc. dr. hab. A. Koško z Katedry Archeologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu za przekazane do badań próbki dziegiu neolitycznego i pomoc w redagowaniu niniejszego opracowania.

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

- Berthillier A.
1975 *Chromatografia i jej zastosowania*, Warszawa.
- Bialeková D.
1962 *Slovanské pribytky a dechtárske jamy v Bojnicach*, „Archeologické rozhledy”, t. 14, s. 823-841.
- Crabbé P.
1974 *Metody chiraloptyczne w chemii*, Warszawa.
- Dyer J. R.
1967 *Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej*, Warszawa.
- Dymaczewski A.
1953 *Ślady średniowiecznych smolarni w Wielkopolsce*, „Przegląd Archeologiczny”, t. 9, s. 123-126.
- Johnstone R. A. W.
1975 *Spektrometria masowa w chemii organicznej*, Warszawa.
- Koško A., Langer J.
1986 *Z badań nad wytwarzaniem dziegiu w neolicie*, „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, R. 34, nr 4, s. 587-600.
- Leciejewicz L.
1953 *Jama dziegiarska z Młodzikowa w pow. średzkim*, „Przegląd Archeologiczny”, t. 9, s. 420-425.
- Rao C. N. R.
1982 *Spektroskopia elektronowa związków organicznych*, Warszawa.
- Staab H. A.
1966 *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*, Warszawa.
- Surmiński J.
1979 *Właściwości techniczne drewna brzozy i możliwości jego użytkowania*, *Nasze Drzewa Leśne*, t. 7, Poznań, s. 355-379.
- Szafranski W.
1949-1950 *Wczesnohistoryczne smolarnie w Biskupinie w pow. żnińskim*, „Slavia Antiqua”, t. 2, s. 453-485.

Vogel A. I.

1984 *Preparatyka organiczna*, Warszawa, s. 183-189.

Vogt E.

1949 *The birch as a source of raw material during the Stone Age*, „Proceedings of the Prehistoric Society”, t. 15, s. 50-51.

Zschunke A.

1976 *Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego w chemii organicznej*, Warszawa.

JERZY J. LANGER

METHODS OF PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF THE NEOLITHIC WOOD PITCH

Summary

Many chemical and physicochemical methods including the elemental analysis, the chromatography (TLC), the UV-VIS, fluorescence and IR spectroscopy, as well as the NMR and MS spectrometry, were used in the studies of a neolithic organic material. Typical results are presented in fig. 1-5, i.e. the UV-VIS and IR absorption (fig. 1 and fig. 2, respectively), the excitation and emission spectra (fig. 3), then the MS (fig. 4) and NMR spectra (fig. 5). All samples characterized by a similar chemical composition (see e.g. fig. 2) appear to be in some relation with contemporary substances obtained from the birch and pine wood by a dry distillation process, as it has been shown for instance in fig. 5. Guaiacol, creosol and betulinol have been detected, but also fatty acids have been found at a relatively high concentration (about 50%) which were most probably added during preparation of the materials examined. A computer-aided analysis of the MS data (a typical spectrum is shown in fig. 4) enabled us to reconstruct a probable composition of the raw material (1 part of pine wood and 2 parts of birch wood) used for preparation of the neolithic pitch.

No optically active compounds were found in any samples examined. Our results clearly demonstrate the usefulness of most physicochemical methods to solve the technoarchaeological problems as presented and similar to those described in this paper. We notice, that each of analytical techniques applied needs only a very little sample of the material examined (1-40 mg) and it is possible to obtain the complete analytical data using a sample as small as 50 mg or less.

Translated by Jerzy J. Langer

Adres Autora:

Dr Jerzy J. Langer

Uniwersytet im. A. Mickiewicza

Wydział Chemii

ul. Grunwaldzka 6

60-780 Poznań

talnych (MS, IR, NMR) i komputerowej analizie wyników. Skupienie tych zastosowanych metod jest zaimponujące, a zwłaszcza organiki, zapoczątkowane preparaty zbudowane z pierwiastkami mineralnymi, pochodzącymi z podłoża, co w tym celu jest badaniem. Niemniej, autor dostrzega konieczność dalszych badań przy wykorzystaniu metod fizykochemicznych, które w tym celu wspomagają one bowiem w istotny sposób wnioski czyste archeologiczne, a w wielu sprawach czynią je w ogóle możliwymi.

METHODS OF PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE NEOLITHIC

Author pragmatically summarizes the methods used in the study of archaeological materials. The author points out that the use of physical and chemical methods (MS, IR, NMR) and computerized analysis of results is impressive, especially in the case of organic materials, prepared from mineral elements, derived from the substrate, which is the subject of the study. However, the author recognizes the need for further research using physico-chemical methods, which in this regard support pure archaeological conclusions, and in many cases make them possible.

Many chemical and physicochemical methods including the emission spectroscopy (AES), the UV-VIS fluorescence and IR spectroscopy, as well as the NMR and MS, were used in the study of a neolithic organic material. Typical results are presented in fig. 1-5. The UV-VIS and IR absorption (fig. 1 and fig. 2 respectively), the excitation and emission spectra (fig. 3) and the NMR spectra (fig. 4). All samples characterized by a similar chemical composition (see e.g. fig. 5) appear to be in some relation with contemporary substances obtained from the birch and pine wood. It has been shown that the process of degradation of organic material and particularly the formation of fatty acids have been found at a relatively high concentration (about 20%) when water-soluble products added during preparation of the material examined. A computer-aided analysis of the MS data (a typical spectrum is shown in fig. 6) enabled us to reconstruct a nopalpic composition of the raw material (1 part of pine wood and 4 parts of birch wood) used for preparation of the neolithic objects. No optically active compounds were found in any samples examined. Our results demonstrate the usefulness of most physicochemical methods to solve archaeological problems as presented and similar to those described in this paper. We note that each analytical method requires only a small amount of the material examined (1-40 mg) and it is possible to obtain the complete analytical data using a sample as small as 20 mg or less.

Johnstone R. A. W. 1973. *Spectroscopic analysis in chemical organic chemistry*. Warszawa.
 Koško A., Langer J. 1980. *Z badań nad wytwarzaniem dźwięku w „wołcie”*. *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, t. 34, nr 4, s. 587-600.
 Leszczyński L. 1975. *Analiza fizykochemiczna i mikroanaliza w paleontologii*. *Prace Instytutu Geologii i Geofizyki*, t. 10, s. 410-425.
 Rao C. N. R. 1982. *Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej*. Warszawa.
 Szybki H. A. 1966. *Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej*. Warszawa.
 Szymanski J. 1979. *Właściwości techniczne drewna brzozy i metodami jego uflychowania*. *Nasze Drzewo*, t. 1, s. 35-37.
 Szymanski J. 1984-1986. *Właściwości techniczne drewna w „wołcie”*. *Prace Instytutu Geologii i Geofizyki*, t. 19, s. 43-45.