

BEATA MIAZGA

IDENTYFIKACJA POZOSTAŁOŚCI „CZARNYCH SUBSTANCJI”  
NA ZABYTKACH Z WROCŁAWIA  
NA PODSTAWIE BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH

IDENTIFICATION OF BLACK RESIDUES ON THE ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS  
FROM WROCŁAW USING SPECTROSCOPIC ANALYSIS

The physicochemical investigation of different archaeological samples are important in exploring the human past. Non-invasive spectroscopic methods, like Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), are useful diagnostic tool, used to identify unknown adhesive substances deposited on artifacts (e.g. vessels, utensils or tools). As the results of analysis of black residues on selected artifacts from Wrocław pitch, wood tar and wine have been identified.

KEY WORDS: archaeometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), black residues

WPROWADZENIE

Naturalną konsekwencją działalności człowieka w otaczającym go środowisku są liczne pozostałości, często odnajdywane w trakcie badań archeologicznych. Podczas prowadzenia prac wykopaliskowych na Starym Mieście we Wrocławiu natrafiono na zabytki, na których znajdowały się niezidentyfikowane pozostałości o ciemnobrązowym lub czarnym zabarwieniu. Pobrane z zabytków próbki substancji poddano badaniom archeometrycznym. Badania analityczne często służą do identyfikacji substancji o nieznanym składzie chemicznym, które są odnajdywane na narzędziach, naczyniach czy innych przedmiotach wykonanych z ceramiki, drewna, szkła

czy metalu. Identyfikacja poszczególnych składników takich próbek jest możliwa różnymi metodami fizykochemicznymi. Są wśród nich zarówno techniki chromatograficzne (wysokosprawna chromatografia cieczowa, w angielskim skrót HPLC lub chromatografia gazowa, skrót w języku angielskim GC) sprzężone z różnymi detektorami (Hjulström i in. 2006; Evershed 1993), jak i różne metody spektroskopowe. Do identyfikacji archeologicznych pozostałości są aplikowane metody rentgenowskie, np. dyfrakcja rentgenowska (oznaczana w języku angielskim jako XRD) oraz narzędzia spektroskopii molekularnej (spektroskopia w nadfiolecie-świśle wi-

dzialnym, Ramana czy podczerwieni), o czym obszernie piszą różne zespoły badawcze (Maravelaki-Kalaitzaki i in. 2003; van Loon, Boon 2004; Edwards i in. 1996). Często do badań próbek archeologicznych wykorzystywana jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją fourierowską (w skrócie FT-IR). Dzieje się tak z uwagi na szereg cech, które sprawiają, że technika FT-IR jest użytecznym narzędziem archeometrycznym. Warto wymienić mało inwazyjny charakter badania, do przeprowadzenia którego wystarczają miligramowej wielkości próbki oraz nieskomplikowane przygotowanie próbki czy

niedługi czas pomiaru. Do badań stanowiących przedmiot niniejszego opracowania wybrano właśnie spektroskopię w podczerwieni z transformacją fourierowską. Przeprowadzenie badań spektroskopowych na materiale archeologicznym pochodzącym z Wrocławia zaowocowało zebraniem niezależnych informacji o człowieku w dwóch aspektach (Oudemans i in. 2007): społeczno-ekonomicznym (poznanie diety, potrzeb czy możliwości społeczeństwa) oraz technologicznym (poszerzenie informacji o umiejętnościach warsztatowych przy produkcji żywności, leków itp.).

## METODYKA BADAŃ

### Próbki do badań

Do badań spektrometrycznych wybrano zabytki, na których znajdowały się pozostałości o czarnym lub ciemnobrazowym zabarwieniu. Były to różne przedmioty i naczynia drewniane (klepkowe i toczone), naczynie ceramiczne i szklane (butelka), a także bryła czarnej substancji. Próbki wytypowane do analizy pochodziły z badań archeologicznych i architektonicznych prowadzonych na terenie miasta Wrocławia. Chronologia zabytków, z których je pobrano, była różna i obejmowała średniowieczne warstwy (fragmenty naczyń klepkowych ze stanowiska ulica Szewska/plac Uniwersytecki oraz bryłka substancji wyeksplorowana na stanowisku Rynek 6/Kiełbaśnicza 5). Wśród badanych próbek znajdowały się także materiały nowożytne: naczynie ceramiczne, z którego pobrano próbkę, zostało odnalezione w renesansowej kloace na ulicy Krawieckiej. Natomiast butelka szklana, na dnie której znajdowały się pozostałości czarnej substancji, to luźne znalezisko ze stanowiska ulica Szewska/plac Uniwersytecki. Obraz makroskopowy wybranych próbek poddanych analizom przedstawiono na rycinie 1.

### Aparatura pomiarowa

Badania wykonano na spektroskopie podczerwieni Thermo Nicolet 380 z detektorem DTGS. Badano zakres widmowy  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  z automatyczną korekcją tła. Do określania położenia oraz intensywności sygnałów analitycznych zastosowano oprogramowanie OMNIC, lokalizujące pasma z dokładnością lepszą niż  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Identyfikację widmową przeprowadzono, korzystając z cyfrowych baz widmowych (Inorganic Library, US Geological Survey Mineral Library) oraz dostępnej literatury tematu. Do pobierania próbki z badanych zabytków wykorzystano metalowe skalpele, którymi mechanicznie odseparowano próbkę o masie kilkunastu miligramów. Próbkę poddano homogenizacji w moździerz agatowy i następnie wymieszano 1 mg substancji badanej oraz 200 mg spektralnie czystego KBr. Z mieszaniny wytłoczono pastylkę do badań (stosując prasę hydrauliczną i ciśnienie 10t). Pastylkę poddano badaniom spektroskopowym w podczerwieni.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Na naczyniach drewnianych, głównie misach, znajdują się liczne ciemne pozostałości o lepkiej konsystencji. Niezidentyfikowane próbki mogą być pozostałościami po lepiszczach stosowanych do

uszczelniania połączeń w naczyniach klepkowych. W naczyniach toczonych mogą to być ślady po produktach tam przechowywanych (klejach, lekach, farbach), pochodzących zarówno ze sfery ożywo-



Szewska/  
pl.Uniwersytecki  
nr inw. 778/08



Wrocław  
ul. Szewska/pl. Uniwersytecki  
nr inw. 257/08



Wrocław, ul. Krawiecka



Rynek 6/  
Kiełbaśnicza 5  
nr inw. 248/08

Wrocław, ul. Szewska/pl. Uniwersytecki  
nr inw. 651/08



Wrocław  
Ul. Szewska/ pl. Uniwersytecki  
Znalezisko luźne

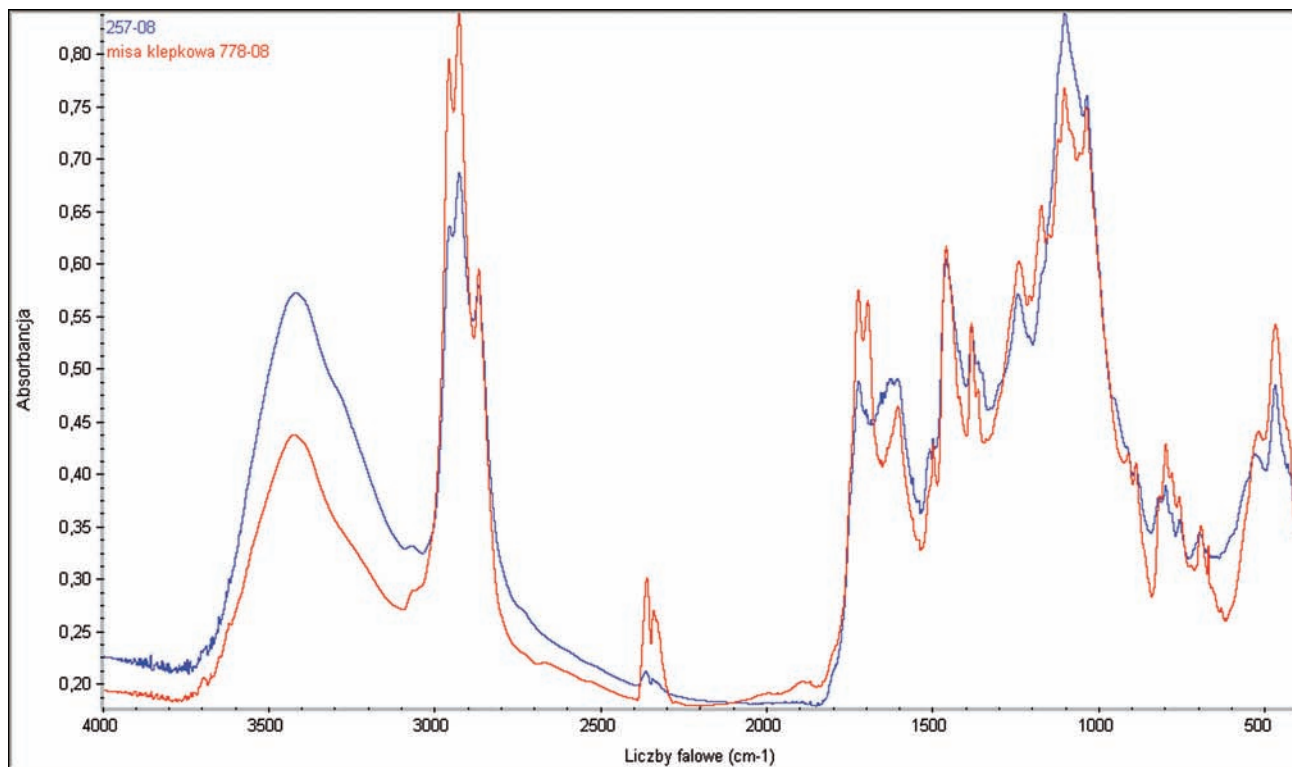
Ryc. 1. Zdjęcia wybranych zabytków, które poddano badaniom spektroskopowym  
Fig. 1. Pictures of artifacts analyzed

nej, jak i nieożywionej części przyrody (do produkcji farb człowiek wykorzystywał zarówno pigmenty roślinne, jak i mineralne). Z uwagi na wiele propozycji identyfikacji tych substancji konieczne jest przeprowadzenie analizy chemicznej. Uzyskane na drodze analitycznej spektralne obrazy badanych próbek pobranych z naczyń drewnianych przedstawiono na rycinie 2. Uzyskane widma wykazują bardzo duże podobieństwa co do lokalizacji poszczególnych pasm. Różnią je jedynie intensywności tychże sygnałów. Z tego względu postanowiono rozpatrywać uzyskane obrazy spektralne ogólnie, skupiając się na położeniach pasm drgań. Interpretację widm rozpoczęto od określenia charakteru badanych próbek. Zlokalizowanie w badanych widmach sygnałów jonu ortofosforanowego<sup>1</sup> może być wskazaniem organicznego pochodzenia badanych substancji. Sygnału takiego należy oczekiwać w postaci pasm w okolicach  $1030\text{ cm}^{-1}$  oraz dubletu w okolicach  $600\text{--}560\text{ cm}^{-1}$  (Shillito i in. 2009). Istotnie, w badanych obrazach spektralnych próbek pobranych z naczyń drewnianych (ryc. 2) znajdują się takie sygnały, zlokalizowane przy  $1035$  oraz  $560\text{ cm}^{-1}$ . Stwierdzenie takie pozwala zawęzić poszukiwania do substancji otrzymywanych z roślin lub zwierząt. Po zlokalizowaniu intensywnych pasm na badanych widmach można dokonać ich dopasowania do poszczególnych ugrupowań molekularnych. Zidentyfikowanie silnego pasma przy  $3435\text{ cm}^{-1}$  wskazało na obecność w badanej próbce grup wodorotlenowych ( $\text{-OH}$ ), a trzy silne sygnały przy  $2958$ ,  $2926$  i  $2854\text{ cm}^{-1}$  informują o obecności drgań wibracyjnych C-H w grupach metylowej i metylenowej w związkach o budowie pierścieniowej, pasmo zlokalizowane przy  $1727\text{ cm}^{-1}$  to ślad po ugrupowaniu karbonylowym ( $\text{C=O}$ ), występującym w ketonach. Inne sygnały:  $1604$ ,  $884$  oraz  $821\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych w cząsteczkach, a słabe sygnały obserwowane przy  $1456$  i  $1384\text{ cm}^{-1}$  potwierdzają obecność grup  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$ , natomiast sygnały:  $1244$  oraz  $1103\text{ cm}^{-1}$  pozwalają identyfikować grupę karboksylową ( $\text{COOH}$ ). Zbierając te informacje

uzyskane z rozpatrywanych widm oraz przeszukując informacje literaturowe o stosowanych w przeszłości lepiszczach (Hjulström i in. 2006; Edwards i in. 1996), można stwierdzić, że w badanych próbkach występują produkty suchej destylacji drewna (smoła, dziegieć), często wykorzystywane jako substancje uszczelniające. Analizując budowę strukturalną diterpenoidów (Hjulström i in. 2006; Font i in. 2007) występujących w tych substancjach, odnajdujemy w nich zarówno węglowodorowe ugrupowania nasycone i aromatyczne, obecność grup ketonowych i karboksylowych. Przeszukując bazy widm w podczerwieni (np. IRUG Database), można odnaleźć widmo ogólne próbki nazwanej smoła drzewna-dziegieć (ryc. 3). Zestawiając położenia pasm na widmie eksperymentalnym dla badanej próbki oraz widm publikowanych (Ruthenberg 1997, baza IRUG) można uznać, że próbki substancji pobrane z naczyń drewnianych są produktami suchej destylacji drewna (smoły drzewnej lub dziegciu). Badając inne próbki ze Starego Miasta we Wrocławiu, brano pod uwagę możliwość powtórzenia się wystąpienia smoły lub dziegciu. Istotnie, badanie bryłki czarnej substancji z badań na stanowisku Rynek/Kiełbaśnicza dostarczyło widma w podczerwieni (ryc. 4), które można analizować pod kątem podobieństw do widm smoły drzewnej i dziegciu. Lokalizując położenia poszczególnych pasm na obrazie spektralnym, jak również ich intensywność, dostrzec można duże podobieństwo do widm prezentowanych na rycinie 2 i 3. Dlatego postanowiono zestawzić obrazy elektroniczne widm eksperymentalnych (próbek bryłki oraz naczyń drewnianych) z widmem literaturowym smoły drzewnej i dziegciu. Prezentowany na rycinie 5 obraz zbiorczy potwierdza, że w badanych próbkach naczyń drewnianych i bryle substancji stałej znajdują się produkty suchej destylacji drewna. Jednak spektralne (w podczerwieni) rozróżnienie smoły drzewnej od dziegciu z uwagi na duże podobieństwo chemiczne jest bardzo trudne (Font i in. 2007). Dodatkowym utrudnieniem mogą być niekorzystne warunki depozycji zabytków, w których może dochodzić do hydrolizy estrów metylowych, występujących w dziegciu, do wolnych kwasów (obecnych w smole drzewnej) i odparowania wolnego metanolu w sprzyjających warunkach. Smoła drzewna i dziegieć, jako produkty suchej destylacji drewna, są mieszaninami diterpenowych kwasów organicznych. Są wśród nich kwasy abietynowy (AA) i dehydroabietynowy (DHA), ulega-

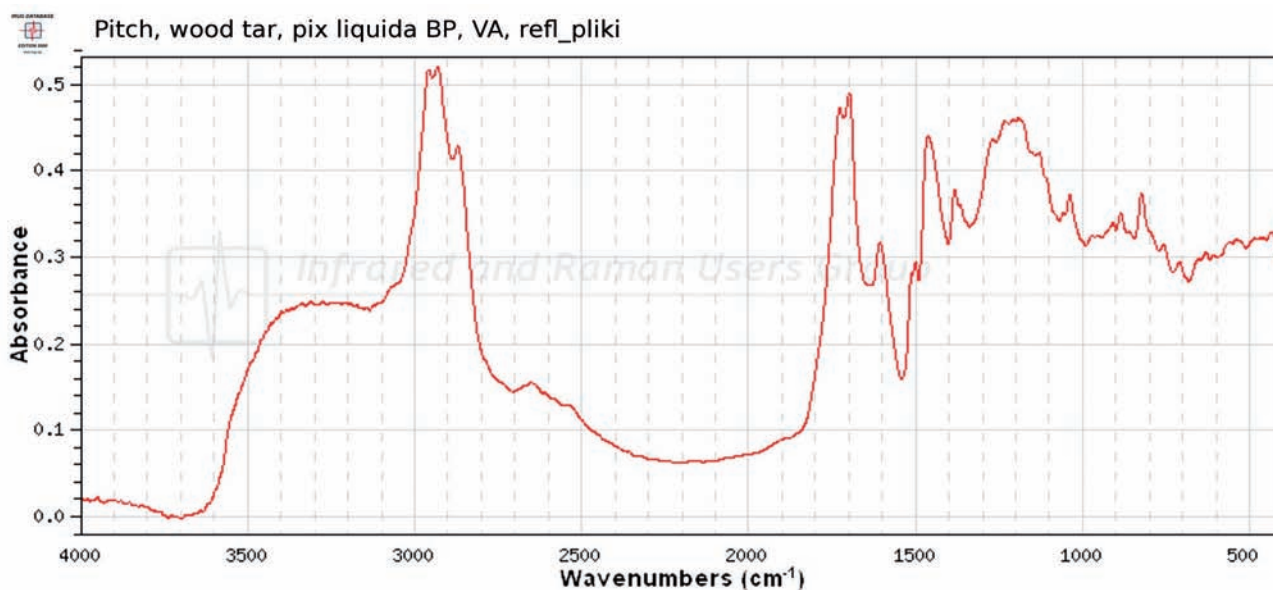
---

<sup>1</sup> Identyfikacja w próbce sygnałów fosforanowych wskazuje nie tylko na organiczny charakter próbki, ale może być także konsekwencją zanieczyszczenia próbki przez depozycję w środowisku bogatym w matrycę organiczną (np. kłoka).



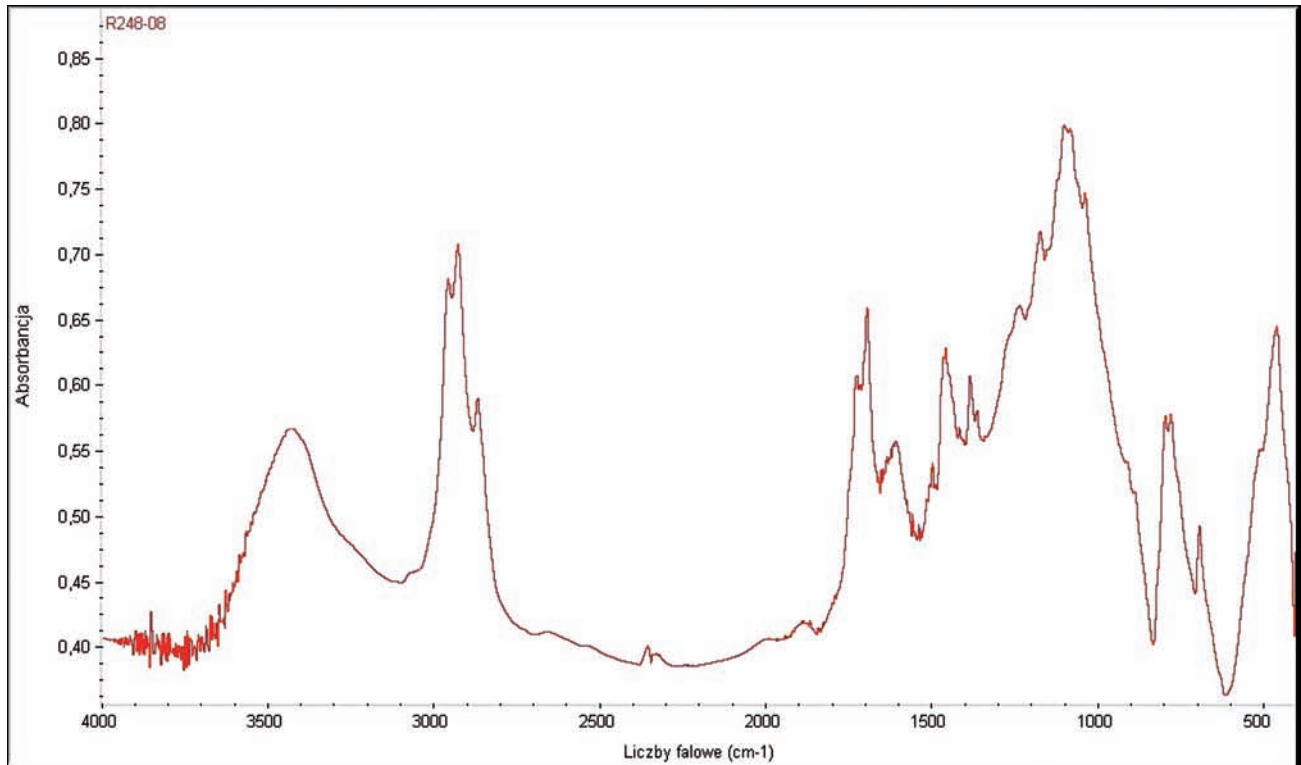
Ryc. 2. Obraz spektroskopowy w podczerwieni (FT-IR) próbek pobranych z naczyń drewnianych (Stare Miasto we Wrocławiu, ul. Szewska/pl. Uniwersytecki)

Fig. 2. Infrared spectra (FT-IR) of the samples extracted from wooden vessels (Wrocław, Old Town, Szewska St./Uniwersytecki Sq.)



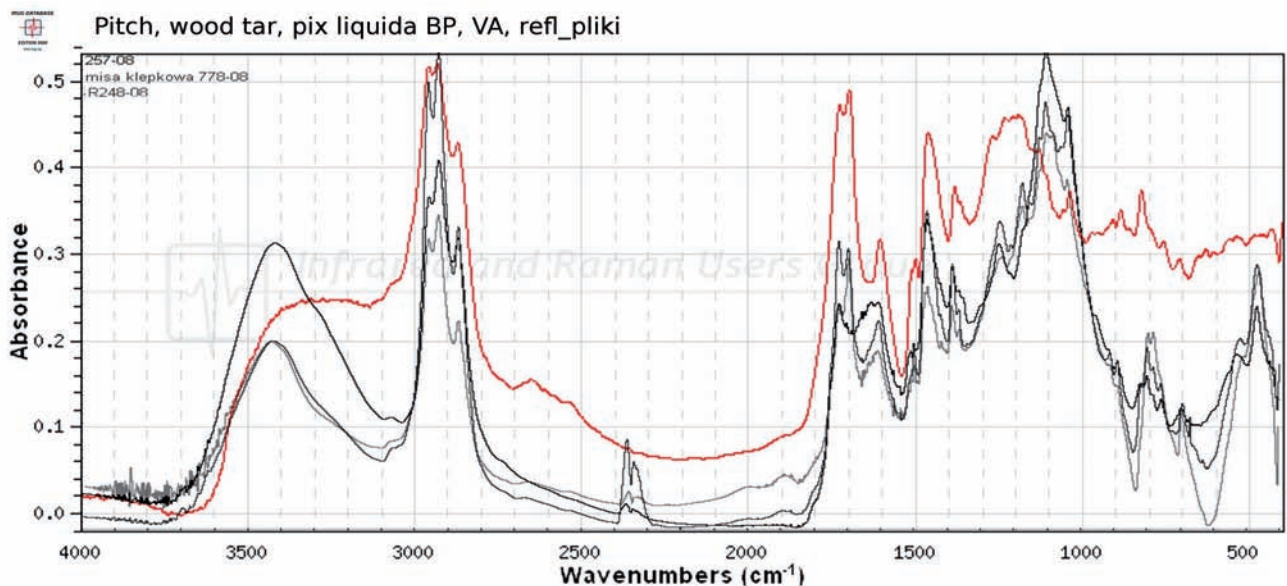
Ryc. 3. Obraz spektroskopowy w podczerwieni (FT-IR) smoły drzewnej, dziegiu (IRUG Database)

Fig. 3. Infrared spectrum (FT-IR) of pitch and wood tar (IRUG Database)



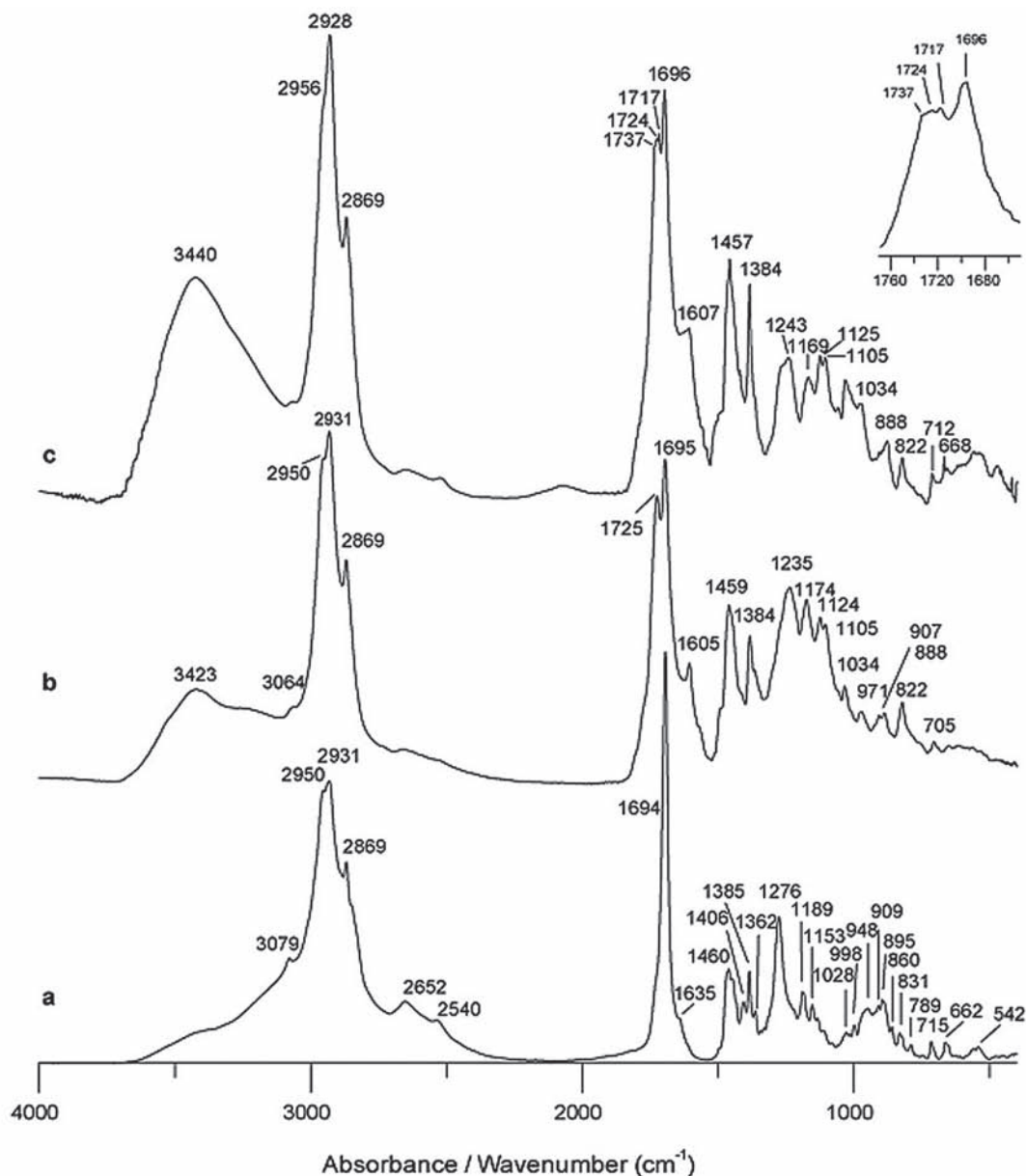
Ryc. 4. Obraz spektroskopowy w podczerwieni (FT-IR) próbki pobranej z bryłki czarnej substancji (Stare Miasto we Wrocławiu, Rynek 6/ul. Kielbaśnicza 5)

Fig. 4. Infrared spectrum (FT-IR) of the sample from the black cake (Wrocław, Old Town, Main Market 6/Kielbaśnicza St. 5)



Ryc. 5. Obraz spektroskopowy w podczerwieni (FT-IR) próbek pobranych z naczyń drewnianych i bryłki czarnej substancji ze Starego Miasta we Wrocławiu (szare linie) oraz smoły drzewnej, dziegciu z bazy IRUG Database (czerwona linia)

Fig. 5. Infrared spectra (FT-IR) of the samples from wooden vessels and the black cake from Old Town (Wrocław) – gray line and pitch and wood tar (IRUG Database) – red line



Ryc. 6. Widma w podczerwieni (FT-IR): a – kalafonii otrzymanej z żywicy sosnowej, bez podgrzewania; b – smoła drzewna po 75 min ogrzewania w temperaturze 300°C; c – dziegieć po 75 min ogrzewania w temperaturze 300°C, atmosfera argonu (Font i in. 2007)

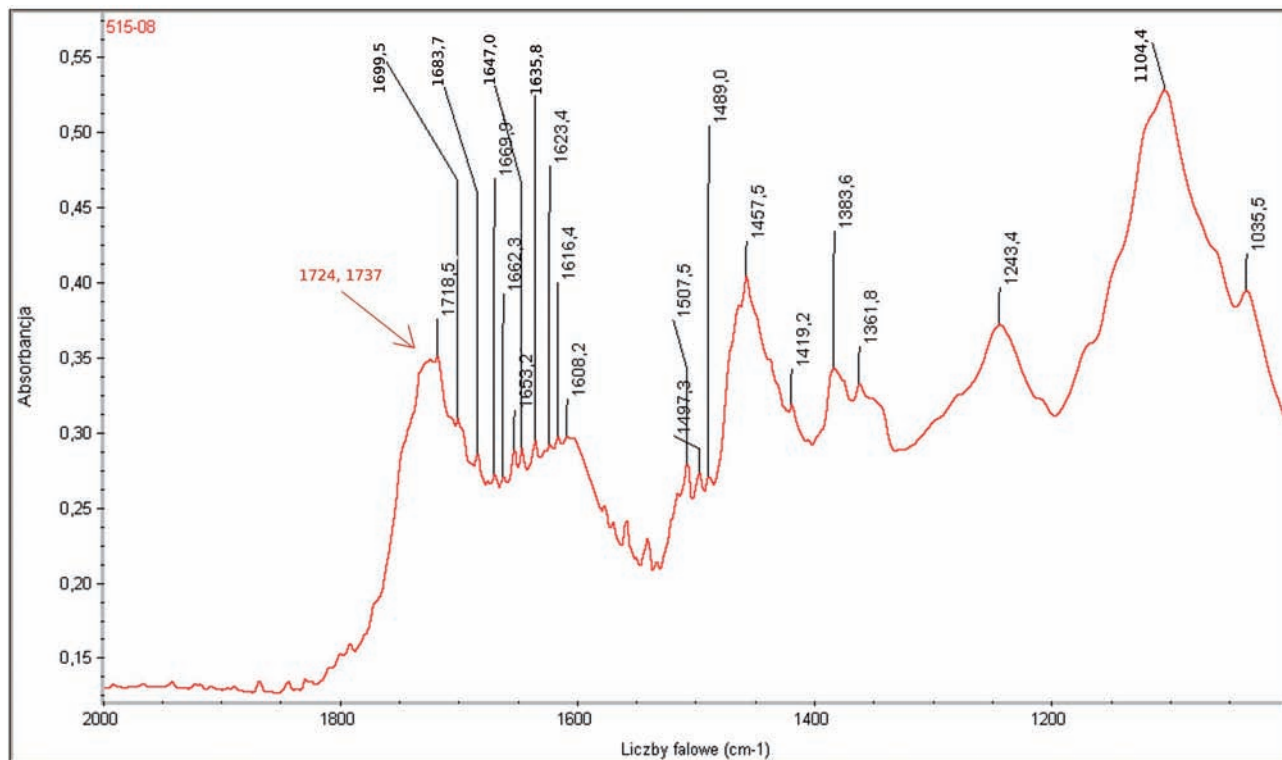
Fig. 6. Infrared spectra (FT-IR) from: a – colophony from pine resin before heating; b – pitch after 75 min heating, 300°C; c – wood tar after 75 min heating, 300°C, argon atmosphere

jące podczas podgrzewania przemianom do retenu<sup>2</sup>. Reten w obecności metanolu zawartego w drewnie

ulega przemianie do estru metylowego kwasu dehydroabietynowego (DHAM) – takie zmiany zachodzą przy produkcji dziegciu. Natomiast wytwarzając

<sup>2</sup> Produkty żywiczne otrzymywane z drzew, np. sosnowych, są mieszaninami różnych substancji organicznych. Są to zwłaszcza węglowodory, zawierające pierścienie węglowe i różne inne grupy funkcyjne (karboksylowe, wodorotlenowe, ketonowe). Obecność poszczególnych grup funkcyjnych zmienia charakter substancji i dlatego produkty prze-

mian temperaturowych drewna zawierają różne indywidualia chemiczne, od węglowodorów aromatycznych (np. reten), poprzez różne kwasy karboksylowe (np. abietynowy i dehydroabietynowy) do estrów tych kwasów (np. ester metylowy kwasu dehydroabietynowego).



Ryc. 7. Widmo w podczerwieni (FT-IR) substancji pobranej z drewnianego naczynia (nr inw. 515/08, Stare Miasto we Wrocławiu, ul. Szewska/pl. Uniwersytecki)

Fig. 7. Infrared spectrum (FT-IR) of the substance extracted from the wooden vessel (sample no. 515/08, Wrocław, Old Town, Szewska St./Uniwersytecki Sq.)

smołę przy dostępie tlenu z powietrza, z retenu powstają dwa produkty: 7-oxo-kwas dehydroabietynowy i 7-oxo-15-hydroksy-kwas dehydroabietynowy. Powoduje to, że w widmach spektroskopowych w podczerwieni istnieją jedynie subtelne różnice w okolicy  $1740\text{ cm}^{-1}$ , które wskazują na obecność metylowego estru DHAM nieobecnego w smole (ryc. 6). Stąd rozróżnienie tych produktów jest szczególnie trudne w próbkach archeologicznych, które narażone były na zmiany warunków podczas zalegania w warstwach ziemnych czy wodnych. Analizując obszar  $1740\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$  w widmach eksperymentalnych próbek pobranych z naczyń drewnianych i z bryły, zauważono bardzo subtelne rozszczepienie pasma, widoczne jedynie przy rejestrowaniu widma w zakresie  $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Szczególnie jest to widoczne dla próbek pobranych z naczyń klepkowych na stanowisku Wrocław - ul. Szewska/pl. Uniwersytecki. Badana substancja pobrana z denka (nr inw. 515/08, 315/08) czy klepki (nr inw. 651/08) została poddana analizie spektroskopowej, a uzyskane widma eksperymentalne wnikliwie badano

w obszarze  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Na rycinie 7 prezentowany jest obraz spektralny próbki pobranej z denka naczynia nr inw. 515/08 (ul. Szewska/pl. Uniwersytecki), w którym dostrzec można istnienie pozostałości po rozbudowanym paśmie w obszarze  $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ . Występowaniu sygnałów  $1699$  i  $1718\text{ cm}^{-1}$  towarzyszą dwa bardzo słabe pasma, których lokalizacja wynosi ok.  $1724$  i  $1737\text{ cm}^{-1}$ , co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi (Ruthenberg 1997) i danymi prezentowanymi na rycinie 7. Może to znaczyć, że w próbkach substancji stałych pobranych z naczyń drewnianych znajduje się jednak dziegieć, który uległ już chemicznej degradacji, stąd sygnały od metylowego estru DHAM są bardzo niewyraźne. Byłoby to zgodne z informacjami o powszechnym wykorzystywaniu tej substancji jako lepiszcza, stosowanego do uszczelniania naczyń drewnianych. Poza trudnym i niejednoznacznym rozróżnieniem smoły drzewnej i dziegciu, kolejną ważną kwestią jest zidentyfikowanie surowca drzewnego, stosowanego do produkcji lepiszczy. Wśród publikowanych przez Edwardsa i zespół (1996) wielu drzew i pro-



dukowanych z nich żywic znajdują się: damara (produkt drzewa *Dammara Orientalis*, *Agathis dammara*), sandaraka (z drzewa *Callitris quadrivalvis*, *C. calcerata* i *C. glauca*), szelak (drzewa: *Ficus religiosa* i *F. Indica*), kalafonia i żywica drzew sosnowych, mastyks (z drzewa *Pistacia lentiscus*), guma arabska (z drzew akacjowych). Na terenach Polski głównie wykorzystywane są żywice brzozy i sosny, a produkowane z nich smoła i dziegieć dają różne sygnały w okolicach 800-900  $\text{cm}^{-1}$ . Aczkolwiek można uznać, że pasmo zlokalizowane przy 860  $\text{cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla sosny, a pasmo 880  $\text{cm}^{-1}$  wskazuje na surowiec brzozy, co zaprezentowane zostało na rycinie 8 za K. Ruthenbergiem (1997), to jednak nie wskazuje to jednoznacznie na konkretny surowiec drzewny. Idąc tym tropem i analizując położenia pasm w badanych próbkach, ustalono, że brakuje w nich sygnału 860  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast obecne są sygnały w okolicach 884-886  $\text{cm}^{-1}$ , co jednak nie oznacza, że pozostałości na drewnianych naczyniach, poddane analizie w podczerwieni, zostały wytworzone z użyciem brzozy surowca. Nowsze badania spektralne tychże surowców nie potwierdzają możliwości identyfikacji gatunku drzewa. Zespół Fonta (2007), badając fragmenty amfor (dwie rzymskie i jedną iberyjską) z nieznaną substancją żywiczną, wykonali eksperyment z surowcem sosnowym, otrzymując lepiszczka: kalafonię, smołę drzewną i dziegieć. W zestawie sygnałów analitycznych zaobserwowano występowanie pasma przy 888  $\text{cm}^{-1}$  dla smoły drzewnej i dziegciu otrzymanego z białej sosny (*Pinus halepensis*), brak natomiast sygnału 860  $\text{cm}^{-1}$ . Takie same informacje o charakterystycznym sygnale w okolicy 890  $\text{cm}^{-1}$  płyną z analizy widm produktów sosnowych zgromadzonych w bazie IRUG. Dlatego ustalenie metodami spektroskopowymi w podczerwieni, czy badane próbki pochodzą z jednego gatunku drzewa, nie jest ostateczne, szczególnie w przypadku mocno zdegradowanych próbek archeologicznych.

Próbki stałe pobrane z naczynia ceramicznego z ulicy Krawieckiej we Wrocławiu charakteryzuje makroskopowe podobieństwo barwy, zapachu i konsystencji do próbek pobranych z naczyń drewnianych. Stąd niewykluczone jest, że także w tym naczyniu znajduje się produkt pochodzenia roślinnego. Wykonane badanie spektroskopowe dostarczyło widma w podczerwieni (ryc. 9). Otrzymany obraz spektralny składników próbki jest w dużym stopniu podobny do badanych wcześniej produktów suchej

destylacji drewna. Wskazują na to położenia i intensywności pasm, potwierdzających obecność w badanym preparacie węglowodorowych ugrupowań: metylowych i metylenowych w związkach pierścieniowych (2956, 2928 i 2868  $\text{cm}^{-1}$ ) i innych grup metylowych i metylenowych (1461 i 1383  $\text{cm}^{-1}$ ), ugrupowania aromatycznego (1610, 884 i 820  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz ketonowej grupy (1725  $\text{cm}^{-1}$ ), towarzyszącej wibracjom grupy karbonylowej (1694  $\text{cm}^{-1}$ ), grupy karboksylowej (słabe pasmo w rejonie 2500-2700 i 1235, 1174  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz sygnały grup wodorotlenowych (3427 i 1245  $\text{cm}^{-1}$ ). Natomiast badanie obszaru 1700-1740  $\text{cm}^{-1}$ , mogące potwierdzić występowanie dziegciu, wykazało brak jakichkolwiek dodatkowych rozszczepień sygnałów widmowych. W omawianym rejonie występują tylko dwa wyraźne sygnały, pochodzące od drgań grupy karbonylowej (ketonowej): 1725 i 1694  $\text{cm}^{-1}$  i w związku z powyższym uznać można, że badana próbka jest smołą drzewną.

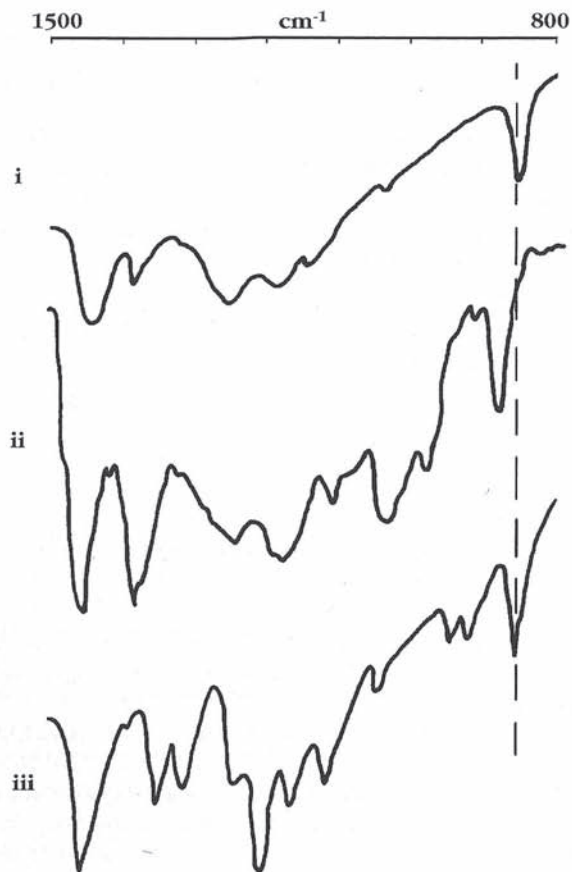
Kolejna badana próbka została pobrana z wnętrza szklanej butelki, stanowiącej luźne znalezisko na stanowisku Wrocław, ul. Szewska-pl. Uniwersytecki. Badanie w obszarze makroskopowym (czarna barwa, lepka konsystencja, zapach żywiczny) wskazuje na skład chemiczny prawdopodobnie analogiczny do wcześniej badanych próbek. Wykonane badanie spektroskopowe w podczerwieni dostarczyło obrazu widmowego prezentowanego na rycinie 10. Interpretacja zestawu sygnałów analitycznych wskazuje na pochodzenie organiczne badanej próbki (obecność sygnałów fosforanowych), na tym podobieństwa do badanych wcześniej substancji kończą się. W badanej próbce występują jedynie dwa sygnały w rejonie 3000  $\text{cm}^{-1}$  (2914 i 2849  $\text{cm}^{-1}$ , potwierdzające występowanie drgań wiązania C-H w grupach metylowych i metylenowych). Z uwagi na brak charakterystycznego potrójnego sygnału, typowego dla pierścieniowych związków (trzech pierścieni w kwasach di-terpenowych), można wykluczyć obecność produktów drzewnych (żywica, smoła drzewna, dziegieć). Interesujących danych, pomocnych przy identyfikacji próbki, dostarcza region 1710-1735  $\text{cm}^{-1}$ , który jest potwierdzeniem występowania grupy ketonowej (C=O), śladami obecności grupy karboksylowej (COOH) jest natomiast pasmo 1463-1377  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1243  $\text{cm}^{-1}$ . Zbierając dane o położeniu sygnałów analitycznych, charakterystycznych dla odpowiednich ugrupowań molekularnych, można przeszukiwać dostępne bibliote-

Fig. 4. Infrared spectra of tar derivatives (transmission against wave number range 800-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

i) pine pitch, after Beck, C.W., Smart, C.J., Ossenkop, D.J. 1989;

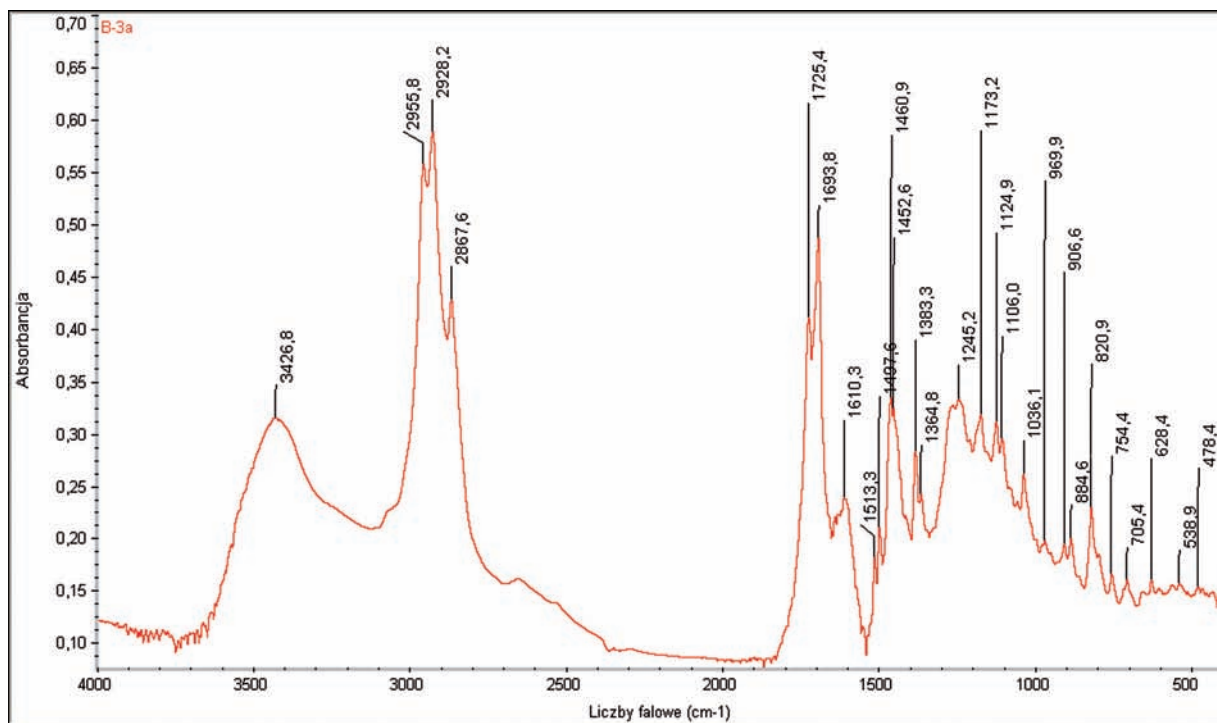
ii) organic material, supposed to be made from a mixture of pine and birch, after Langer, J.J. 1989;

iii) pine tar. The signals at approx. 860  $\text{cm}^{-1}$  (see broken line) are significant for pine, the one at 880  $\text{cm}^{-1}$  for birch. Thus, pine tar constituents are absent in this IR-spectrum



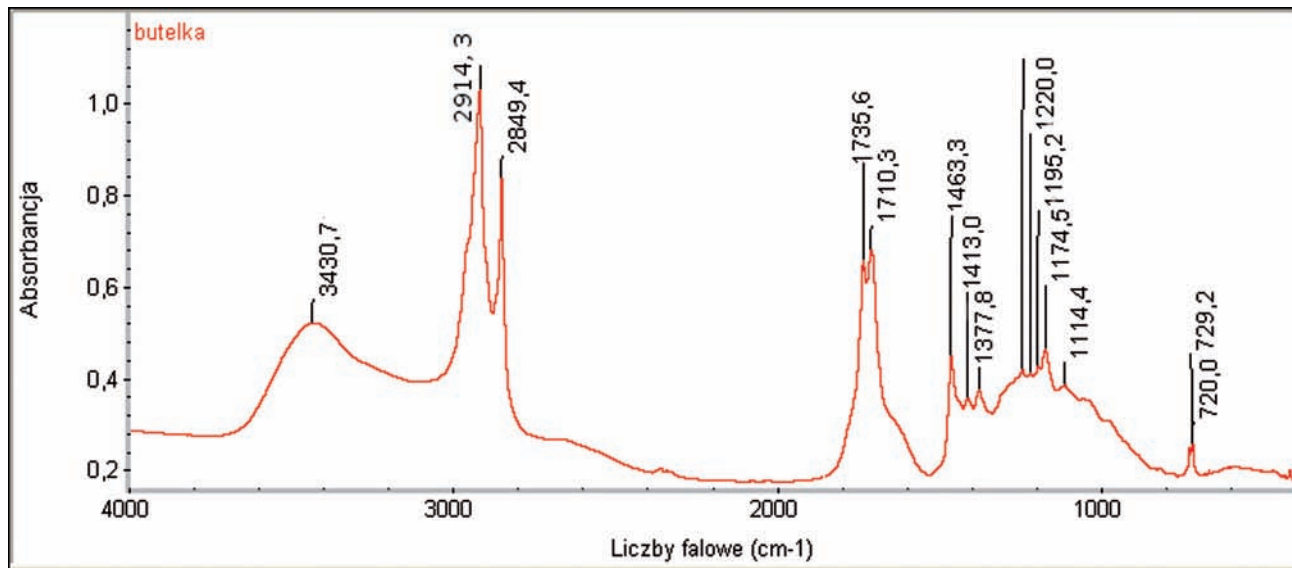
Ryc. 8. Porównanie obrazu spektroskopowego smół i dziegciu otrzymanych z sosny i brzozy (Ruthenberg 1997)

Fig. 8. Comparison of infrared spectra (FT-IR) of pitch and wood tar from pine and birch



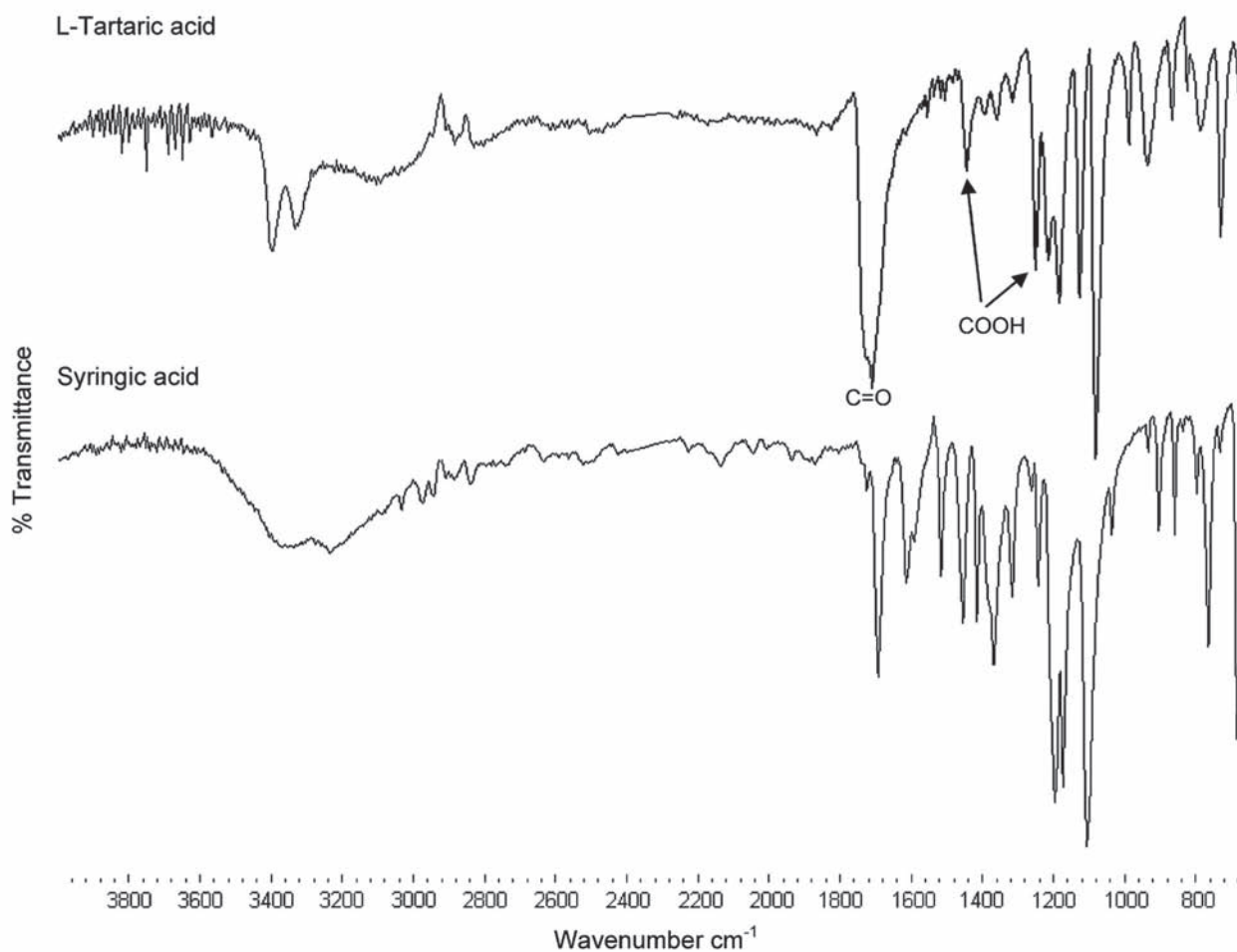
Ryc. 9. Widmo w podczerwieni (FT-IR) substancji pobranej z naczynia ceramicznego (Wrocław, ul. Krawiecka)

Fig. 9. Infrared spectrum (FT-IR) of the substance extracted from the ceramic vessel (Wrocław, Krawiecka St.)



Ryc. 10. Widmo w podczerwieni (FT-IR) substancji pobranej ze szklanej butelki (znalezisko luźne, Wrocław, ul. Szewska/pl. Uniwersytecki)

Fig. 10. Infrared spectrum (FT-IR) of the substance from the glass bottle (stray find, Wrocław, Old Town, Szewska St./Uniwersytecki Sq.)



Ryc. 11. Widma w podczerwieni (FT-IR) substancji wzorcowych: kwasu winowego i syryginowego (Shillito i in. 2009)

Fig. 11. Infrared spectra (FT-IR) of L-Tartaric and Syringic acid standards

ki widmowe oraz inne doniesienia literaturowe, skupiając się na przeglądaniu danych na temat archeologicznych próbek o odpowiednich własnościach fizycznych (barwa, zapach, stan fazowy). Literaturę i bazy przeglądano pod kątem poszukiwań substancji, które mogą być przechowywane w butelkach: wino lub soki, leki. Podążając tropem napojów, poszukano w literaturze odpowiednich biomarkerów, które wychwycone badaniem spektroskopowym w podczerwieni wskazywałyby na obecność soku lub wina. Chemiczne rozróżnienie soku winogronowego i wina nie jest proste, z uwagi na zbliżony skład chemiczny (Mato i in. 2005). W soku winogronowym znajdują się kwas winowy, jabłkowy oraz mniejsze ilości kwasu cytrynowego i bursztynowego. Nato-

miast w winie poza kwasami pochodzącymi z soku dochodzą jeszcze produkty fermentacji: kwas mlekowy i octowy. Doniesienie literaturowe o badaniu zbioru prawie 150 amfor, odnalezionych na południowo-zachodnim wybrzeżu Turcji (Stern i in. 2008) typuje kwas winowy oraz kwas syringinowy jako markery wina. W artykule znajdują się także widma w podczerwieni tych kwasów (ryc. 11). Analizując położenia poszczególnych sygnałów badanej próbki oraz widma obu kwasów organicznych, można stwierdzić, że analizowana substancja pobrana z wnętrza szklanej butelki zawiera zarówno kwas winowy, jak i syringinowy. Potwierdza to zgodność sygnałów w zakresie widm 1400-1500, 1650-1750  $\text{cm}^{-1}$  oraz mniej specyficznych w rejonie 2900 i 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

## PODSUMOWANIE

Badane próbki pobrane z różnych zabytków, pochodzących ze Starego Miasta we Wrocławiu wskazują, że pomimo podobieństw makroskopowych (ciemna, prawie czarna barwa; żywiczny zapach i lepka konsystencja) nie można zidentyfikować nieznannej substancji bez wykonania badań specjalistycznych. Próbki pobrane z naczyń drewnianych, naczyń ceramicznych i szklanej butelki pomimo tych samych własności fizycznych, a zwłaszcza żywicznego zapachu ulatniającego się z próbek, okazały się różnymi substancjami. Identyfikacja składników badanych próbek była możliwa na podstawie wyników badań spektroskopowych w podczerwieni. Technika ta jest doskonałym sposobem wykonania szybkich badań identyfikacyjnych z zachowaniem wszelkich wymagań stawianych badaniom archeometrycznym. Do przeprowadzenia badań potrzeba kilku minut i kilku miligramów nieznannej substancji, a uzyskane w ich wyniku widmo pozwala przeprowadzić proces identyfikacji substancji w oparciu o precyzyjnie podane położenie sygnałów analitycznych i możliwość określenia fragmentu drgającej cząsteczki, odpowiedzialnego za

pasmo na widmie. W wyniku wykonania takich badań laboratoryjnych i interpretacji analitycznej rozpoznane mogą być składniki badanych próbek. Jest to możliwe dla wielu różnych substancji, wykorzystywanych w minionych wiekach przez człowieka, ale także dla substancji o dużym podobieństwie w budowie chemicznej, jak smoła drzewna i dziegieć. Chociaż w przypadku substancji o podobnej budowie czy prostych związków mineralnych koniecznym jest potraktowanie techniki FT-IR jako badania wstępnego. Wyniki badań eksperymentalnych powinny być traktowane jako wskazanie do opracowania kierunków dalszych badań specjalistycznych (np. chromatograficznych), w związku z czym można za L. Shillito i zespołem (2009) uznać FT-IR za technikę screeningową w badaniu organicznych pozostałości w próbkach archeologicznych. Reasumując prezentowane wyżej wyniki badań spektroskopowych na materiale archeologicznym ze Starego Miasta we Wrocławiu, można stwierdzić, że badania spektroskopowe w podczerwieni pozwoliły zidentyfikować organiczne pozostałości na różnych zabytkach archeologicznych.

## BIBLIOGRAFIA

- Edwards H.G.M., Farwell D.W., Daffner L.  
1996 *Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I*, „Spectrochimica Acta Part A”, t. 52, 1636-1648.
- Evershed R.P.  
1993 *Biomolecular archaeology and lipids*, „World Archaeology. Biomolecular Archaeology”, t. 25, nr 1, 74-93.
- Font J., Salvado N., Buti S., Enrich J.  
2007 *Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae*, „Analytica Chimica Acta”, t. 598, 119-127.
- Hjulström B., Isaksson S., Hennius A.  
2006 *Organic geochemical evidence for pine tar production in middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age*, „Journal of Archaeological Science”, t. 33, 283-294.
- IRUG Spectra Database (<http://www.irug.org/ed2k/search.asp>)
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Kallithrakas-Kontos N.  
2003 *Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete*, „Analytica Chimica Acta”, t. 497, 209-225.
- Mato I., Suarez-Luque S., Huidobro J.F.  
2005 *A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines*, „Food research International”, t. 38, 1175-1188.
- Oudemans T.F.M., Eijkel, G.B., Boon J.J.  
2007 *Identifying biomolecular origins of solid organic residues preserved in Iron Age Pottery using DTMS and MVA*, „Journal of Archaeological Science”, t. 34, 173-193.
- Ruthenberg K.  
1997 *Historical Development and Comparison of Analytical Methods for the Identification of Tar and Pitch*, (w:) W. Brzeziński, W. Piotrowski (red.), *Proceeding of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*, PMA Warszawa, 173-180
- Shillito Lisa M., Almond M.J., Wicks K., Marshall L-J. R., Matthews W.  
2009 *The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples*, „Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy”, t. 72, 120-125.
- Stern B., Heron C., Tellefsen T., Serpico M.  
2008 *New investigation into the Uluburun resin cargo*, „Journal of Archaeological Science”, t. 35, 2188-2203.
- Van Loon A., Boon J.J.  
2004 *Characterization of the deterioration of bone black in the 17<sup>th</sup> century Oranjeaal paintings using electron-microscopic and micro-spectroscopic imaging techniques*, „Spectrochimica Acta Part B”, t. 59, 1601-1609.

## IDENTYFIKATION OF BLACK RESIDUES ON THE ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS FROM WROCŁAW USING SPECTROSCOPIC ANALYSIS

## SUMMARY

Artifacts retrieved from archaeological layers are covered in many impurities, organic (glues, food) and inorganic residues (sand or corrosion layers). Those impurities are important for archeologists as a source of many significant information about artifact and its postdepositional environment. For these reasons detailed artifacts' investigations are crucial to archeological researches. There are many physical and chemical methods, X-rays techniques – XRD, XRF, scanning electron microscope and other spectroscopic methods (Font et al. 2007). Spectroscopic analysis, especially infrared spectroscopy (FT-IR), is a popular analytical tool to examine the unknown substances extracted from the artifact's surface. Using FT-IR we can readily and precisely gather basic information about historic objects and artifacts (metals, ceramics, glass) as well as residues. Therefore many archeologists and historians apply infrared spectroscopy to

investigation of art and archeological artifacts. FT-IR offers a versatile analytical tool, excellent in identification of organic groups and inorganic species without damaging artifacts.

The aim of this work is to present the infrared spectroscopy application as a useful source of chemical information concerning archeological artifacts and black residues extracted from artifacts. Analyzed samples come from archeological excavations carried out in Wrocław, mainly within the Old Town. They are almost complete vessels (wooden, ceramic and glass), semi-products or wastes after production processes (black resinous cake). All analyzed substances are black or dark brown and have characteristic resinous smell. The samples were carefully, mechanically extracted from an artifact's surface with cutting tools. Samples was homogenized in an agate mortar and analytical

sample (about 1 mg) was taken and mixed with 200 mg of potassium bromide KBr (spectral pure). The mixture was pressed to form a clear pellet which was quickly put in the sample holder of the instrument. Infrared spectra were collected with a Thermo Nicolet 380 FTIR spectrometer with a DTGS detector. Using the OMNIC program, the positions and intensities of the IR bands were determined correctly. In the spectra identifications digital libraries (Inorganic Library, US Geological Survey Mineral Library) were used as well as paper books and articles listed in a bibliography. The analyzed substances scraped from a part of wooden vessel and black cake (Szewska St./Uniwersytecki sq. and Rynek 6/Kiełbaśnicza 5 St.) and from inner surface of ceramic pottery (Krawiecka St.) are chemically similar. Those samples have been identified as a product of dry distillation of bark or wood; called wood tar and pitch. This identification was possible after examining strength and location of characteristic bands at  $3435\text{ cm}^{-1}$  (the hydroxyls group), three strong peaks at  $2958$ ,  $2926$  and  $2854\text{ cm}^{-1}$  (vibration C-H of the methyl and methylene group),  $1727\text{ cm}^{-1}$  (carbonyl group from ketones),  $1604$ ,  $884$  and  $821\text{ cm}^{-1}$  (characteristic signal of aromatic rings) and latter weak signals are observed at  $1456$  and  $1384\text{ cm}^{-1}$  (methyl group  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$ ),  $1244$  and

$1103\text{ cm}^{-1}$  (stretching carboxylic group  $\text{COOH}$ ). The last sample was very different, the glue substance from a glass bottle (Szewska St./Uniwersytecki Sq.) was identified as wine. It was possible after identification of presence of the biomarkers: tartaric acid and syringic acid (Stern et al. 2008). Analyzing the location of each signal sample and the spectrum of both organic acids, it can be concluded that the analyzed substance extracted from the bottle contains both tartaric and syringic acid. It is confirmed by a compatibility of the signals in the spectra,  $1400$ - $1500$ ,  $1650$ - $1750\text{ cm}^{-1}$  and less specific in the region  $2900$  and  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Infrared spectroscopy is one of the useful analytical methods in the identification of organic and inorganic compounds included in impurities covering archeological artifacts, as well as in many other investigations (e.g. conservation layers). From the researcher's point of view the main advantages of this method are: simple in use spectrometers, simple analytical procedures and sample preparation (necessary sample amount is in the submilligram range) and short time of analysis. Because of those advantages of FT-IR this method has been applied in archeology in order to investigate many materials: ceramic, wood, metals, as well as bone, glass, amber and other historic objects.

Adres Autorki:

Beata Miazga  
Instytut Archeologii  
Uniwersytet Wrocławski  
ul. Szewska 48  
50-139 Wrocław