

RYSZARD KRZYMINIEWSKI, JERZY J. LANGER, ALEKSANDER KOŚKO

HISTORIA TERMICZNA I WIEK PRAHISTORYCZNYCH POZOSTAŁOŚCI DZIEGCIU W ŚWIETLE BADAŃ EPR

The paper shows preliminary results of examination the birch tar samples based on the electron paramagnetic resonance (EPR) method. Correlation between spectral parameters and the age, melting point and decomposition of samples was found, what allows to conclude about thermal history studied material. Selection of the samples was made to compare the cultures from the Black Sea region and Low Poland region, basically in chronological aspect the first half of the 3rd millennium BC.

KEY-WORDS: birch tar, EPR, thermal history

WSTĘP

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR – skrót od angielskiej nazwy: electron paramagnetic resonance) jest niezwykle czułą metodą badawczą, która może być użyta do oceny historii termicznej materiałów archeologicznych związanej z ich

produkcją lub późniejszą przypadkową bądź celową obróbką termiczną (Hilman 1983, 1235). Metoda ta może także być pomocna w identyfikacji, a nawet w ocenie wieku próbek.

ZAKRES PRZEDMIOTOWY ORAZ PRZESTRZENNO-CZASOWY

Dobór próbek eksponuje intencję porównawczego ujęcia kultur Nadczarnomorza (circumpontyjskich) i Niżu Polski (circumbaltyckich), głównie w wymiarze chronologicznym I połowy III tys. conv. BC.

Sekwencję circumpontyjską tworzą próbki eneolityczne, wczesnobrązowe i środkowobrązowe:

N – Talianki, Ukraina, eneolit (kultura trypolska, faza CI);

R – Ordżonokidze, Ukraina, eneolit;

F – Obloj, grób 16, Ukraina, eneolit/wczesny brąz (stan transformacji kultury prejamowej w jamową, tzw. horyzont wyprostowanych pochówków) (bliższy opis: Koško, Langer 1986, 587);

G – Obloj, grób 23, Ukraina, jak wyżej (bliższy opis: Koško, Langer 1986, 587);

T – Gonczarowka, Ukraina, środkowy brąz (kultura katakumbowa);

Sekwencja circumbaltycka składa się z następujących próbek:

B – Dąbrowa Biskupia, 21, etap B eneolityzacji, kultura pucharów lejkowatych, faza IIIB, (bliższy opis: Koško, Langer 1986, 587);

C – Dąbrowa Biskupia, 21, jak wyżej (bliższy opis: Koško, Langer 1986, 587);

M – Opatowice, 1, etap B ewentualnie C eneolityzacji (kultura pucharów lejkowatych, faza IIIB-IIIC);

AG – Opatowice, 34, nr inw. 515, etap B ewentualnie C eneolityzacji (kultura pucharów lejkowatych, faza IIIB-IIIC);

D – Mątwy, 5, obiekt 4, etap B eneolityzacji (kultura pucharów lejkowatych, faza IIIC) (bliższy opis: Koško, Langer 1986, 587);

AŁ – Kuczkowo, 1, nr inw. A/91, etap C eneolityzacji (kultura pucharów lejkowatych, faza VA).

Użyte symbole próbek zgodne są z rejestrem sygnatur laboratorium archeometrycznego Wydziału Chemii UAM.

MATERIAŁY I METODY

Do badań wybraliśmy próbki różniące się pochodzeniem i wiekiem, włączając również próbki dziegiu otrzymane współcześnie według dawnej technologii: DW1 – frakcja lżejsza i DW2 – frakcja cięższa, o większej lepkości. (Eksperyment przeprowadzony został w Biskupinie na terenie miejscowego oddziału Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie przy współpracy z zespołem prof. dr hab. Janusza Surmińskiego z Akademii Rolniczej w Poznaniu). W przypadku próbek D i M oprócz warstwy organicznej (odpowiednio: D1 i M1) pobraliśmy także próbki podłoża ceramicznego (odpowiednio: D2 i M2). Prób-

kę AŁ pokrywa materiał organiczny po stronie zewnętrznej (AŁ1) i wewnętrznej (AŁ2).

W celu wykrycia obecności rodników związanych z obróbką termiczną materiałów archeologicznych wykorzystano metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR. Badania wykonano na spektrometrze EPR firmy PDP Radiopan, pracującym w paśmie mikrofalowych X 9 GHz. Stosowano drugą modulację pola magnetycznego o częstotliwości 100 kHz i amplitudzie 0,8 mT lub mniejszej. Pomiarów dokonano dobierając odpowiednio małą moc mikrofalową w celu uniknięcia efektów nasycenia.

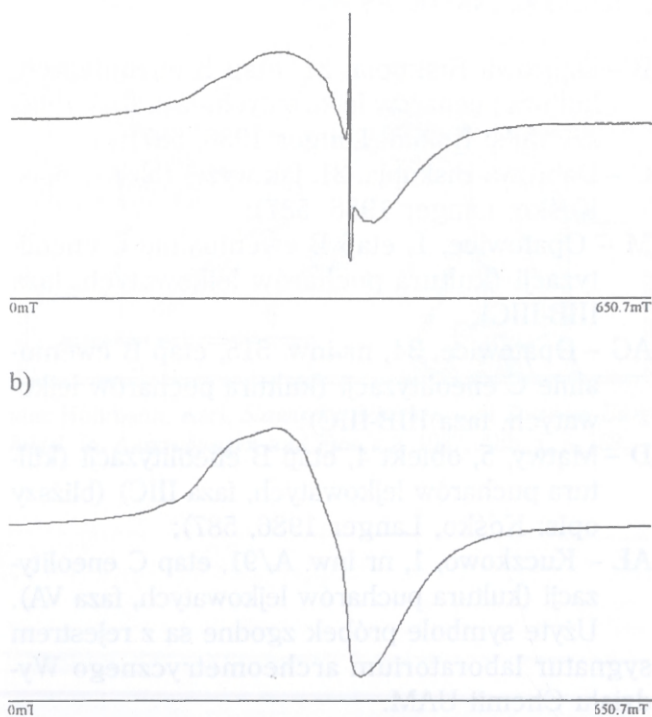
DYSKUSJA WYNIKÓW

Zbadano widma EPR podkładu ceramicznego M2 (Ryc. 1b). Widmo to ma postać złożoną z anizotropowej linii o szerokości nachyleniowej około 88,50 mT i współczynnika g środka widma $g=2,0877$. Parametry te wskazują na dużą koncentrację jonów żelaza i miedzi w ceramice. Sygnały związane z rodnikami organicznymi są w tej próbce niewidoczne. Próbka M1 materiału organicznego spoczywającego na podłożu ceramicznym wykazuje oprócz obecności centrów paramagnetycz-

nych związanych z jonami żelaza i miedzi $DH=88,52$ mT $g=2,0877$ także sygnały pochodzące od rodników organicznych (Ryc. 1a). Parametry spektroskopowe tych rodnikowych linii są następujące : szerokość nachyleniowa $DH=0,56$ mT, $g=2,0028$.

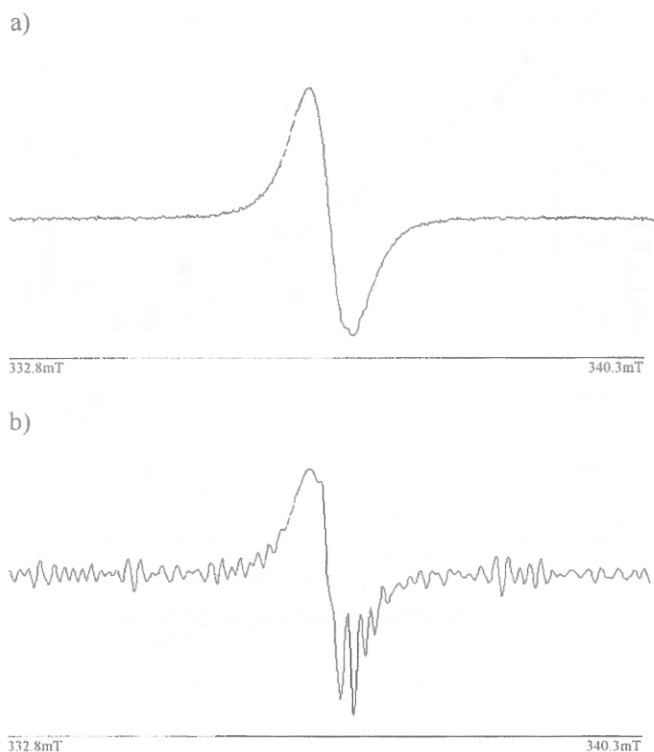
Próbki z serii D (D1 i D2) także wykazują podobne własności jak M1 i M2. Próbka D2 stanowiąca podłoże ceramiczne daje charakterystyczny sygnał o szerokości $DH=87$ mT i $g=2,089$ pochodzący od jonów żelaza i miedzi, natomiast w próbce D1 obecny jest jeszcze sygnał rodnikowy o wartościach $DH=0,51$ i $g=2,0030$. Parametry spektroskopowe sygnałów rodnikowych wskazują, że obróbka materiału organicznego zachodziła w temperaturze około 250°C (Hilman 1983, 1235). Na uwagę zasługuje fakt, że sygnały EPR podłoża ceramicznego pochodzące od paramagnetycznych centrów nieorganicznych nie uniemożliwiają obserwacji rodników organicznych, możliwe jest więc badanie materiałów mieszanych (organiczno-nieorganicznych) oraz bardzo cienkich warstw materiału organicznego, który może być pobrany jedynie w zanieczyszczonej podłożem nieorganicznym formie.

W celu dokładniejszego zbadania typów rodników obecnych w materiałach archeologicznych zbadano specjalnie spreparowane próbki dziegiu współczesnego DW1 i DW2 (Ryc. 2a) oraz całą serię próbek archeologicznych od AŁ2 do C (patrz powyższe zestawienie). Wykorzystano także unikatową procedurę komputerowego zwiększania rozdzielczości rejestrowanych widm spektroskopowych (Krzyminiewski 1994, 174). Dzięki tej metodzie możliwe jest stwierdzenie czy



Ryc. 1. Widma EPR : (a) próbki dziegiu M1, (b) podłoża ceramicznego M2

Abb. 1. EPR-Spektren für: (a) Teerprobe M1, (b) keramischen Boden M2



Ryc. 2. Widma EPR próbki dziegciu współczesnego DW2: (a) pomiar bezpośredni, (b) po matematycznej obróbce zwiększającej rozdzielczość

Abb. 2. EPR-Spektren einer Teerprobe von gegenwärtigem DW2: (a) direkte Messung, (b) nach einer mathematischen Verarbeitung, die die Trennschärfe erhöht

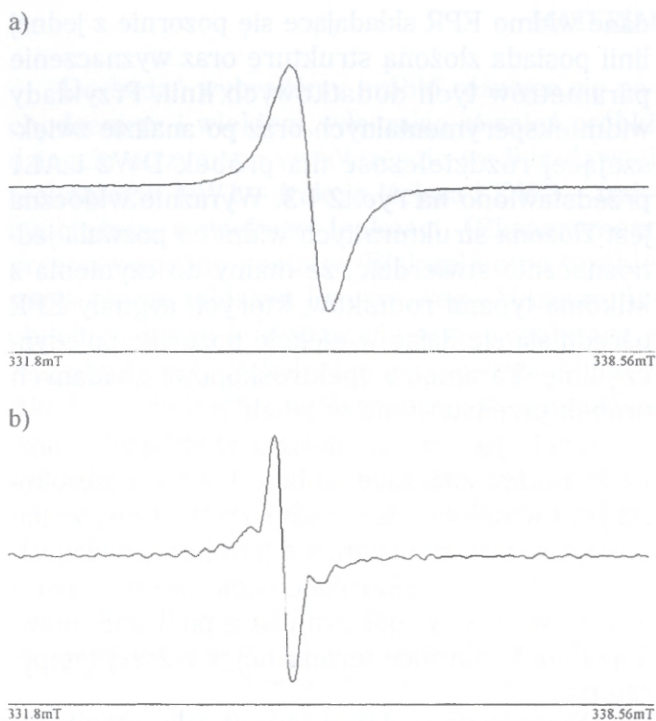
dane widmo EPR składające się pozornie z jednej linii posiada złożoną strukturę oraz wyznaczenie parametrów tych dodatkowych linii. Przykłady widm eksperymentalnych oraz po analizie zwiększającej rozdzielczość dla próbek DW2 i AŁ1 przedstawiono na ryc. 2 i 3. Wyraźnie widoczna jest złożona struktura tych widm co pozwala jednoznacznie stwierdzić, że mamy do czynienia z kilkoma typami rodników, których sygnały EPR uśredniają się dając w efekcie pozornie pojedynczą linię. Parametry spektroskopowe zbadanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

Analizując dane zamieszczone w tabeli 1 można zauważyć znaczące zmiany zarówno szerokości jak i współczynnika g . Zmiany te można wytłumaczyć różnicami w obróbce termicznej badanych próbek. Próbkę wykazującą większą szerokość i wyższą wartość współczynnika g podlegały prawdopodobnie obróbce termicznej w niższej temperaturze.

Obserwacja ta dobrze koreluje z wnioskami wpływającymi z pomiarów temperatury topnienia (rozkładu): próbki o wyższych temperaturach topnienia doznały działania wyższych temperatur w czasie otrzymywania lub stosowania, próbki które się nie topią poniżej 300°C są zwykle pro-

Tabela 1. Parametry sygnałów EPR i temperatury topnienia badanych próbek

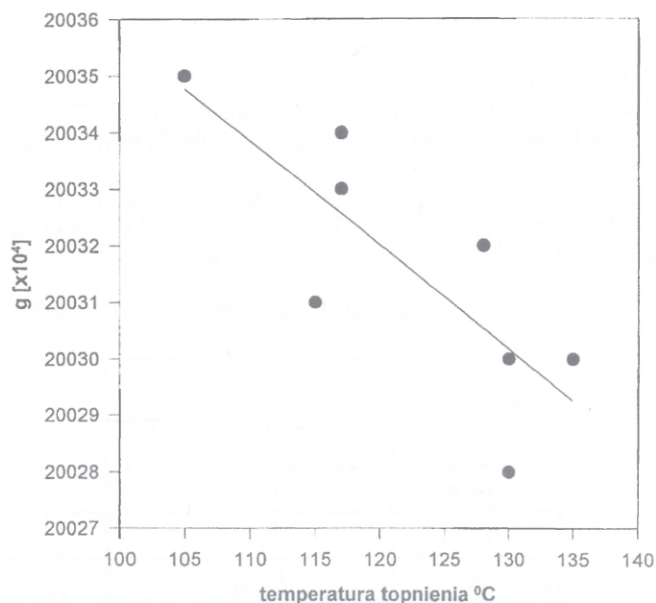
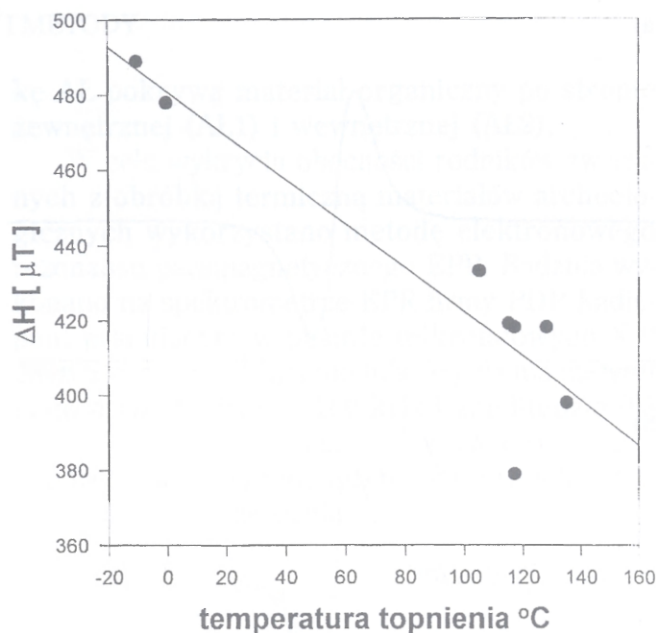
Nazwa próbki	Szerokość nachyleniowa (mT)	Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g	Temperatura topnienia °C
AŁ 2	0,408	2,0033	pow. 300
AŁ 1	0,418	2,0031	pow. 300
N	0,433	2,0035	100-110
B	0,398	2,0030	120-150
AG	0,379	2,0034	pow. 300
R	0,379	2,0034	110-125
F	0,419	2,0031	110-120
T	0,418	2,0031	120-135
G	0,418	2,0033	110-125
C	0,399	2,0031	pow. 300
D 1	0,51	2,0030	120-140
D 2	87,0	2,0890	-
M 1	0,56	2,0028	120-140
M 2	88,5	2,0877	-
DW 1	0,489	2,0029	(-10), lepka ciecz
DW 2	0,478	2,0031	(0), gęsta, lepka ciecz



Ryc. 3. Widma EPR próbki dziegiu AŁ1: (a) pomiar bezpośredni, (b) po matematycznej obróbce zwiększającej rozdzielczość
Abb. 3. EPR-Spektren der Teerprobe A 1: (a) direkte Messung, (b) nach einer mathematischen Verarbeitung, die die Trennschärfe erhöht

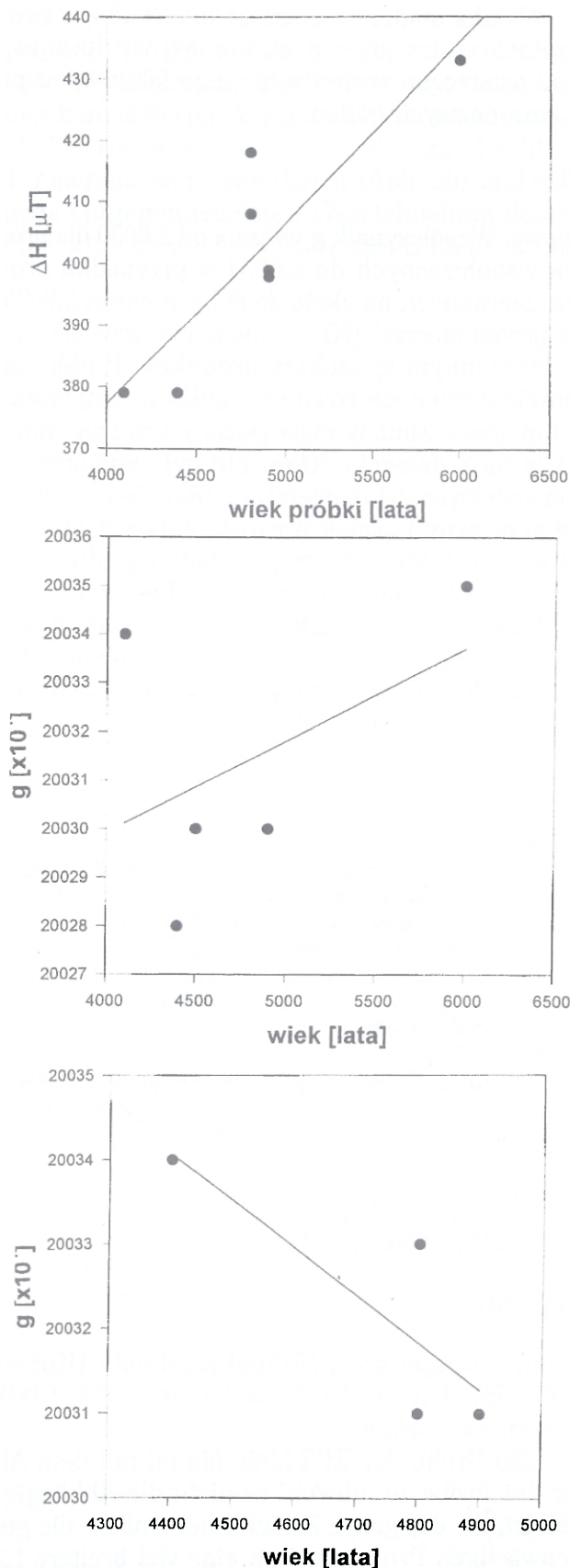
duktami silnie zwęglonymi. Mamy zatem wyraźną zależność szerokości linii DH i współczynnika g od temperatury topnienia próbki, która odzwierciedla jej historię termiczną (Ryc. 4). Możemy więc z pomiarów EPR wnioskować o sposobie termicznej obróbki: próbki wykazujące małe wartości DH i g były poddane działaniu wysokiej temperatury. Charakterystycznym i zrozumiałym zjawiskiem jest, że zarówno DH, jak i współczynnik g dążą ze wzrostem temperatury obróbki do pewnych wartości granicznych, związanych z grafityzacją próbki.

Równie interesująca i ważna jest korelacja parametrów spektralnych (DH i g) z wiekiem badanych próbek. Na obecnym etapie badań, wiek ten, jeśli dokładne dane nie były dostępne w literaturze, określony został na podstawie informacji literaturowych w pewnym przybliżeniu z zamiarem ilustracji zasady oznaczeń i sposobu korelacji wyników. Przedstawiane wykresy (Ryc. 5) nie mogą więc pełnić roli krzywych kalibracyjnych. Ilustrują one tendencje zmian, które można określić jako poszerzenie linii (wzrost DH) i wzrost wartości współczynnika g z wiekiem próbki. Zależność występuje wyraźnie dla DH, zwłaszcza w przypadku materiałów o zbliżonym pochodzeniu i funkcji, np. obserwujemy znaczne odstępstwa dla próbek



Ryc.4. Korelacje szerokości linii EPR (a) oraz współczynnika g (b) i temperatury topnienia próbek dziegiu
Abb. 4. Breitenkorrelationen der EPR-Linie (a) sowie des Koeffizienten g (b) und der Schmelztemperatur von Teerproben

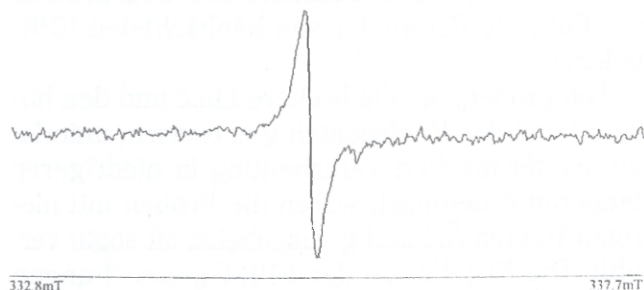
D1 i M1, które są pozostałością poprodukcyjną oraz dla próbek dziegiu współczesnego, ale także dla próbki N, różniącej się wiekiem, która jednocześnie reprezentuje prawdopodobnie przypadek użycia dziegiu w roli lepiszcza, jak ten, prezentowany w pracy Schwabedissen (Schwabedissen 1979, 167). Mniej czytelny i bardziej złożony jest przebieg zmian współczynnika g , który wzrasta z wiekiem dla próbek dziegiu topiących się w przedziale temperatur 100-150°C (Ryc. 5b), z włączeniem próbek współczesnych, maleje natomiast w przypadku materiałów silnie wygrzanych, zwęglonych i nietopliwych (Ryc. 5c).



Ryc.5. Zmiany szerokości linii EPR (a) oraz współczynnika g (b i c) z wiekiem próbek dziegciu (komentarz w tekście)
 Abb. 5. Breitenschwankungen der EPR-Linie (a) sowie des Koeffizienten g (b und c) mit dem Alter der Teerproben (Erläuterungen im Text)

Przyczyna takiego zachowania sygnałów EPR tkwi w zmianie właściwości dziegciu w wyniku procesów starzenia, których skutki są tym bardziej drastyczne im więcej reaktywnych substancji zawartych było w dziegciu, im niższa była jego temperatura otrzymywania i użytkowania. Z tego powodu obserwujemy powolną, liniową zmianę wartości współczynnika g w przypadku substancji zwęglonych, o niewielkiej reaktywności (Ryc. 5c). Z drugiej strony, wpływ różnic technologii wytwarzania dziegciu i sposobu jego użytkowania w różnych kulturach w rozpatrywanym przedziale czasu i przestrzeni powoduje do pewnego stopnia przypadkowy rozrzut wyników, zwłaszcza dla próbek niezwęglonych, o większej zmienności składu, bardziej i w różny sposób podatnych na procesy starzenia.

Jak widać na zamieszczonych rysunkach widm o zwiększonej rozdzielczości, widmo EPR badanych związków składa się z kilku centrów rodnikowych. Jedno z nich, którego linia widoczna jest z prawej strony najsilniejszej linii w widmie (Ryc. 3b), posiada parametry spektroskopowe ($g=2,0025$) zbliżone do sygnałów fullerenów. Fullereny, których cząsteczki mają kształt piłki nożnej i złożone są wyłącznie z atomów węgla, powstają w bardzo specyficznych warunkach (wysoka temperatura, atmosfera beztlenowa). Ich występowanie w badanych materiałach jest świadectwem zaistnienia takich (lub zbliżonych) warunków, pozwala zatem wnioskować o historii termicznej materiału. Zbadaliśmy więc fulleryt, materiał zawierający fullereny (około 90% C_{60} i 10% C_{70}). Uzyskane sygnały EPR miały postać pojedynczej linii o szerokości nachyleniowej 0,13 mT i współczynnika rozszczepienia spektroskopowego $g=2,0024$ (Ryc. 6). Biorąc pod uwagę parametry sygnałów EPR możliwe jest wzajemne nakładanie się sygnału fullerytowego i typowych sygnałów rodników węgla indukowanych w procesie pirolizy, jednak z powodu obecności paramagnetycznych centrów nieorganicznych w bada-



Ryc. 6. Widmo EPR fullerytu
 Abb. 6. EPR-Spektrum von Fullerit

nych próbkach dziegciu wydzielenie sygnału fullerytowego na tym etapie badań jest bardzo utrudnione.

Wynika stąd, że obecność fullerenów w preparatach archeologicznych nie jest wykluczona, choć ostateczne stwierdzenie tego faktu wymaga jeszcze dalszych badań.

WNIOSKI

Historia termiczna próbek dziegciu ma wpływ na parametry spektralne obserwowanych widm EPR:

Próbki wykazujące większą szerokość linii i wyższą wartość współczynnika g podlegały obróbce termicznej w niższej temperaturze, tym samym próbki o niskich wartościach DH i g były wygrzewane, często są wręcz zwęglone. Wyniki badań EPR są zbieżne z wnioskami wynikającymi z zastosowania innych metod (pomiar temperatury topnienia, spektroskopia IR Koško, Langer 1986, 587; Langer 1989, 13; Langer 1997, 193).

Szerokość linii EPR rośnie z wiekiem próbki, choć nie jest to zależność obejmująca cały przedział czasowy – próbki współczesne mają znacznie większą szerokość linii. Próbki o zbliżonym charakterze (archeologiczne) wykazują zależność

liniową. Współczynnik g wzrasta od 2,0030 dla próbek współczesnych do 2,0034 w przypadku próbek datowanych na około 2500 bc, a nawet 2,0035 dla próbki starszej (N), co może być spowodowane odmiennym sposobem produkcji. Próbka ta charakteryzuje się również najniższą temperaturą topnienia. Zmiany mają złożony przebieg: inny dla próbek dziegciu, które nie były poddawane działaniu wysokiej temperatury (Ryc. 5b), a zupełnie przeciwny (spadek wartości współczynnika g z wiekiem materiału) w przypadku próbek nie topiących się, silnie zwęglonych (Ryc. 5c).

Obserwowany przebieg zależności wskazuje, że szerokość linii rezonansowej jest czułym parametrem diagnostycznym zarówno w ocenie historii termicznej próbki, jak i jej wieku.

LITERATURA

Hillman G.C., Robins G.V., Oduwole D., Sales K.D., McNeil D.A.C.,

1983 *Determination of thermal histories of archaeological cereal grains with electron spin resonance spectroscopy*, Science, 222, 1235-1236.

Koško A., Langer J.J.,

1986 *Z badań nad wytwarzaniem i użytkowaniem dziegciu w neolicie*, Kwartalnik Historii Kultury Materialnej, nr 4/86, 587-600.

Krzyminiewski R.,

1994 *Computer enhancement of complex spectroscopic spectra resolution*, Mol. Phys. Reports 6, 174.

Langer J.J.,

1989 *Fizykochemiczne metody analizy pozostałości pradziejowego dziegiarstwa*, Archeologia Polski 34, 13-27.

1997 *Identification of the Neolithic Wood Tar. Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch, Biskupin*, ed. W. Brzeziński and W. Piotrowski, State Archaeological Museum, Warszawa 1997, 193-196.

Schwabedissen H.,

1979 *Die „Rosenhof-Gruppe“ ein neuer Fundkomplex des Frühneolithikums in Schleswig-Holstein*, Archäologisches Korrespondenzblatt 9, 167-172.

DIE TERMISCHE GESCHICHTE UND DAS ALTER DER URGESCHICHTLICHEN ÜBERRESTE VON TEER NACH DEN EPR-UNTERSUCHUNGEN

ZUSAMMENFASSUNG

Die termische Geschichte der Teerproben beeinflusst die Parameter von beobachteten EPR-Spektren.

Die Proben, die die breitere Linie und den höheren Wert des Koeffizienten g aufweisen, unterliegen der termischen Verarbeitung in niedrigerer Temperatur, demnach waren die Proben mit niedrigen Werten ΔH und g ausgeheizt, oft sogar verkohlt. Die Ergebnisse der EPR-Untersuchungen stimmen mit den Folgerungen überein, die bei Anwendung anderer Methoden (Messung der

Schmelztemperatur, IR-Spektroskopie [Koško 1986, 587, Langer 1989, 13, Langer 1997, 193]) gewonnen wurden.

Die Breite der EPR-Linie nimmt mit dem Alter der Probe zu, obwohl es nicht die Abhängigkeit ist, die das ganze Zeitintervall umfaßt die gegenwärtigen Proben weisen eine viel breitere Linie auf. Der Koeffizient g nimmt von 2.0030 bei den gegenwärtigen Proben zu bis auf 2.0034 bei den um 2500 BC datierten Proben und sogar 2.0035 bei einer älteren Probe (N), was aus einer

anderen Herstellungstechnik folgen kann. Diese Probe kennzeichnet sich auch durch die niedrigste Schmelztemperatur. Die Änderungen weisen einen komplizierten Verlauf auf: einen anderen für die Teerproben, die der Einwirkung der hohen Temperatur nicht unterlagen (Abb. 5b) und einen ganz entgegengesetzten (Wertabnahme des Koeffizienten g mit dem Alter des Stoffes) bei den

nicht schmelzenden, stark verkohlten Proben (Abb. 5c).

Der beobachtete Verlauf von Abhängigkeiten verweist, daß die Breite der Resonanzlinie ein empfindlicher Diagnoseparameter ist, sowohl für die Einschätzung der termischen Geschichte der Probe als auch ihres Alters.

Übersetzt von Janusz Murczkiewicz

Adresy autorów:

Ryszard Krzyminiewski
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Fizyki
ul. Umultowska 85, Poznań

prof. dr hab. Jerzy J. Langer
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, Poznań
Laboratorium Półprzewodników Organicznych
ul. Marciniaka 2, Śrem

prof. dr hab. Aleksander Koško
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Historyczny
ul. Św. Marcin 78, Poznań

