

MORFOLOŠKA I KEMIJSKA ISPITIVANJA ARHEOLOŠKOG TEKSTILA – FRAGMENT UŽETA IZ ŠPILJE BEZDANJAČE (LIKA)

MORPHOLOGICAL AND CHEMICAL EXAMINATION OF THE ARCHAEOLOGICAL TEXTILE – ROPE FRAGMENT FROM BEZDANJAČA CAVE (LIKA)

Rajna MALINAR; Sandra FLINČEC GRGAC; Drago KATOVIĆ & Danijela JEMO

Sažetak: U špilji Bezdanjači na području Like 1969. godine pronađen je fragment užeta iz kasnog brončanog doba. Na uzorku je provedena fizikalno-kemijska karakterizacija FTIR-ATR spektroskopijom. Manji dio uzorka ispiran je vodom kako bi se uklonio prisutni kalcijev karbonat te su spektri uspoređeni s današnjim biljnim vlaknima. Napravljena je i morfološka karakterizacija površine na visokorezolucijskom skenirajućem elektronskom mikroskopu (FE-SEM) uz kemijsku analizu primjenom energijsko disperzivnog spektrometra (EDS). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da ispitivani fragment užeta pripada celuloznom materijalu.

Abstract: The rope fragment from the late Bronze Age was found in 1969 in the cave Bezdanjača in the area of Lika, Croatia. Physical-chemical characterization by FTIR-ATR spectroscopy was performed on the sample. A smaller part of the sample was washed with water to remove the present calcium carbonate and the spectra were compared with the modern day plant fibers. The morphological characterization of the surface on Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) was also performed, along with Energy Dispersive Spectrometer (EDS) chemical analysis. Based on the results obtained it can be concluded that the rope fragment from the late Bronze Age is cellulose material.

Ključne riječi: arheološki tekstil, FTIR, SEM, EDS

Keywords: archaeological textile, FTIR, SEM, EDS

1. Uvod

Fragment užeta pronađen je 1969. godine u špilji Bezdanjači u Lici, pored mjesta Vrhovine. Ovaj bronačodobni lokalitet jedno je od najvećih arheoloških nalazišta u Lici, s brojnim površinskim nalazima skeleta, keramike i bronce. Osim fragmenta užeta, od organskih nalaza pronađeni su i komadi obrađenog drva (dijelovi koplja, žlice), komad isprepletenih drvenih treščica (pretpostavljeno dio košare) te ostaci paprati. Dva zadnje navedena nalaza su zajedno sa fragmentom užeta pronađena 100-njak metara od ulaza u špilju, sporedno od glavnog kanala. S obzirom na skriveni i vertikalni ulaz u špilju i relativnu netaknutost ostalih nalaza, može se zaključiti da uzorak nije naknadno unesen [1-3].

Radiokarbonska analiza na pet uzoraka drva smjestila je nalaze u razdoblje od oko 1350. do 1100. godine prije Krista, što je potvrdilo arheološku dataciju najstarije faze kulture polja sa žarama kasnog brončanog doba [4].

Fragment je pronađen ispod tankog sloja rahle crvenice. Radi očuvanosti uzorka navedeni su poznati podaci o uvjetima na mjestu nalaza. Mikroklimatska mjerenja provedena su 1965., 1969. i 1975. godine te je na nekoliko lokacija bilježena temperatura, relativna vlaga i strujanje zraka. Zabilježene temperature zraka na lokaciji nalaza bile su od 3,1 do 5,8 °C, relativna vlaga zraka od 70 do 99% te je primijećeno lagano strujanje zraka. Treba napomenuti da je temperatura zraka u špilji neovisna o temperaturnim promjenama na površini. Špilja je bila vlažnija u razdoblju iz kojeg su navedeni nalazi, a počela se sušiti kasnije kada je omogućeno strujanje zraka otvaranjem prijašnjih poplavljenih donjih otvora [5].

S obzirom na relativno dobro stanje uzorka i na poznate podatke o uvjetima u kojima se očuvao, u radu se nastojalo ispitati njegovu površinsku i kemijsku strukturu. Svako novo saznanje o promjenama koje se događaju u organskom materijalu nakon tako dugog vremenskog razdoblja i u ovakvim uvjetima pruža uvid u proces propadanja te stvara podlogu za daljnja istraživanja arheološkog tekstila.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Uzorkovanje i tretiranje uzorka

Ispitivani fragment užeta (sl. 1) čuvan je u Arheološkom muzeju u Zagrebu. Uzorak izgleda kao uzao ili njegov dio, načinjen od biljnih vlakana, vrlo krhak i trusan te je u radu rukovano s njim uz maksimalni oprez. S obzirom da se radi o rijetkom arheološkom nalazu, odabrane su metode ispitivanja koje zahtijevaju vrlo malu količinu uzorka. Pri uzorkovanju korišteni su već odvojeni dijelovi. Jedan od takvih dijelova uzorka višestruko je tretiran destiliranom vodom, kako bi se uzorak očistio od tragova zemlje te dobili rezultati bez potencijalnih primjesa [6, 7].



Slika 1: Ispitivani fragment užeta [8]

2.2 Analiza uzoraka primjenom FE-SEM-a i EDS-a

U radu je korišten visokorezolucijski skenirajući elektronski mikroskop (FE-SEM), MIRA/LMU, Tescan. Za morfološku karakterizaciju snimljene su slike površine uzorka prije i nakon tretiranja, uz energiju od 10 kV, s SE i InBeam detektorima. Uzorci su prethodno obloženi tankim slojem kroma u neparivaču Q150T ES, Quorum. S obzirom na krhkost i malu količinu uzorka, nije bilo moguće napraviti snimke poprečnog presjeka.

Provedena je i kemijska analiza elemenata energijski disperzivnom rendgenskom spektrometrijom u točkama uzorka uz primjenu EDX detektora, Quantax, Bruker AXS Microanalysis. Ispitivanje je provedeno na netretiranom uzorku i uzorku tretiranom destiliranom vodom. Podaci su normalizirani te je dobiven postotni udio kemijskih elemenata u uzorku.

2.3 Analiza uzoraka primjenom spektrometra s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra

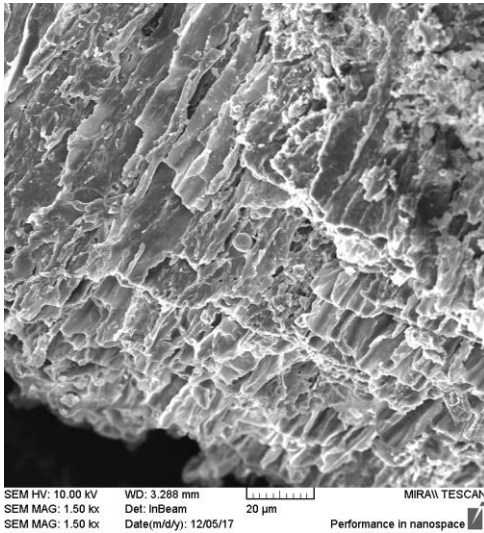
Uzorak užeta je analiziran na spektroskopu s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR), Perkin Elmer, software Spectrum 100. Za oba uzorka snimljena su četiri skena pri rezoluciji od 4 cm^{-1} između 4000 cm^{-1} i 380 cm^{-1} . Spektri su uspoređeni sa spektralnim krivuljama vlakana lanena i kudjelje.

3. Rezultati i rasprava

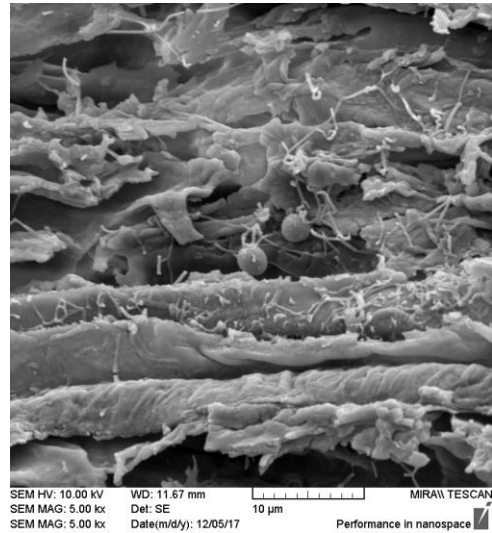
3.1 Mikroskopska analiza primjenom FE-SEM-a i EDS-a

Na slikama 2 i 3 prikazana je morfologija površine ispitivanog uzorka. Površinski sloj vlakna je propao te je vidljiva porozna unutrašnjost. Kada unutar poroznog artefakta topive soli kristaliziraju kako voda isparava, dolazi do velikog povećanja volumena i tlaka što dovodi do narušavanja strukture materijala [9].

Na uzorku su vidljiva i strana tijela, sferičnih i granastih oblika, vjerojatno se radi o peludi i mikroorganizmima (slika 4). Bez njihove identifikacije ne može se utvrditi da li su izneseni iz špilje zajedno s uzorkom ili su rezultat naknadne kontaminacije.

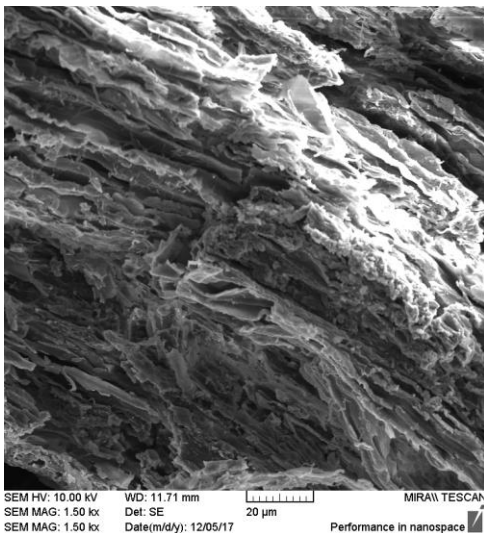


a

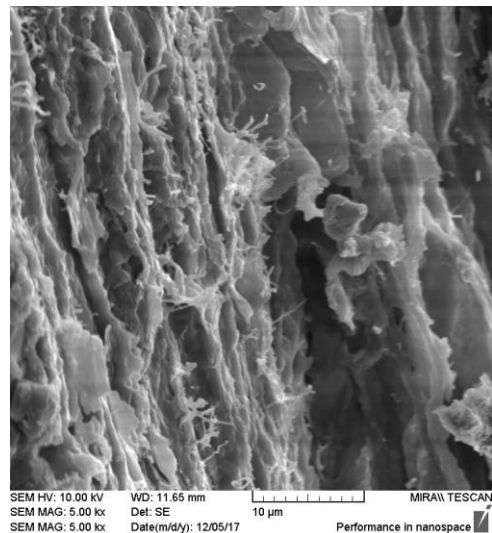


b

Slika 2: Površina netretiranog uzorka pri različitim povećanjima: a) 1500x, b) 5000x

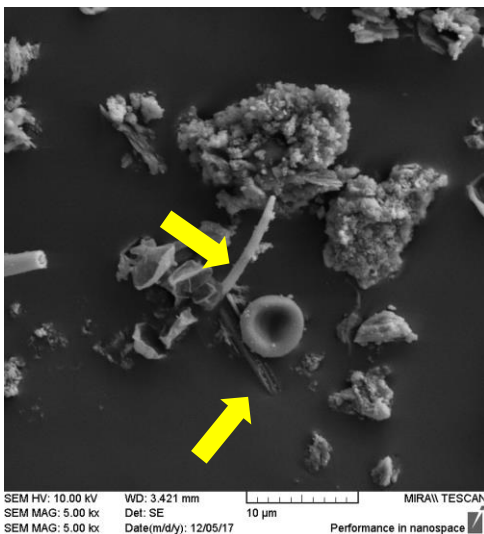


a

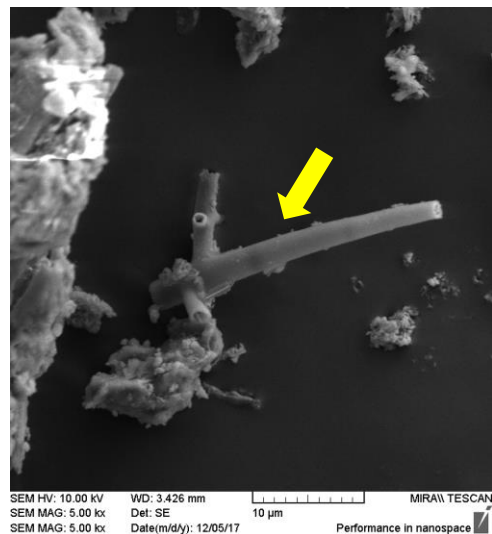


b

Slika 3: Površina tretiranog uzorka pri različitim povećanjima: a) 1500x, b) 5000x



a



b

Slika 4: Strana tijela prisutna na netretirani uzorku

U tablici 1 prikazani su rezultati analize elemenata na EDS-u. Najveći udio u uzroku zauzimaju ugljik i kisik, što je za očekivati kod celuloznog vlakna. Sumpor, fosfor, natrij, aluminij i silicij su elementi koji se normalno pronalaze u zemlji, te kako je uzorak pronađen pod slojem crvenice njihovo prisustvo u uzorku odgovara očekivanjima. S obzirom da se radi o crvenici, bilo je za očekivati da će uzorak sadržavati i željezo no taj element nije registriran u ispitivanju, možebitno radi premalog udjela ili prekrivanja vrhova s drugim elementima. Također, kako je artefakt pronađen zajedno sa ostacima drvenih treščica ovi elementi mogu upućivati na određenu kontaminaciju ostacima drveta s kojima je uzao bio u kontaktu, a za koje je karakteristično da sadržavaju Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} i HCO_3^- ione. HCO_3^- se još javlja kod otapanja i ispiranja ugljikovog dioksida iz atmosfere te kod raspadanja organskih spojeva [9].

Zanimljiv je relativno visok udio kalcija. Kalcijev karbonat je osnovna građa vapnenačkih stijena. Njegovim dugotrajnim otapanjem te ponovnim prevođenjem u netopiv oblik nastaju špilje i tvorevine u njima. Nema naznaka da je ispitivani uzorak ikad bio u potopljenom dijelu špilje, te je kalcij u njega dospio vjerojatno preko nakapale vode ili vlage u zraku. Organski materijal, najčešće drveni, u mokrim alkalnim uvjetima može biti gotovo fosiliziran kalcijevim karbonatom. Prisutnost soli i drugih ostataka može pomoći u očuvanju organskih materijala budući da je rast mikroorganizama inhibiran visokim koncentracijama soli [9].

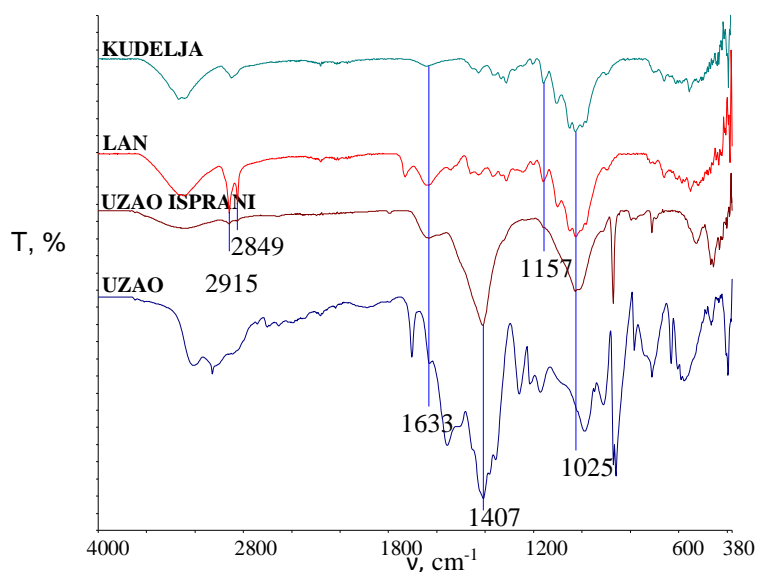
Tablica 1: Postotni udio elemenata u ispitivanim uzorcima

Element	Netretirani uzorak [%]	Tretirani uzorak [%]
Ugljik	68,94	66,31
Kisik	26,14	27,14
Kalcij	3,82	5,62
Sumpor	0,43	0,42
Fosfor	0,26	0,12
Natrij	0,20	0,19
Aluminij	0,12	0,09
Silicij	0,09	0,10

Razlikom postotnog udjela elemenata u tretiranom i netretiranom uzorku može se primijetiti da je ispiranje destiliranom vodom uklonilo više ugljika nego kalcija (tab. 1), što znači da se organski dio uzorka više trošio prilikom ispiranja od mineralnog. Za bolji rezultat bilo bi potrebno pristupiti dugotrajnijem i manje intenzivnom čišćenju.

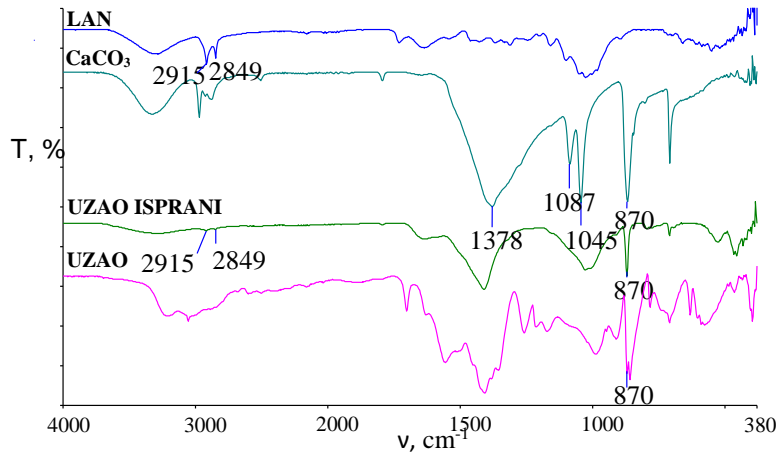
3.2 Rezultati FTIR analize

Slika 5 prikazuje spektralne vrpce snimljene na FTIR-u na uzorcima arheološkog uzorka, ispranog arheološkog uzorka i stabličnih vlakana (lan i kudjelja). Pretpostavka da se radi o celuloznom materijalu stabličnog podrijetla bazirana je na promatranju ispranog arheološkog uzorka.



Slika 5: FTIR spektri za ispitivane uzorke i odabrana stablična vlakna

Pojava pikova u području 2849 i 2915 cm^{-1} na arheološkom uzorku (uzao isprani) upućuje na prisutnost asimetričnog i simetričnog istežanja unutar C-H veza te su oštri transmisijski pikovi u tom području također vidljivo uz potpunu podudarnost na spektralnoj vrpici lanenog uzorka. Pojava pikova u području oko 1630 cm^{-1} na arheološkom uzorku (uzao isprani) također upućuje na prisutnost lignina te je primijećena podudarnost sa vidljivim pikovima na spektralnim vrpicama kudjeljnog i lanenog uzorka [10].



Slika 6: FTIR spektri za ispitivane uzorke, kalcijev karbonat i lan

Za provjeru utjecaja kalcijevog karbonata na ispitivanje snimljen je i uzorak čistog CaCO_3 te je uspoređen s arheološkim uzorkom i uzorkom lana na slici 6. Vidljivo je da CaCO_3 ima pikove u širem području 3000-2900 cm^{-1} no pikovi 2849 i 2915 cm^{-1} karakteristični za uzorak lana preklapaju se s pikovima arheološkog uzorka nakon tretiranja s vodom. Također su vidljivi pikovi u širokom području 1600-800 cm^{-1} na uzorku kalcijevog karbonata koji u većoj mjeri prekrivaju pikove arheološkog uzorka karakteristične za celulozu. Kao što je primijećeno kod EDS analize, uzorak nakon ispiranja gubi dio organskih elemenata, te su kod neispranog uzorka u većoj mjeri vidljivi pikovi karakteristični za celulozu nego kod ispranog djela uzorka.

4. Zaključak

Na arheološkom uzorku starosti preko 3000 godina napravljena je morfološka karakterizacija površine na više mjesta ispitivanih uzoraka primjenom različitih povećanja, analiza elemenata i fizikalno-kemijska karakterizacija. Budući da je sva materija podložna propadanju otkriće ovakvog arheološkog artefakta starosti preko 3000 godina znači da se iz nekog razloga očekivano propadanje do potpune dezintegracije organskog materijala koji se lako raspada, osobito kada je zakopan u tlu, nije dogodilo. To je zbog toga što su neki čimbenici propadanja, poput svjetlosti ili mikroorganizama bili odsutni i/ili zato što su pozitivni uvjeti očuvanja kao što je niska temperatura okoline, prevladali. Ipak, izražena porozna unutrašnjost, puknuća i gubitak materijala vidljiv na SEM mikrofotografijama upućuju na određeni stupanj degradacije vlakana.

Fizikalno-kemijskom karakterizacijom primjenom FTIR-ATR-a vidljivo je da arheološki uzorak pripada grupaciji celuloznih materijala. Nakon tretiranja arheološkog uzorka vodom došlo je do pojave pikova u području 2849 i 2915 cm^{-1} koji pripadaju istežanju unutar CH skupine. Kao što je primijećeno kod EDS analize, uzorak nakon ispiranja gubi dio organskih elemenata, te su kod neispranog uzorka u većoj mjeri vidljivi pikovi karakteristični za celulozu nego kod ispranog uzorka. Dobiveni rezultati predstavljaju prvu fazu ispitivanja i vrijedan su doprinos donošenju daljnjih odluka za odabir optimalnih metoda obrade i analize u svrhu očuvanja i prezentacije fragmenta užeta kao djela bogatog fundusa arheološkog nalazišta iz špilje Bezdanjači u Lici.

Literatura

- [1] Drechsler-Bižić, R: Nekropola brončanog doba u pećini Bezdanjači kod Vrhovina, Vjesnik AMZ 3 (1979/80), XII-XIII, 27-78, ISSN 0350-7165
- [2] Malez, M: Pećina Bezdanjača kod Vrhovina i njezina kvartarna fauna, Vjesnik AMZ 3 (1979/80), sv. XII-XIII, 1-26, ISSN 0350-7165
- [3] Malinar, M: Brončanodobni lokalitet špilja Bezdanjača – novi materijali i interpretacija, *Opvscv/la archaeologica*, **22** (1998), 141-162, ISSN 0473-0992
- [4] Slipečević, A.; Srdoč, D: Određivanje starosti uzoraka drveta i sige iz špilje Bezdanjače, Vjesnik AMZ 3 (1979/80), sv. XII-XIII, 79-85, ISSN 0350-7165

- [5] Malinar, H: Bezdanjača (Horvatova špilja) – Vrijedan brončanodobni arheološki lokalitet u Lici, *Speleolog*, **60** (2012), 89-119, ISSN 0490-4109
- [6] Jemo. D.; Soljačić, I.; Pušić, T: Čišćenje povijesnog tekstila, *Tekstil*, **59** (2010) 1-2, 30-41, ISSN 0492-5882
- [7] Marsh-Letts, G.S.: Washing Archaeological Textiles: Comparative Studies from Two Egyptian Collections, AICCM Textile Symposium, Melbourne, 2004
- [8] Izvor slike: Arheološki muzej u Zagrebu
- [9] Cronyn, J. M.: The Elements of Archaeological Conservation, Taylor & Francis e-Library, 2004
- [10] Rudy Huis i sur.: Natural Hypolignification Is Associated with Extensive Oligolignol Accumulation in Flax Stems, *Plant physiology*, **158** (2012), str. 1893–1915, ISSN 15322548

Zahvala

Zahvaljujemo Arheološkom muzeju u Zagrebu na ustupanju uzorka za ispitivanje.

Autori:

Doc.dr.sc. Sandra FLINČEC GRGAC
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb
Tel: +38514877358 E-mail: sflincec@ttf.hr

Rajna MALINAR, dipl.inž.
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb
E-mail: m.rajna@gmail.com

Dr.sc. Danijela JEMO
Sveučilište u Dubrovniku Odjel za umjetnost i restauraciju
Branitelja Dubrovnika 41, 20000 Dubrovnik
Tel: 020 446 032 E-mail: danijela.jemo@unidu.hr

Prof. emeritus dr. sc. Drago KATOVIĆ
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb
Tel: +38514877352 E-mail: drago.katovic@ttf.hr