

**BADANIA ARCHEOMETRYCZNE SUBSTANCJI
ORGANICZNEJ Z KRZEMIENNYCH GROCIKÓW
Z CMENTARZYSKA LUDNOŚCI
KULTURY MOGIŁOWEJ W GÓRZYCY NAD ODRĄ**

ARCHAEOLOGICAL ANALYSIS OF AN ORGANIC SUBSTANCE
FROM FLINT ARROWHEADS FROM THE TUMULUS CULTURE
CEMETERY IN GÓRZYCA UPON THE Odra RIVER

Sławomir Pietrzak, Jerzy J. Langer

Pracownia Fizykochemii Materiałów i Nanotechnologii
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Grunwaldzka 10, 63-100 Śrem, Poland
archeolab@tlen.pl; langer@amu.edu.pl

ABSTRACT. The aim of this paper is to verify a hypothesis of the organic origin of adhesives that were preserved on the surface of two flint arrowheads discovered in grave 26 on the cemetery of the Tumulus Culture at Górzycy upon the Odra River. The main purpose of the archaeometric analysis was to identify archaeological specimens (including their differentiation from geogenic bituminous substances and food remains), as well as to recognise tar producing technologies of the Tumulus Culture communities. Preliminary archaeometric analysis showed that both specimens displayed features of organic anthropogenic materials, produced in the process of dry distillation of method with an additional vessel to collect the product. The hypothesis, was further verified in the course of microscopic analyses, which did not register any traces of raw material, e.g. birch bark. This, has suggested the use of an advanced production technology.

Podczas ratowniczych badań wykopaliskowych przeprowadzonych na stan. 20 (AZP 50-06/17) w Górzycy (pow. ślubicki, woj. lubuskie) pozyskano liczny zbiór artefaktów krzemienych, w tym grociki krzemienne. Na dwóch z nich, pochodzących z grobu 26¹, zachowały się wyraźne ślady substancji smolistej o czarnym zabarwieniu (ryc. 1, 2). Ślady materiału smolistej na powierzchniach omawianych

¹ Pozostałości nieznanego rodzaju substancji o czarnym zabarwieniu zarejestrowano na wszystkich 9 groci-
kach odkrytych w grobie 26, lecz tylko analiza dwóch z nich, omawianych w niniejszym tekście, po-
zwoliła na otrzymanie pozytywnych wyników badań.

zabytków można wstępnie interpretować jako pozostałości lepiszcza, którego funkcją było umocowanie ostrzy krzemiennych w oprawie np. z drewna lub poroża.

Objęte badaniami grociki krzemienne wiązać należy z aktywnością grup ludzkich identyfikowanych z kulturą mogiłową.

ŹRÓDŁA

Badania makroskopowe pozostałości substancji smolistych wskazują, że wyodrębniony materiał, o sygnaturach **Sr 818** i **Sr 819**², w postaci nielicznych koncentracji przylega do stosunkowo niewielkich powierzchni krzemiennych (ryc. 1, 2). Omawiane substancje smoliste zostały wstępnie zinterpretowane jako pochodne smół drzewnych oraz objęte wstępnymi, archeometrycznymi pracami badawczymi, które pozwoliły ustalić, iż oba preparaty archeologiczne wykazują cechy antropogenicznych materiałów o charakterze organicznym.

METODY ANALIZY

Głównym celem wykonanych badań archeometrycznych była próba identyfikacji preparatów archeologicznych (w tym odróżnienie od geogennych substancji bitumicznych oraz resztek pożywienia), a także rozpoznanie zastosowanych technologii otrzymywania substancji smolistych w okresie egzystowania ludności kultury mogiłowej.

Omawiane preparaty archeologiczne zostały objęte wstępnymi badaniami fizykochemicznymi według standardów wypracowanych przez laboratorium archeometryczne Wydziału Chemii UAM z siedzibą w Śremie³. Jako jedną z głównych metod identyfikacji zastosowano spektrofotometrię w podczerwieni (FTIR). Natomiast pomiar widma w podczerwieni (tabletki KBr) wykonano przy użyciu spektrometru FTIR Bruker IFS 66v/s. Badania archeometryczne objęły również analizę chromatograficzną (TLC, SiO₂, Merck, heksan-czterochlorek węgla 5:1, 3:1, cykloheksan-chloroform 10:1, chloroform-metanol 10:1, 5:1 i 3:1), pomiary temperatury topnienia (mikroskop polaryzacyjny sprzężony z aparatem Boëtiusa Wagma, model PHMK 05, ze stolikiem grzewczym – w przedziale temperatur od 0°C do 300°C), obserwacje mikroskopowe w świetle widzialnym (polaryzacyjny mikroskop optyczny PZO)⁴. Powyższe techniki badawcze zostały uzupełnione o pomiar widm elektro-

² Objęte archeometrycznymi pracami badawczymi preparaty noszą sygnatury **Sr 818** i **Sr 819** według rejestru laboratorium archeometrycznego Pracowni Fizykochemii Materiałów i Nanotechnologii Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza z siedzibą w Śremie.

³ Langer, Pietrzak 2000, 411–414; 2004, 100–117; Pietrzak 2006, 176–189; 2010.

⁴ Kośko, Langer 1986; Langer 1989; Pollard, Heron 1996; Langer, Kośko 1999; Langer, Pietrzak, Golczak 2007.

nowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) z użyciem spektrometru PDP Radiopan⁵.

Badania archeometryczne miały charakter porównawczy, przeprowadzono je przy użyciu współczesnego dziegiu brzożowego oraz sosnowego, które otrzymano w naszym laboratorium.

CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGICZNA I FUNKCJONALNA

Omawiane substancje smoliste występują na grocikach krzemiennych w postaci cienkich warstw o rozdrobnionej koncentracji i grubości poniżej 1 mm (ryc. 1, 2). Badania optyczne wykazały obecność nierównej powierzchni z pewną ilością skupień substancji smolistych (ryc. 1, 2). W obserwacjach mikroskopowych nie odnotowano pozostałości surowca, co może przemawiać za zaawansowaną metodą wytwarzania, najprawdopodobniej z zastosowaniem odrębnego naczynia do obioru produktu w procesie suchej destylacji drewna i kory⁶.

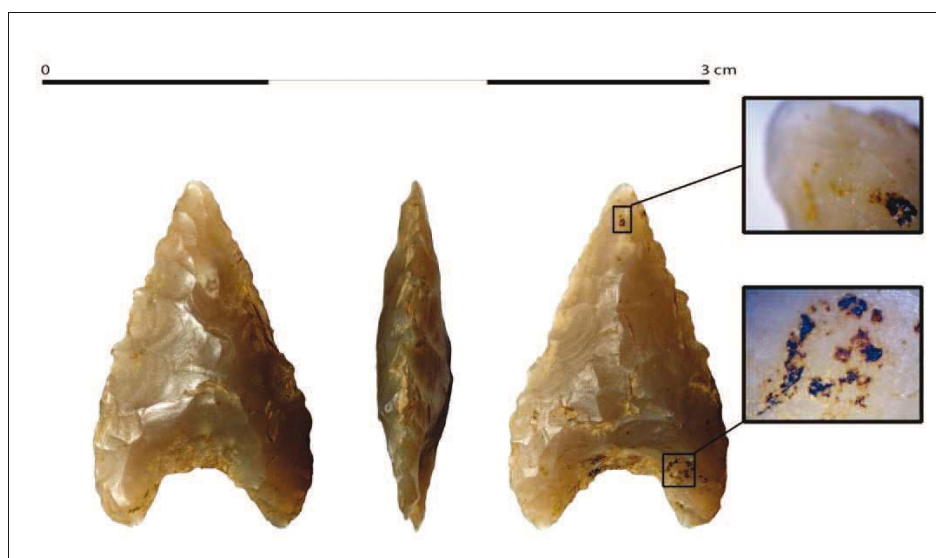
Struktury mikroporowate obecne w badanym materiale są wynikiem intensywnego procesu wytwarzania gazów i par lotnych substancji pod wpływem stosunkowo wysokiej temperatury, podczas produkcji lub wtórnego przetwarzania substancji smolistych.

Ze względu na znikomą ilość materiału nadającego się do badań laboratoryjnych zrezygnowano z analizy archeometrycznej preparatu oznaczonego sygnaturą **Sr 818**.

Natomiast organiczne pochodzenie drugiego analizowanego preparatu (**Sr 819**) zostało potwierdzone w trakcie pomiaru temperatury topnienia. Omawiana próbka mięknie w przedziale 132–143°C oraz topi się w zakresie temperatur 145–164°C. Rezultaty testu rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych potwierdzają poczynione wyżej obserwacje o organicznej naturze badanego materiału. Odnotowano częściową rozpuszczalność w chloroformie (CHCl₃), tetrahydrofuranie (C₄H₈O) oraz chlorku metylenu (CH₂Cl₂). Nie odnotowano natomiast rozpuszczalności w wodnych roztworach wodorotlenku sodu (NaOH) oraz kwasu solnego (HCl). Wodny roztwór kwasu solnego (HCl) dodany do badanego preparatu archeologicznego wymywa małą ilość związków żelaza (Fe), czego dowiodła słaba, lecz pozytywna reakcja z rodankiem amonu (NH₄SCN). Zaobserwowane zmiany barwy mieszaniny, na kolor lekko czerwony, są wynikiem przypadkowego zanieczyszczenia substancji organicznej materiałem z podłoża (gruntu) np. w procesie podepozycyjnym.

⁵ Krzyminiewski, Langer, Koško 1998.

⁶ Pietrzak 2010, 40, ryc. 17.

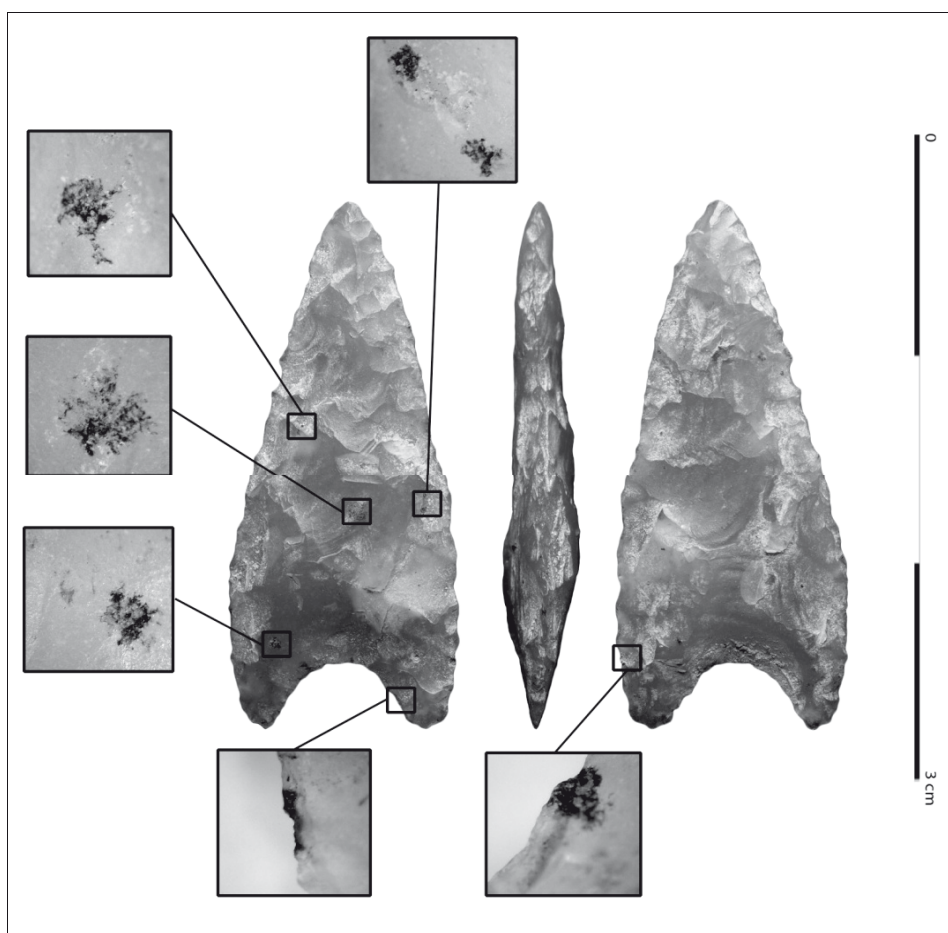


Ryc. 1. Grocik krzemienny ze śladami czarnej substancji smolistej (Górzycza, pow. słubicki, woj. lubuskie, grób 26, grocik nr 1 – **Sr 818**). Powiększenie x 34. Fot. R. Szemelak

Fig. 1. Flint arrowhead with traces of black tarry substance (Górzycza, Słubice District, Lubuskie Province, grave 26, arrowhead no. 1 – **Sr 818**). Magnification x 34. Photo R. Szemelak

W badaniach z użyciem chromatografii cienkowarstwowej (TLC) badaną substancję organiczną przeprowadzono w postaci roztworu chloroformowego i poddano rozdzielaniu na żelu krzemionkowym (Merck, 0,25 mm) porównując otrzymane wyniki analizy ze współcześnie otrzymanymi wzorcami dziegciu brzozonego (**Db**) i sosnowego (**Ds**). Jako fazy rozwijającej użyto mieszaniny rozpuszczalników heksan–czterochlorek węgla w proporcji 5:1.

W fazie rozwijającej heksan–czterochlorek węgla w proporcji 5:1 jako diagnostyczną wyodrębniono substancję występującą również w dziegciu brzozowym o wartości współczynnika opóźnienia $R_f = 0,27$, która nie występuje we wzorcowym preparacie sosnowym (ryc. 3). Znaczną zgodność cech analizowanego materiału organicznego z cechami dziegciu brzozonego zaobserwowano również w badaniach frakcji o wyższej polarności przy użyciu rozpuszczalnika o składzie chloroform–metanol w proporcji 10:1 lub 5:1. W badanym preparacie archeologicznym nie zaobserwowano frakcji diagnostycznych dla dziegciu sosnowego: nisko polarnej o współczynniku R_f około 0,81 oraz średnio polarnej o R_f około 0,46, co wyklucza ich identyfikację jako materiału wytworzonego z drewna lub kory sosnowej (ryc. 3). Otrzymane wyniki chromatografii cienkowarstwowej (TLC) dowodzą, że niektóre substancje obecne we współczesnych wzorcach smół drzewnych nie występują w próbkach archeologicznych (ryc. 3). Poczynione wyżej obserwacje

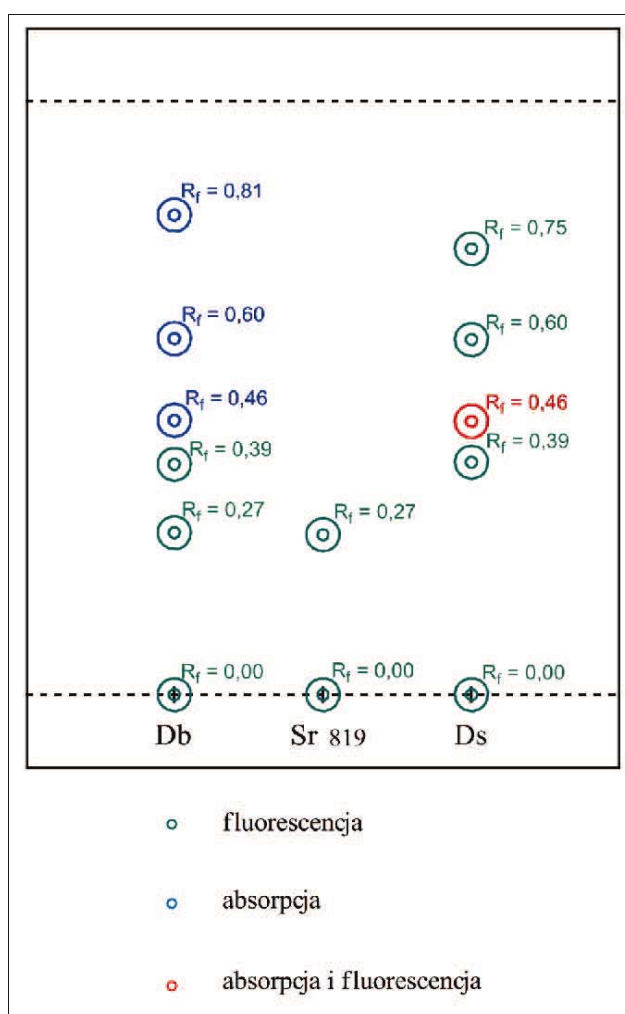


Ryc. 2. Grocik krzemienny ze śladami czarnej substancji smolistej (Górzycza, pow. słubicki, woj. lubuskie, grób 26, grocik nr 3 – **Sr 819**). Powiększenie x 34. Fot. R. Szemelak

Fig. 2. Flint arrowhead with traces of black tarry substance (Górzycza, Słubice District, Lubuskie Province, grave 26, arrowhead no. 3 – **Sr 819**). Magnification x 34. Photo R. Szemelak

mogą wynikać z ich intensywnego ulatniania w trakcie otrzymywania i wtórnej obróbki termicznej, a także wpływu czynników podepozycyjnych zachodzących w ziemi.

Odnotowany w pomiarach temperatury topnienia, teście rozpuszczalności oraz obserwacjach mikroskopowych organiczny charakter badanego preparatu znajduje potwierdzenie również w badaniach w podczerwieni FTIR. Wyniki spektrofotometrii w podczerwieni (FTIR) dowodzą, że preparat o sygnaturze **Sr 819** można zidentyfikować z dziegciem brzozowym. Materiał archeologiczny objęty badaniami, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, można włączyć do substancji dzieg-

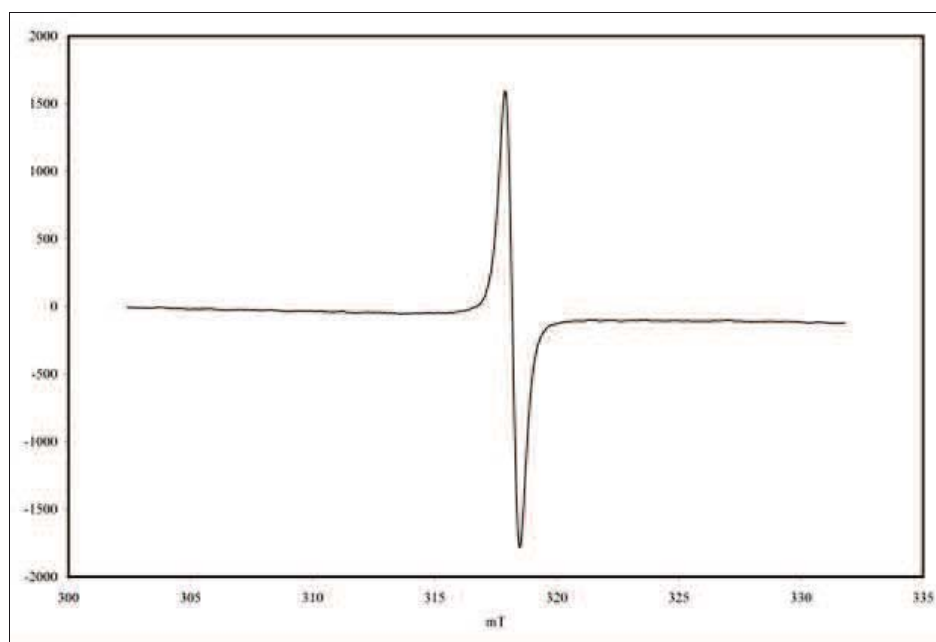


Ryc. 3. Schemat chromatografii cienkowarstwowej (TLC) w fazie rozwijającej heksan–czterochlorek węgla 5:1

Fig. 3. Scheme of Thin Layer Chromatography (TLC) in the phase developing hexane–carbon tetrachloride 5:1

ciowych sklasyfikowanych we wcześniejszych pracach do I grupy technologicznej⁷. Charakter spektralny próbki **Sr 819** jest w znacznej mierze porównywalny z widmem wzorca współcześnie otrzymanego dziegciu brzozonego. Pasma o dużej intensywności, przy około 2926 cm^{-1} , odpowiadają asymetrycznym, a przy około

⁷ Langer, Pietrzak 2000, 411–414; Pietrzak 2006, 336–339; 2010, 71–73; Koško, Langer, Pietrzak, Szmyt 2006.



Ryc. 4. Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) charakterystyczne dla rodników organicznych (próbka Sr 819)

Fig. 4. Spectrum of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) characteristic for organic radicals (sample Sr 819)

2851 cm^{-1} – symetrycznym drganiom rozciągającym grup CH_3 i grup CH_2 . Drgania rozciągające grup karbonylowych ($-\text{C}=\text{O}$) obserwowane w kwasach karboksylowych charakteryzują się stosunkowo słabą absorpcją około 1703 cm^{-1} . Natomiast drgania deformacyjne grup $-\text{CH}_3$ i CH_2 : asymetryczne i symetryczne odpowiadają pasmom przy około 1457 i 1376 cm^{-1} . Wynik drgań rozciągających OH obserwuje się około 3327 cm^{-1} . Sygnały występujące w zakresie spektralnym 1200–1000 cm^{-1} powstają jako rezultat drgań $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ obecnych w eterach i estrach kwasów aromatycznych. Drganiom deformacyjnym grup $-\text{CH}$ (wiązania podwójne), jak również drganiom pierścieni odpowiadają pasma rejestrowane w przedziale od 900 cm^{-1} do 500 cm^{-1} .

Wyniki badań w podczerwieni FTIR badanego preparatu Sr 819 dowodzą, że jest to pochodna dziegci otrzymana z surowca brzozonego⁸. Świadczy o tym absorpcja ok. 882 cm^{-1} i 728 cm^{-1} , a nie sosnowa (brak absorpcji przy ok. 860 cm^{-1}). Na obecnym etapie badań nie udało się rozstrzygnąć z całą stanowczością, czy materiałem użytym do wytworzenia smoły była kora, czy też drewno brzozone.

⁸ Ruthenberg, Weiner 1997, 31; Regert, Vacher 2001, 25.

Absorpcja około 1600 cm^{-1} odpowiada drganiom COO^- (sole kwasów karboksylowych, w tym tłuszczowych). Potwierdzają to pasma występujące w zakresie spektralnym około 1158 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} (drgania – C-O-C obecne w eterach i estrach kwasów aromatycznych). Stwierdzono również występowanie składników mineralnych o absorpcji około 797 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 693 cm^{-1} , 557 cm^{-1} , 469 cm^{-1} , co odpowiada obecności krzemionki (SiO_2) oraz siarczanów, fosforanów i węglanów.

Obecność substancji organicznych została zarejestrowana w badaniach EPR, gdzie obserwuje się charakterystyczne linie o parametrach spektralnych około: $g = 2.0029$ i $\Delta H = 0.58$ (ryc. 4), odpowiadającym sygnałom pochodzącym od rodników organicznych.

WNIOSKI

Wyniki badań archeometrycznych pozwoliły ustalić, że próbka **Sr 819** jest produktem otrzymanym w procesie suchej destylacji kory brzoźowej. Wcześniejsze obserwacje dają podstawy do stwierdzenia, że wymieniony preparat reprezentuje I grupę technologiczną substancji dziegiowych według klasyfikacji naszego laboratorium⁹. Omawiany materiał otrzymano w przedziale temperatur $145\text{--}164^\circ\text{C}$, co dowodzi, że objęty badaniami materiał reprezentuje średnią frakcję dziegiu¹⁰.

Badany preparat archeologiczny otrzymano w zaawansowanym procesie produkcyjnym z zastosowaniem oddzielnego pojemnika służącego do odbioru produktu¹¹. Spostrzeżenia te zostały potwierdzone w badaniach mikroskopowych, w których nie odnotowano śladów resztek surowca.

PODSUMOWANIE

Materiał organiczny występujący na powierzchni grocików krzemiennych można interpretować jako lepiszcze, którego funkcją było umocowanie narzędzia krzemiennego w oprawie np. z drewna lub poroża. Podobne znaleziska znane są m.in. z europejskich stanowisk z epoki kamienia oraz wczesnej epoki metali, gdzie stosowano lepiszcze dziegiowe do mocowania wkładkowych narzędzi kamiennych i krzemiennych w oprawach z surowców organicznych: drewna, kości i rogu¹². Wydaje się, że tego rodzaju połączenia umożliwiały trwałe umocowanie określonych

⁹ Langer, Pietrzak 2000; Pietrzak 2006, 336–339; 2010, 71–73.

¹⁰ Pietrzak 2010, 71–73.

¹¹ Kośko, Langer 1986; Langer, Pietrzak, Wieczorek 2002; Langer, Pietrzak 2004; Józwiak, Kobusiewicz, Langer, Pietrzak 2006.

¹² Aveling, Heron, Larsson 1996; Hayek, Krenmayr, Lohninger, Jordis, Moche, Sauter 1991, 153–156; Sulgostowska, Hoffmann 1993, 75–88.

Tabela 1. Wynik spektrofotometrii w podczerwieni (FTIR)**Table 1.** Result of infra-red spectrophotometry (FTIR)

Sygnatura próbki	Db	Sr 819	Ds
Wavenumber [cm ⁻¹]	3371	3327	3351
	3069		3057
	2927	2926	2958
	2854	2851	2869
	1734		1726
	1709	1703	1694
	1653		
	1608		1602
	1539		1514
	1456		1461
	1377		1383
	1239		1270
	1178		1175
	1107		1108
	1034		1037
	884	882	886
			857
		797	821
	757	778	755
	730	728	
		693	
	668		668
		557	
	469		

Db – wzorec dziegiu brzozonego

Ds – wzorec dziegiu sosnowego

884, 730 cm⁻¹ – piki diagnostyczne dla dziegiu brzozonego

857 cm⁻¹ – pik diagnostyczny dla dziegiu sosnowego

elementów narzędzi czy broni, których zwykle osadzenie byłoby niewystarczające (groty strzał, ostrza kościane z kamiennymi wkładkami), a przywiązanie mogłoby przeszkodzić przy ich wykorzystaniu (ostrza noży lub sierpów)¹³. W takich przypadkach mocowanie następowało nie tylko przez zastosowanie środka klejącego

¹³ Behm-Blancke 1962, 110, 154 tabl. XII i XIII.

(lepiszcza dziegciowego). Chodziło tu raczej o kombinację różnego rodzaju typów łączenia. Zakończenia umieszczane były w szczelinach lub wyżłobieniach w oprawach i dodatkowo zabezpieczone spoiwem organicznym (smołą drzewną). Znane są jednak pojedyncze wypadki, kiedy części pracujące narzędzia umocowane były w oprawach wyłącznie przy użyciu lepiszcza¹⁴.

Wytwarzanie smoły brzozej bez dostępu powietrza było już doskonale znane w okresie egzystowania społeczności kultury mogiłowej¹⁵. Znane są przykłady stosowania jej jako substancji przeznaczonej do barwienia zewnętrznych powierzchni naczyń, a także jako materiału uszczelniającego mikroporowatą strukturę wewnętrznych ścianek pojemników ceramicznych¹⁶.

Produkty naturalne cieszyły się dużym zainteresowaniem w całych pradziejach, nie tylko jako lepiszcza, ale również jako substancje hydrofobowe, uszczelnienia, smary, środki dezynfekujące, składniki preparatów medycznych (lecznicych) i być może nawet jako „magiczne” medium w czynnościach rytualnych.

BIBLIOGRAFIA

- Aveling E.M., Heron C., Larsson L.
1996 Mesolithic „mastics”: the source of natural products in the mesolithic of Northern Europe, *Organic Archaeometry – Coburg International Meeting*.
- Behm-Blancke G.
1962 Bandkeramimische Erntegeräte, *Alt-Thüringen* 6, s. 104–160.
- Gramsch B.
1985 Der mesolithisch-neolithische Moorfundplatz bei Friesack, Kr. Nauen, *Ausgrabungen und Funde* 30 (2), s. 57–67.
- Hayek E.W.H., Krenmayr P., Lohninger H., Jordis U., Moche W., Sauter F.
1991 Identification of archaeological and recent wood tar pitches using gas chromatography/mass spectrometry and pattern recognition, *Analytical Chemistry* 62, s. 153–156.
- Jóźwiak B., Kobusiewicz M., Langer J.J., Pietrzak S.
2006 From the studies on manufacturing and utilization of timber tar in the Niemen Culture, *Sprawozdania Archeologiczne* 58, s. 356–375.
- Kośko A., Langer J.J.
1986 Z badań nad wytwarzaniem i użytkowaniem dziegciu w neolicie, *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej* 34 (4), s. 587–600.

¹⁴ Hayek, Krenmayr, Lohninger, Jordis, Moche, Sauter 1991, 153–156; Larsson 1983, 95–96; Gramsch 1985.

¹⁵ Pietrzak 2010, 103–106.

¹⁶ Pietrzak 2010, 103–106.

- 1997 Wood Tar in the Culture of Agrarian Communities in Europe [w:] *Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*, red. W. Brzeziński, W. Piotrowski, Warszawa, s. 25–28.
- Kośko A., Langer J.J., Pietrzak S., Szmyt M.
2006 Organic Pigments in Pottery Decoration of Early Agrarian Cultures in the Vistula Drainage: 4th-3rd Millennium BC [w:] *Prehistoric Pottery: Some Recent Research*, red. A. Gibson, Bradford, s. 51–61.
- Krzyminiewski R., Langer J.J., Kośko A.
1998 Historia termiczna i wiek prahistorycznych pozostałości dziegciu w świetle badań EPR, *Przegląd Archeologiczny* 46, s. 131–137.
- Langer J.J.
1989 Fyzykochemiczne metody analizy pozostałości pradziejowego dziegciarstwa, *Archeologia Polski* 34/1, s. 13–27.
- Langer J.J., Kośko A.
1999 Z badań nad zastosowaniem dziegciu w ornamentyce ceramiki neolitycznej. Perspektywa Niżu Polski, *Folia Praehistorica Posnaniensia* 9, s. 63–77.
- Langer J.J., Pietrzak S.
2000 Wytwarzanie i zastosowanie dziegciu w kulturach późnoneolitycznych [w:] *Archeologiczne badania ratownicze wzdłuż trasy gazociągu tranzytowego*, t. III, część 4, red. A. Kośko, Poznań, s. 411–414.
2004 Pozostałości smół drzewnych na ceramice [w:] *Komorniki. Chata ludności kultury pucharów lejkowatych*, red. J. Kabaciński, I. Sobkowiak-Tabaka, Poznań, s. 100–117.
- Langer J.J., Pietrzak S., Golczak S.
2007 Wytwarzanie i zastosowanie substancji smolistych. Badania technoarcheologiczne pozostałości organicznych na ceramice kultury pucharów lejkowatych [w:] *Opatowiec – Wzgórze Prokopiaka*, t. II, *Studia i Materiały do badań nad późnym neolitem Wysoczyzny Kujawskiej*, red. A. Kośko, M. Szmyt, Poznań, s. 237–239.
- Langer J.J., Pietrzak S., Wieczorek M.
2002 Technologie wytwarzania i stosowanie smół drzewnych w pradziejach ziem polskich [w:] *II Ogólnopolska Konferencja pt. „Las w kulturze polskiej”. Materiały z konferencji. Gołuchów 14–16 września 2001*, red. W. Łysiak, s. 111–118.
- Larsson L.
1983 Ageröd V: An Atlantic Bog Site in Central Scania, *Acta Archaeologica Lundensia* 12.
- Pietrzak S.
2006 *Zastosowanie i technologie wytwarzania dziegciu wśród społeczeństw międzyrzecza Dniepru i Łaby od VI do II tysiąclecia BC*, Instytut Prahistorii UAM [dysertacja doktorska].
2010 *Zastosowanie i technologie wytwarzania dziegciu przez społeczeństwa międzyrzecza Dniepru i Łaby od VI do II tysiąclecia BC*, Poznań.
- Pollard A.M., Heron C.
1996 *Archaeological Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Regert M., Vacher S.

2001 Des adhésifs organiques sur un site de La Tène au Grand Aunay, *Archéopages* 4, s. 20–29.

Ruthenberg K., Weiner J.

1997 „Tarry Substance” from the Wooden Bandkeramik Well of Erkelenz – Kückhoven (Northrhine – Westphalia, FRG). Discovery and Analysis [w:] *Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*, red. W. Brzeziński, W. Piotrowski, Warszawa, s. 29–34.

Sulgostowska Z., Hoffmann M.J.

1993 Kościane ostrze mezolityczne z wkładkami krzemiennymi z Tłokowa, woj. olsztyńskie – aspekt technologiczny, *Archeologia Polski* 38/1, s. 75–88.

ARCHAOMETRIC ANALYSIS OF AN ORGANIC SUBSTANCE FROM FLINT ARROWHEADS FROM THE TUMULUS CULTURE CEMETERY IN GÓRZYCA UPON THE ODRA RIVER

Summary

Rescue excavations carried out at site 20 (AZP 50-06/17) in Górzycyca (the district of Słubice), produced, inter alia, flint arrowheads with visible traces of a black tar substance (figs. 1, 2). Two arrowheads from the Tumulus Culture grave 26, were qualified for preliminary archaeometric analysis.

The analysed specimens were procured in an advanced production process with an additional vessel used to collect it. Having registered no traces of raw material, the microscopic analysis supported the conclusion.

The results of the archaeometric survey suggest that sample Sr 819 was produced in the process of dry distillation of birch bark. The sample represents technological group I of tar substances according to the classification of our laboratory. With the substance produced in the temperature of 145–164°C, the analysed material may be regarded to represent the middle fraction of tar.

The organic material observed on the surface of the flint arrowheads may be interpreted as an adhesive, which role was to bind a flint implement into a haft made from, for example, wood or antler. Similar finds are known e.g. from European sites dated to the Stone or early Metal Ages, where wood-tar adhesive was used to stabilise stone or flint inserts in hafts made of wood, bone and antler. It seems that such a kind of binding allowed permanent attachment of particular parts of tools or weapon, for which a casual insertion might have been insufficient (arrowheads, bone blades with flint inserts), while tying might have disturbed their proper use (knife or sickle blades). In such cases attachment was achieved not only by application of the binding substance (tar adhesive), but was rather a combination of various types of joining. Segments were most frequently inserted in hafts in grooves and additionally secured with an organic adhesive (wood tar), while few examples of attaching working parts of tools to hafts exclusively with the help of adhesive have been also recognised.

Production of birch-tar in an oxygen-free environment was already well known in the Tumulus Culture. Birch-tar was used as a substance to colour outer surfaces of vessels, and also to seal the microporous structure of the inner walls of ceramic vessels.

Natural products were very popular across prehistory, not only as an adhesive, but also as hydrophobic substances, seal, grease, disinfectants, ingredients of medical (healing) substances and probably even as ‘magic’ medium in rituals.

Translated by Lucyna Leśniak