

4. E.T. Jayens, The Evolution of Carnot's Principle in *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering*, vol. 1, 1988, Eds. G.J. Ericson and C.R. Smith, Kluwer, Dordrecht, p. 267. (<http://bayes.wustl.edu/etj/articles/ccarnot.pdf>)
5. М. Пупин, Нова реформација, у књизи *Монохрафије*, Изабрана дела, други том, Завод за издавање уџбеника и наставна средства, Београд, 1997. Превод књиге *The New Reformation*, Charles Scribner's Sons, New York, 1927. (превео Војин Поповић).
6. Д. Живковић, Д. Манасијевић. И. Маихајловић, Сади Карно – О животу знаменитог термодинамичара XIX века, Хемијски преглед, **44** (2003) 30-32.
7. <http://www.carnot.org>
8. Д. Трифуновић, *Бард српске математике Михаило Пејтровић Алас*, Завод за уџбенике и наставна средства, прво издање, Београд, 1991, с. 165.
9. http://www-groups.dsc.st-andrews.ac.uk/~history/Mathematics/Carnot_Sadi.html
10. H. Erlichson, Sadi Carnot, 'Founder of the Second Law of Thermodynamics', Eur. J. Phys. **1999**, 20, 183-192. (<http://www.iop.org/EJ/article/0143-0807/20/3/308/ej908.pdf>)
11. S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Heat*, translated by R.H. Thruston. The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1943. (<http://www.history.rochester.edu/steam/carnot/1943>)
12. S. Marić, "Na izvorima fizike - Izbor iz dela velikih fižičara", Kulturni centar, Novi Sad, 1971, s. 99-109.
13. K.L. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1993, p.89.
14. H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics*, John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed., 1985, p. 98.
15. М. Пупин, Термодинамика реверзibilnih циклуса у гасовима и засићеним парама, у књизи *Предавања*, Изабрана дела, пети том, Завод за уџбенике и наставна средства, Београд, 1997. Превод књиге *Thermodynamics of Reversible Cycles in Gases and Saturated Vapors*, John Wiley and Sons, New York, 1894. (превео Војин Поповић)
16. део из књиге Lynde Phelps Wheeler, *Josiah Willard Gibbs: The History of a Great Mind*, Ox Bow Press, 1998. (<http://www.thermohistory.com/historyoverview.pdf>)
17. B.F. Dodge, *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1st Ed., New York, 1944, p. 51-54.
18. D. Malić, *Termodinamika i termotehnika*, Građevinska knjiga, peto izdanje, Beograd, 1972, str. 31-65.



ЈАСНА ВУКОВИЋ, Филозофски факултет, Београд (jvukovicj@f.bg.ac.yu)

ЗНАЧАЈ ХЕМИЈСКИХ АНАЛИЗА У ИСТРАЖИВАЊУ КЕРАМИКЕ СА АРХЕОЛОШКИХ ЛОКАЛИТЕТА

Керамика представља најбројнију групу налаза на археолошким локалитетима, посебно оним из различитих периода праисторије. Зато је керамика најчешће онај материјал на основу кога се тумаче настанак и развој праисторијских култура и врше периодизације и хронолошке поделе. Археолошке анализе керамике се махом базирају на стилско-типолошким анализама, које за циљ углавном имају сврставање археолошког материјала у одређени релативно-хронолошки оквир, најчешће на основу еволуције облика и начина украшавања. Керамичке посуде се, међутим, не смеју посматрати као изоловани предмети, издвојени од свог контекста. Оне су везане за различите аспекте свакодневног живота и читав низ активности људи у прошлости, од стратегије набавке основне сировине, као и оних сировина које се додају у глину као примесе, преко израде (обликовање, сушење, печенje, финална обрада и украшавање), начина употребе до начина одбацивања или евентуалне секундарне употребе.

У савременој археологији интердисциплинарна истраживања постала су неопходна. У нашој археологији она су, на жалост, веома ретка. Разлог за то није само недостатак финансијских средстава. Много важније је, чини се, недостатак комуникације између археолога и стручњака из области природних наука. Археолози, са једне стране, још увек нису у

потпуности упознати са могућностима физичко-хемијских анализа, као и чињеницом да се већина њих може спровести и у домаћим институцијама. Природњаци, с друге стране, вероватно нису свесни заједничког интереса које би имале археологија, као друштвена наука и природне науке. Зато је циљ овог рада да укаже на значај хемијских анализа у археологији и то пре свега за проучавање најбројније врсте археолошког материјала - керамике.

Хемијске анализе керамике се, према предмету истраживања, могу поделити у две основне групе:

1. анализе које се баве пореклом и саставом сировине, тј. основне масе, примеса додатих у глину, као и пореклом и хемијским саставом пигмената коришћених за украшавање керамике и

2. анализе органских остатака садржаја посуда, тј. остатака хране, било да се ради о видљивим остатцима или органским материјама апсорбованим у поузданим видовима керамичких посуда.

Хемијске анализе прве групе немају за циљ само утврђивање састава сировине, већ и њено порекло и то упоређивањем састава потенцијалне сировине и печене керамике. У ову сврху се користе различите технике, најчешће атомска апсорбициона спектрофотометрија, неутронска активација, оптичка спектроскопија, раманска спектроскопија и друге [1,2]. Резултати елементарних анализа су за археологе од не-

процењиве важности, јер могу расветлити многа питања везана за набавку сировина, технику израде, размену и трговину, а самим тим и нека питања социјалне организације.

Друга група хемијских анализа припада посебној дисциплини у оквиру интердисциплинарних истраживања - биомолекуларној археологији. Она се бави истраживањем органских компоненти животињског бића, као што су ДНК, протеини, липиди и др [3]. Анализе керамике у оквиру биомолекуларне археологије фокусиране су на анализе липида, који су апсорбовани у порозне зидове посуда или на видљиве остатке органских материја који су очувани на зидовима посуда. Липиди су посебно погодни за анализе из неколико разлога: појављују се у различитим комбинацијама и количинама у свакој животињској и биљној врсти, опстају на уобичајеним температурата м кувања и могу да опстану дugo времена у постдепозиционом окружењу [4].

Анализе су усмерене на видљиве и апсорбоване остатке органских материја на зидовима керамичких посуда и врше се следећим техникама: гасна хроматографија, гасна хроматографија /масена спектрометрија (GC и GC/MS) и анализе стабилних изотопа [5,6]. Ове хемијске анализе значајне су за археологе из два разлога:

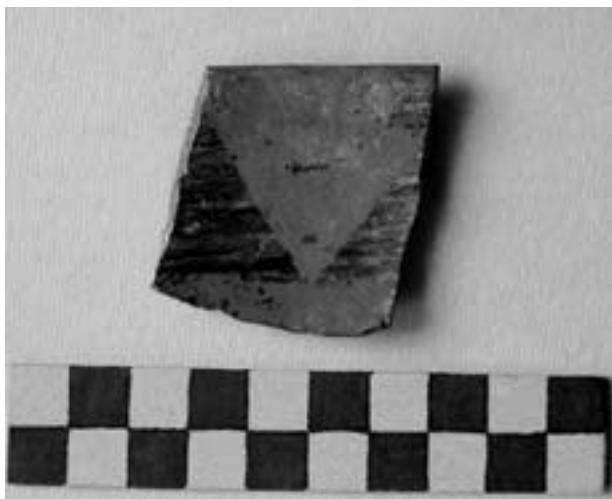
1. помажу у утврђивању функције керамичких посуда.

Керамичке посуде се најчешће везују за припрему и конзумирање хране, па је зато од изузетног значаја покушати утврдити да ли се одређене врсте посуда могу везати за различите активности везане за припрему (кување, печење) и складиштење хране, као и да ли су одређени облици посуда служили за припрему одређених врста хране. На овом месту хемијске анализе могу да послуже за проверу ваљаности археолошких метода, пре свега типолошке анализе. Типолошке анализе се, наиме, углавном заснивају на субјективној процени функције посуда, најчешће на основу аналогије са данашњим посуђем. Тако се лонцем називају посуде за кување, а зделама посуде за конзумирање хране. Сасвим је разумно очекивати да ће хемијске анализе указати на недостатке овог метода, као што је то случај са неолитским локалитетом Макријалос у Грчкој, где је утврђено да су и зделе коришћене као посуде за припремање хране [7,8].

2. помажу утврђивању режима исхране у прошлости.

Ове анализе проширују знање археолога о исхрани у прошлости, јер могу да идентификују оне намирнице чије остатке археоботаничка истраживања не могу да идентификују, као што је, на пример, лиснато поврће (нпр. купус). Посебан значај ове анализе ће имати на археолошком материјалу са старих ископавања, за које не постоје узети макроботанички узорци. Даље, археоботаничке анализе дају податке о врстама коришћених биљака, али не могу дати податке о томе на који начин су оне припремане. Керамичке посуде представљају интегрални део активности које су везане за припрему и конзумира-

ње хране и пића. Заједно са сазнањима везаним за режим исхране оне представљају основу за истраживање веома сложене области социјалних односа [7].



Слика 1 Керамика украшена црвеним пигментом са локалитета Винча

Од 1976, када су анализе липида уведене у археологију [4] анализама остатака маслиновог уља на античким амфорама, до данас су вршена изузетно опсежна испитивања липида. Ова истраживања су ишли у неколико праваца. Једна група била је усмерена на повезивање липида са одређеним биљним и животињским врстама [9,10,11]. До 1999. је сакупљено преко 130 врста биљне и животињске хране и састав њихових масних киселина је утврђен гасном хроматографијом [12]. За археологију је важно истаћи да хемијске анализе могу да утврде не само липиде биљног и животињског порекла, већ и оне који потичу од млека и млечних производа [13]. Ту су изузетно важне анализе великог броја посуда (око 900 узорака) са више локалитета из три периода праисторије (неолита, бронзаног и гвозденог доба) јужне Енглеске [14-16]. Посебно је значајно то што је 25% узорака из периода неолита показало присуство липида који потичу од млека. То сведочи о томе да је производња млека и млечних производа била значајно заступљена већ у петом миленијуму пре нове ере. Друга група испитивања и експерименталних истраживања бавила се начином разлагања липида на температурама за кување, као и у постдепозиционом окружењу [4,11]. Трећа група истраживача бавила се експерименталним истраживањима да би утврдила начин дистрибуције липида на зидовима посуда [17]. Циљ експеримента био је да се утврди да ли дистрибуција липида у зидовима посуде може да буде индикатор начина употребе, тј. да се утврди однос између облика посуде, њеног садржаја и начина употребе.

Анализе липида не морају увек бити ограничene на оне органске остатке који су у вези са исхраном, тј. припремом, конзумирањем или складиштењем хране. Анализама керамике из периода гвозденог доба у Француској (Sarthe) посведочено је премазивању унутрашњих зидова брезином смолом [18]. На

овом локалитету потврђено је и мешање брезине смоле са пчелињим воском. Тако је утврђено постојање посуда чија је функција искључиво израда лепка. Постојање брезине смоле потврђено је по први пут и на посудама са неолитског локалитета Макријалос у Грчкој [8]. Смола је имала две функције: 1. да запечати пукотине и 2. код примерака посуда чији су унутрашњи зидови били премазани смолом, да смањи порозност, па се на основу тога закључује да су дотичне посуде служиле за чување течности.

Иако су хемијске анализе у нашој археологији ретке, последњих година им се, међутим, поклањају све више пажње. То су, пре свега, интердисциплинарна истраживања спроведена на археолошком материјалу са локалитета Винча - Бело брдо код Београда, епонимном локалитету најзначајније млађе неолитске културе југоисточне Европе. Поред хемијских, спроведене су и различите физичке, технолошке, петрографске и друге анализе. Атомска апсорбицона спектрофотомерија два узорка винчанске керамике показала је да, према садржају оксида, сировина припада групи цигларских глина, са релативно ниским садржајем оксида Al_2O_3 и повећаним садржајем оксида гвожђа, као и алкалних и земноалкалних оксида. Хемијске анализе потенцијалних сировина показале су да сличне особине показује глина са локације Циглана у Винчи, па би то био могући извор основне сировине. На винчанској керамици су такође вршене и рентгенска дифракциона анализа, као и хемијска елементарна анализа, које су показале да су сви испитивани узорци у погледу фазног састава слични [19]. Посебно значајна је анализа пигмената којима је изведен сликан украс на винчанској керамици. Испитивање пигмената вршено је помоћу неколико метода: рентгенском дифракционом

анализом, инфрацрвеном спектроскопијом и раманском спектроскопијом. Показало се да је у већини случајева као пигмент коришћен хематит, али је потврђено и постојање цинабарита [20]. Резултати ових анализа покрећу многа значајна питања. Наime, познато је да на Шупљој стени на Авали постоји рудник живе и вероватно је да је он коришћен и у време неолита. Трагови цинабарита потврђени су на унутрашњем зиду керамичке зделе. Не може се, међутим, са сигурношћу рећи да ли се ради о сликаном украсу, или је у питању траг садржаја посуде. С друге стране, у насељу на Винчи утврђено је постојање изузетно живе трговине са удаљеним областима. О томе најбоље сведоче, између остalog, налази накита израђени од школске спондилус, која живи само у топлим морима. Питање које се поставља је шта је насеље у Винчи могло да понуди у замену за овако луксузне предмете. Захваљујући хемијским анализама које су посведочиле коришћење цинабарита, може се, за сада, само претпоставити да је пигмент, у "амбалажи" од керамичких посуда био један од могућих луксузних извозних артикала. Посуде богато украшене црвено сликаним украсом изведеним хематитом би такође могле бити једна врста луксузних предмета намењених трговини. Питања која се такође постављају тичу се начина припреме пигмената, техника њиховог наношења итд.

Из свега наведеног, јасно је да су интердисциплинарна истраживања, посебно хемијска испитивања, неопходни када се ради о анализама и интерпретацији керамике са археолошких локалитета. Иако је последњих година сарадња између археолога и научника из сфере природних наука учестала, хемијске анализе су још увек изузетно ретке. Оне анализе које су спроведене извршene су на веома малом броју узорака, који је недовољан чак и за формирање комплетне слике о керамици са једног археолошког налазишта. Интензивирањем сарадње археолога и хемичара било би могуће спровести анализе већег броја узорака са више археолошких локалитета. Разумевању поједињих културних процеса посебно би допринела поређења резултата хемијских анализа керамике са више локалитета исте или различите културне или временске припадности.

Abstract

THE SIGNIFICANCE OF CHEMICAL ANALYSES IN INVESTIGATIONS OF ARCHAEOLOGICAL POTTERY

Jasna Vuković

Faculty of Philosophy, Belgrade

The author emphasizes significance of chemical analyses in investigations of archaeological pottery. There are two groups of chemical analyses widely accepted by modern archaeology. Analytical techniques such as atomic absorption spectrophotometry, raman spectroscopy, neutron activation analysis, optical spectroscopy and others are used in compositional analyses of raw materials for manufacturing pottery. These materials include - clays, nonplastics and pigments. The results of elemental analyses are important in archaeological interpretation of issues related to procurement of raw materials, manufacturing techniques, exchange



Слика 2 Керамика украшена црвеним пигментом локалитета Винча

and trade. The second group of analyses belongs to the special discipline in archaeological science - biomolecular archaeology. This discipline is focused on analyzing residues of ancient lipids absorbed in porous walls of ceramic vessels, as well as visible, charred organic residues on the interiors of pottery. Implemented techniques are gas chromatography, gas chromatography/mass spectrometry and stable isotopic analysis. Results of these analyses provide relevant evidence on food habits, preparation and consumption of food, as well as information which helps archaeologists to understand and determine the actual use of ceramic vessels. Author emphasizes the fact that both groups of analysis enrich the science of archaeology with new sets of arguments for the study of lifestyle and social organization of ancient populations.

ЛИТЕРАТУРА

1. Orton, C., Tyers, P., Vince, A. *Pottery in Archaeology*. Cambridge, 1993.
2. Rice, P. *Pottery analysis: A sourcebook*. Chicago, 1987.
3. Evershed, R. P., Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeology* **25**(1) (1993) 74-93.
4. Skibo, J. M.. *Pottery Function: A Use Alteration Perspective*. New York, 1992
5. Morton, J. D., Schwarz, H. P. Palaeodietary implications from stable isotopic analysis of residues on prehistoric Ontario ceramics. *Journal of Archaeological Science* **31** (2004) 503-517.
6. Reber, E. A., Evershed, R. P. How did Mississippians prepared maize? The application of compound-specific carbon isotope analysis to absorbed pottery residues from several Mississippi Valley sites. *Archaeometry* **46**(1) (2004) 19-33.
7. Urem-Kotsou, D., Kotsakis, K., Stern, B. Defining function in Neolithic ceramics: The example of Makriyalos, Greece. *Documenta Praehistorica* **XXIX** (2002) 109-118.
8. Urem-Kotsou, D., Stern, B., Heron, C., Kotsakis, K. Birch-bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece. *Antiquity* **76** (2002) 962-967.
9. Renfrew, C., Bahn, P. *Archaeology: Theories, methods and practice*, London, 1991.
10. Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Scott, A. W., Gibson, A. M., Conner, A., Blinkhorn, P. W., Reeves, V. New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery. *Naturwissenschaften* **84** (1997) 402-406.
11. Malainey, M.E., Przybylski, R., Sherriff, B.L. Identifying the former contents of Late Precontact period pottery vessels from Western Canada using Gas chromatography. *Journal of Archaeological Science* **26** (1999) 425-438.
12. Malainey, M.E., Przybylski, R., Sherriff, B.L.. The effects of thermal and oxidative degradation on the fatty acid composition of food plants and animals of Western Canada: Implications for the analysis of archaeological vessel residues. *Journal of Archaeological Science* **26** (1) (1999) 95-103.
13. Craig, O. E., Taylor, G., Mulville, J., Collins, M. J. Parker Pearson, M. The identification of prehistoric dairying activities in the Western Isles of Scotland: An integrated biomolecular approach. *Journal of Archaeological Science* **32**(1) (2004) 91-103.
14. Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P.. Dairying in antiquity. I. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age. *Journal of Archaeological Science*, **32**(4) (2005) 485-503
15. Copley, M. S., Berstan, R., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P. Dairying in antiquity. II. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Bronze Age. *Journal of Archaeological Scinece*, **32**(4) (2005) 505-521
16. Copley, M. S., Berstan, R., Mukherjee, A. J., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P. Dairying in antiquity. III. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Neolithic. *Journal of Archaeological Scinece*, **32**(4) (2005) 523-546
17. Charters, S., Evershed, R. P., Quye, A., Blinkhorn, P. W., Reeves, V. Simulation experiments for determining the use of ancient pottery vessels: The behaviour of epicuticular leaf wax during boiling of a leafy vegetable. *Journal of Archaeological Science* **24** (1997) 1-7.
18. Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C., Decavallas, O. Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France). *Archaeometry* **45**(1) (2003) 101-120.
19. Свобода, В., Вуковић, Ј., Извонар, Д., Кићевић, Д. Експериментална археологија - традиционалне производње керамике: Приказ реализације I фазе пројекта, у штампи (2005)
20. Mioč, U. B., Colombar, Ph., Sagon, G., Stojanović, M., Rosić, A. Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia, *Journal of Raman spectroscopy* **35**(10) (2004) 843-846.