

Chemie v archeologii

Provenience železa

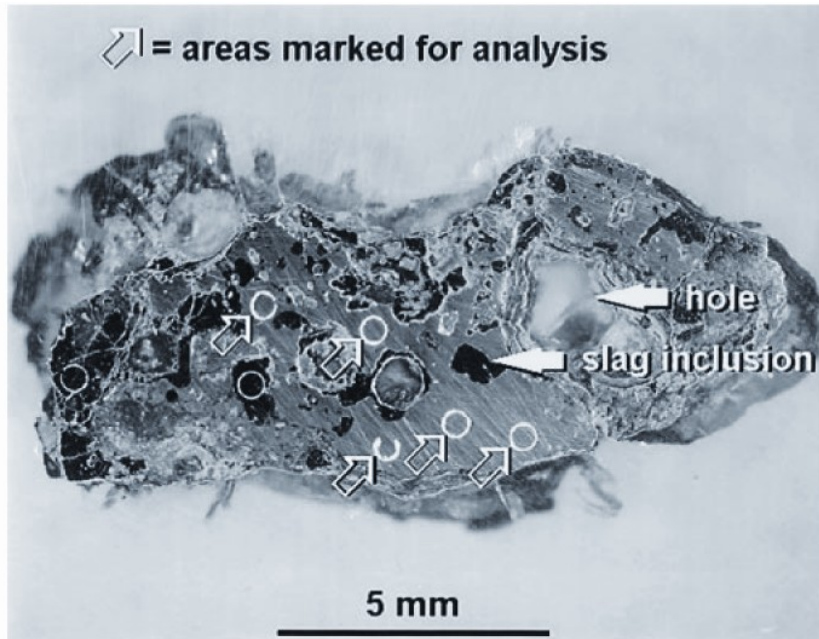


Fig.1 Optical microscopy view of a cross-section of an iron bloom fragment embedded in a synthetic resin

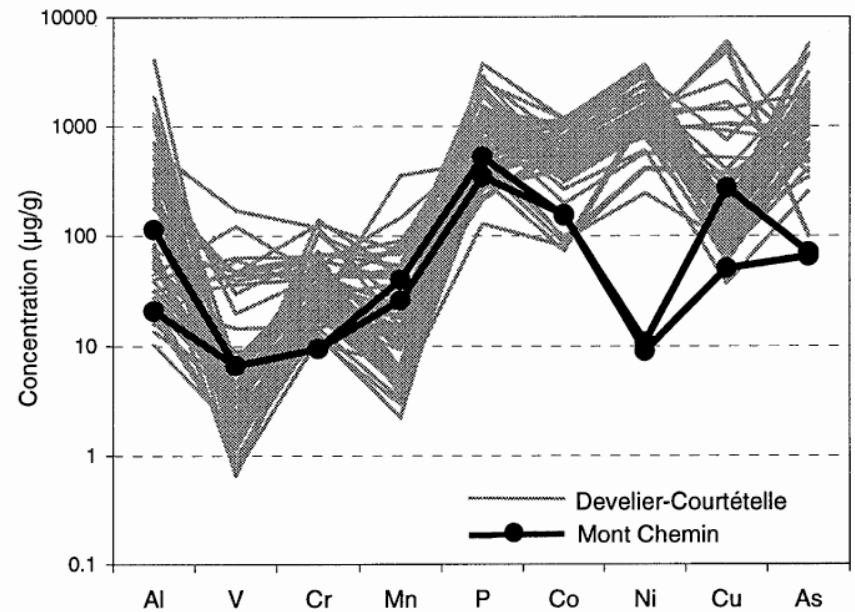


Fig.9 Concentration profile for an iron bloom sample from Mont Chemin (Switzerland), compared to the concentration profiles in the Develier-Courtételle samples, showing low values for Ni in the Mont-Chemin sample

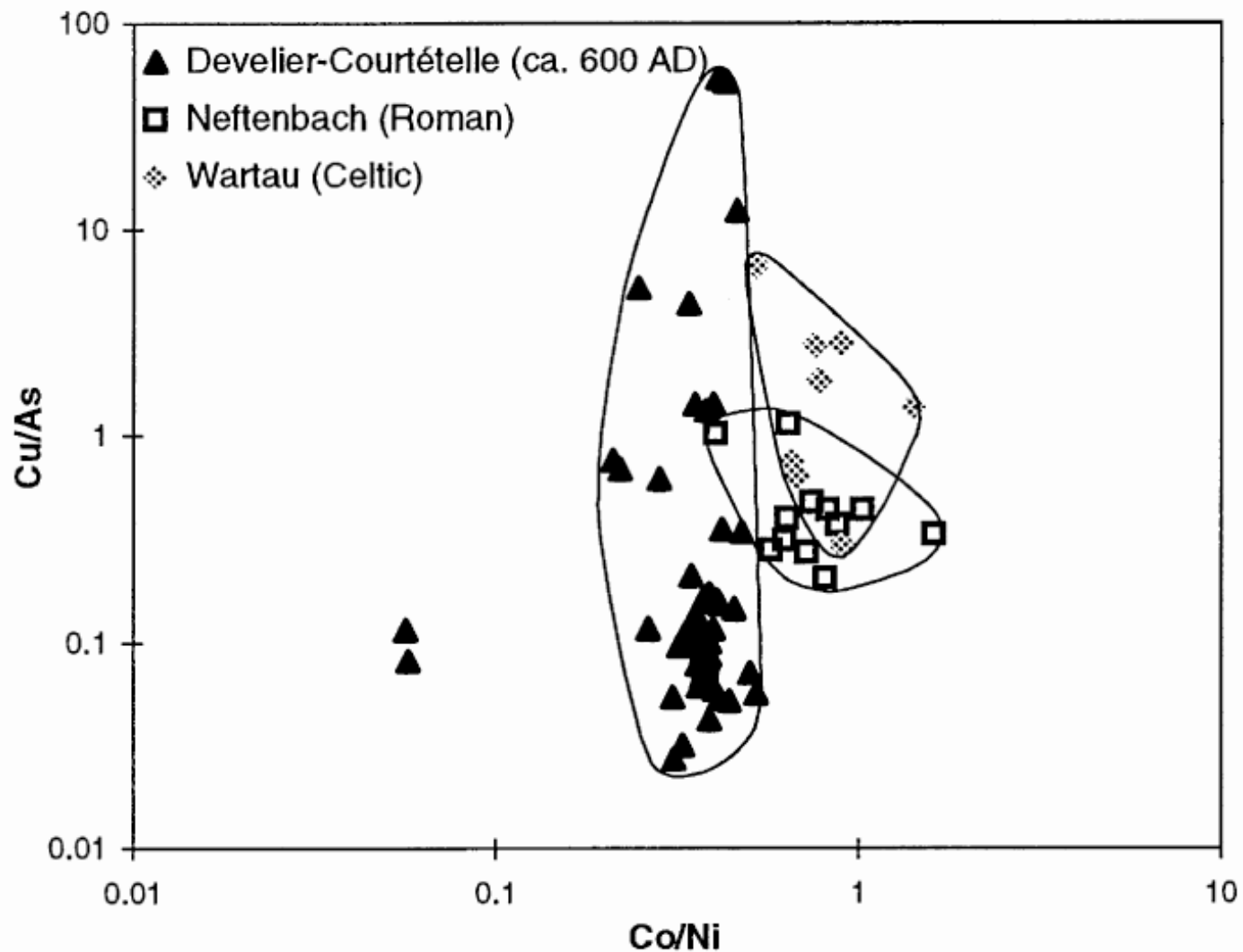


Fig. 10 Plot of the Cu/As-ratio *versus* Co/Ni-ratio in archaeological iron samples from Neftenbach (Roman), Wartau (Celtic) and Develier-Courtételle (early medieval), measured by LA-ICP-MS

Analýza izotopových poměrů

Sklo „Art nouveau“

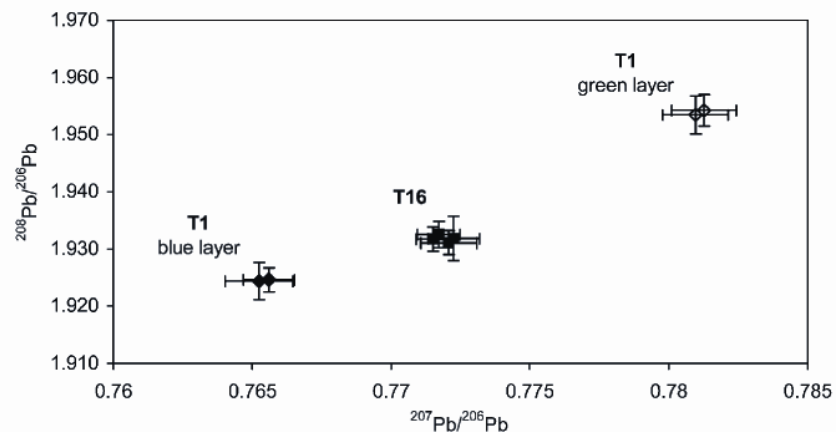


Fig. 2 Lead isotope ratio distribution of the two iridescent Art Nouveau glasses. Glass T1 consists of two layers of approximately equal thickness (coloured green and blue, respectively). Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$).

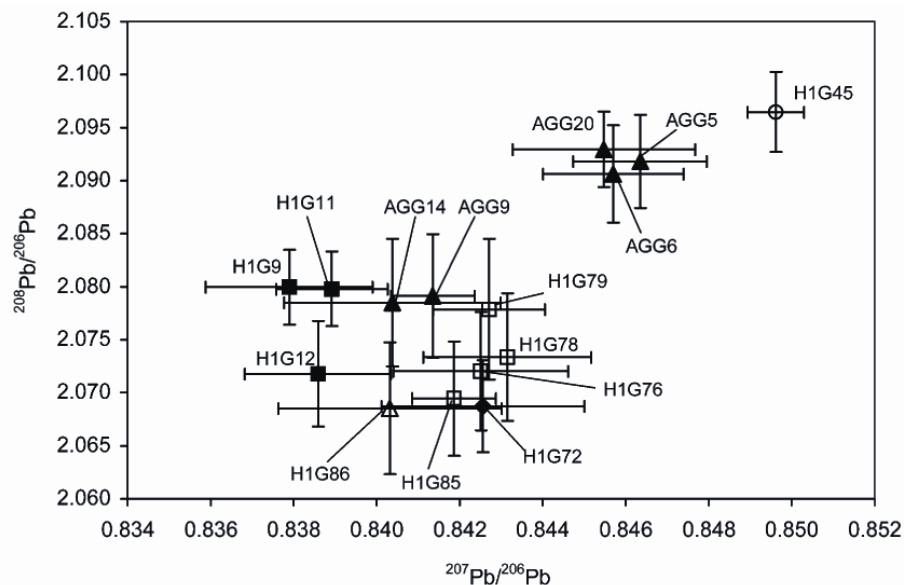
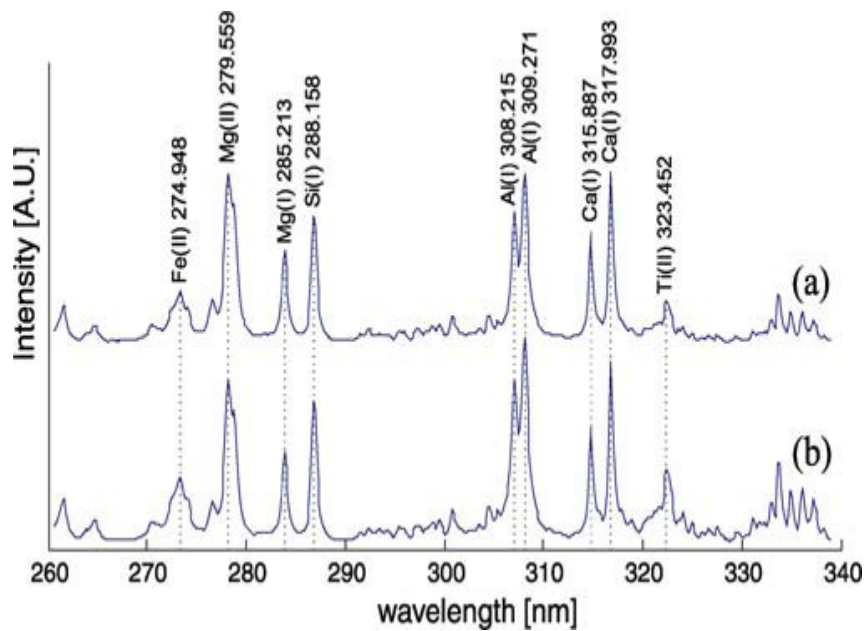


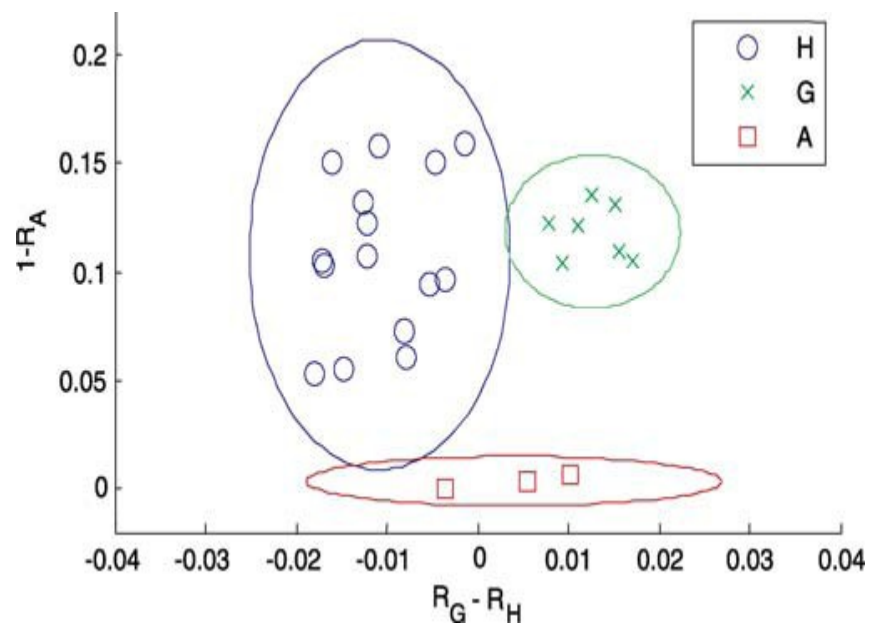
Fig. 3 Lead isotope ratios of Ephesos glass samples after external mass bias correction *via* the NIST SRM 610 glass reference material. Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$). For sample description see Table 1.

Terra sigillata



LIBS spektra

- (a) Hispánský vzorek, H5
- (b) Galský vzorek G3



Discriminační analýza výsledků (elipsy odpovídají 90% hladiny významnosti)

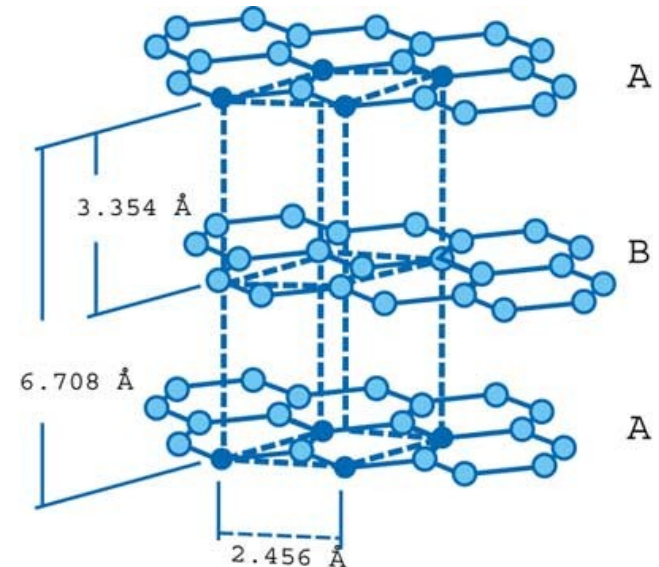
Sapropelit (švartna)

Vzniká metamorfózou sapropelu – usazeniny vniklé anaerobním rozkladem odumřelých částí vodních rostlin a planktonu. Sediment tmavohnědé až černé barvy, podobný břidličné hornině vystupuje v nadloží černého uhlí především v kladensko-rakovnické oblasti, kde byl systematicky těžen a obráběn Kelty .



Grafit

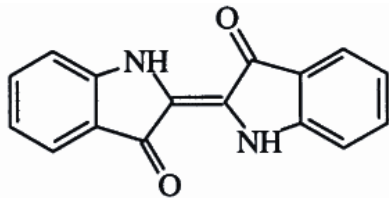
Tvoří pigment ve vápencích a jílovitých břidlicích. Ložiska grafitu vznikají při přeměně usazených hornin ze zbytků organických látek a tvoří vrstvy nebo čočkovitá tělesa v rulách, svorech, fylitech nebo mramorech.



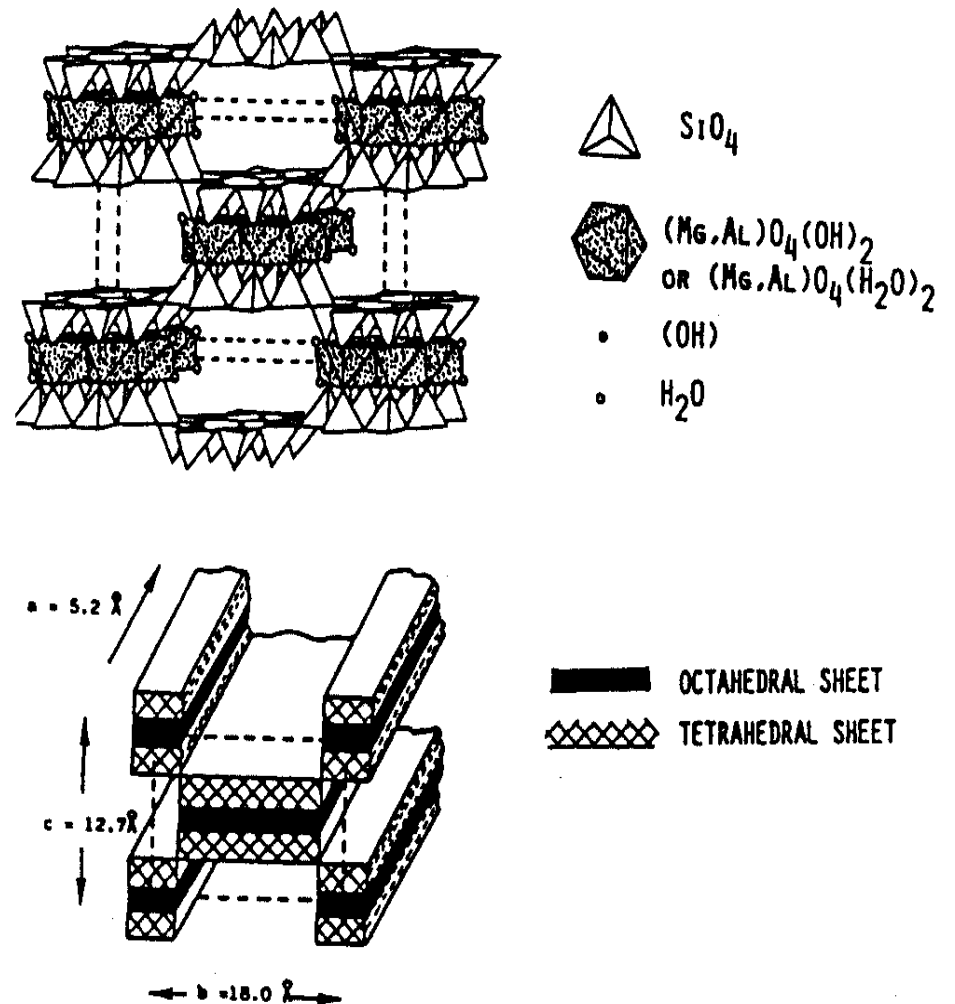
Mayská modř



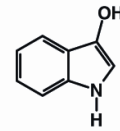
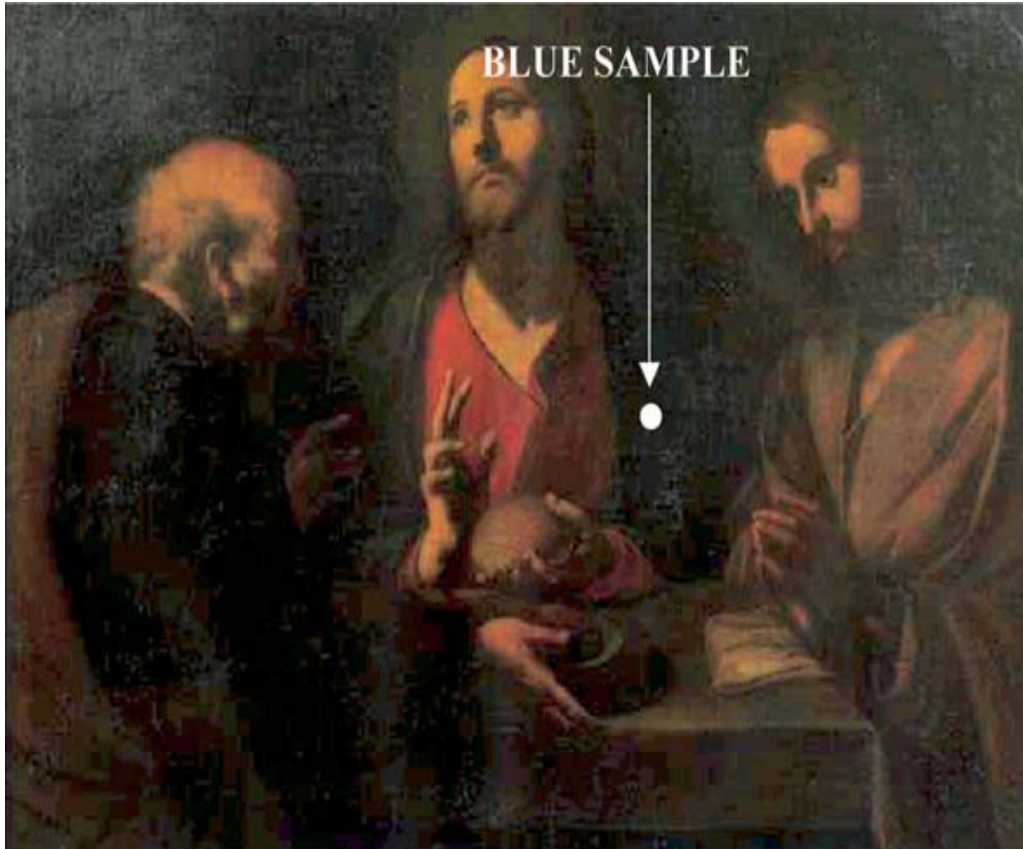
Mayská modř



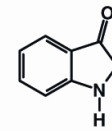
Indigo (or indigotin)



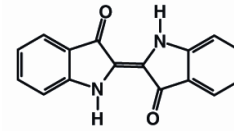
The crystal structure of palygorskite: Projection along the a-direction, showing the various coordination polyhedra above and schematic presentation of the channels in the lattice



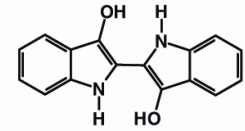
I- indoxyl
1H-ind-3-ol



II- 3-oxindole
(1,2-dihydro-3H-indol-3-one, MW = 133da)



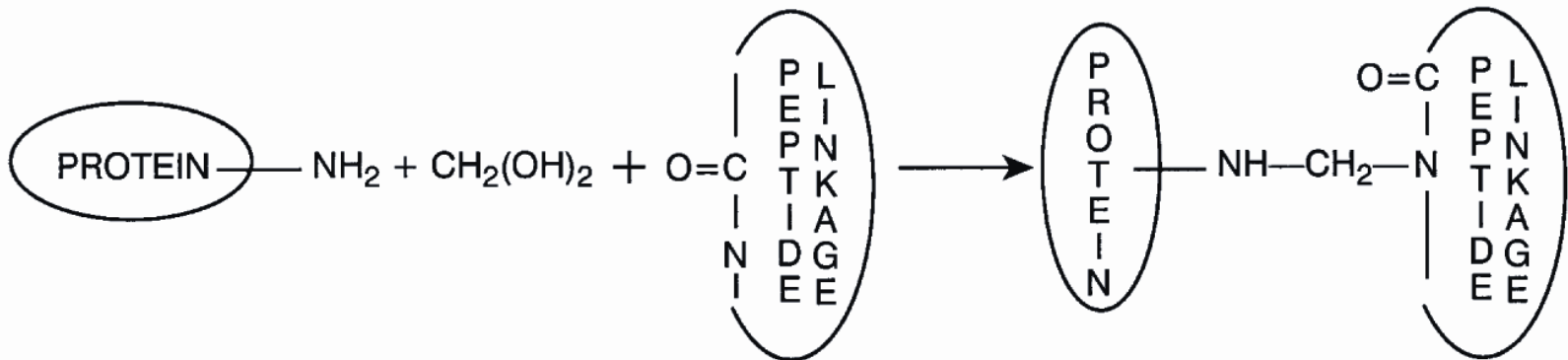
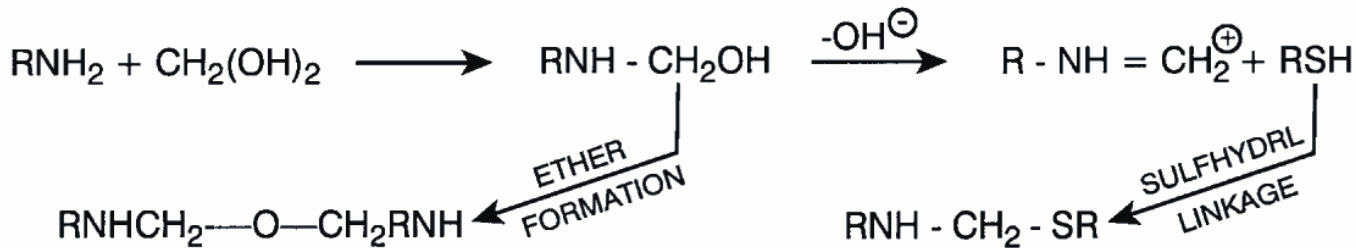
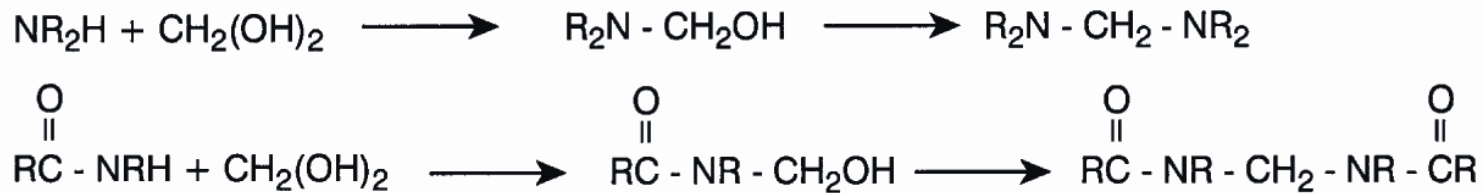
III- indogotine (indigo)
MW = 262 da



IV- leucoindigo
MW=264 da

Reakce proteinů s formaldehydem

Reakcí volné aminoskupiny proteinu s formaldehydem vzniká Schiffova báze. Tato reakce se uplatňuje při konzervaci anatomických preparátů formalínem (35-40 % vodný roztok formaldehydu). Též mumifikace (USA)

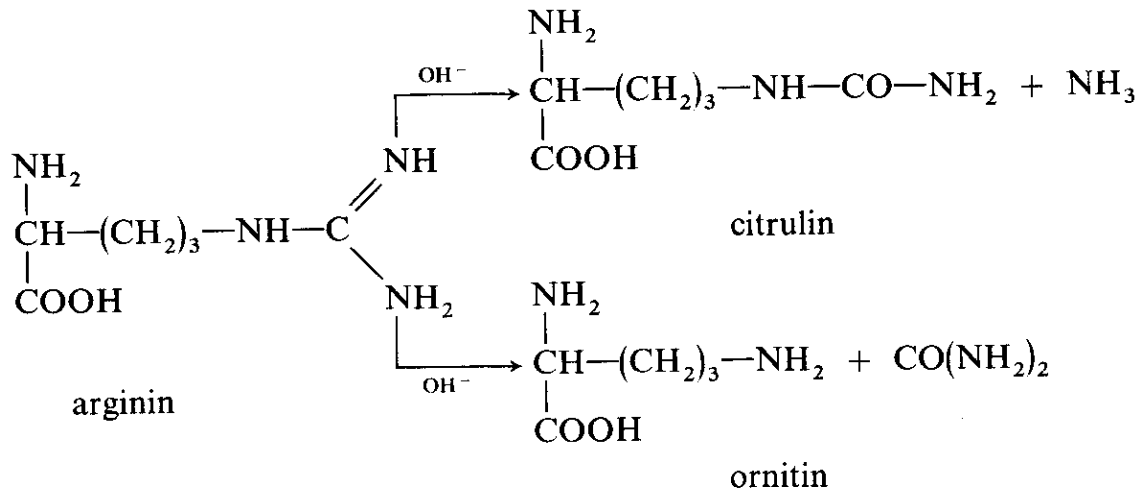


Galalit (umělá rohovina) byl objeven roku 1897 a v roce 1899 patentován Adolphem Spittelerem a Wilhelmem Krischem. Roku 1900 byl předveden na pařížské světové výstavě. Říká se, že na počátku všeho byla kočka zapomenutá v laboratoři, která převrhla láhev s formalínem do své misky s mlékem. Pravděpodobnější je pokus o využití konzervačních vlastností formalínu proti degradaci kaseinové hmoty. Tento materiál znamenal převrat v knoflíkářském průmyslu možností různých strukturálních efektů a možností imitovat celou řadu materiálů: rohovinu, želvovinu, slonovinu, dřevo, apod. Ve 30. letech byl rovněž používán při výrobě šperků, per, držadel deštníků, kulečnickových koulí a kláves (nahradil slonovinu), aj. Galalit je nehořlavý a dá se snadno leštit. Svojí porozitou je ideální pro barvení. Nelze ho tavit, vyrábí se ve formě desek a trubek k mechanickému opracování.



Rozklad argininu v alkalickém prostředí

V alkalickém prostředí dochází k rozkladu argininu na ornithin (za vzniku močoviny) a/nebo, méně často, na citrulin (za vzniku amoniaku). Reakce je významná hlavně v pozdějším stupni alkalické degradace kolagenu.



Reakce se uplatňuje m.j. i při loužení usně.

Horka-Ondrej

Existují pokusy o využití reakce k datování kostí. Metoda selhala při datování lebky z paleolitické lokality Skalka u obce Horka-Ondrej na Spiši. Vysoký obsah ornitinu indikoval paleolitické stáří, radiokarbonové datování ukázalo, že jde o novověký materiál.



V roce 1988 v travertinu u Hôrky-Ondreje našla lidská lebka. Objev však hned od počátku budil u mnoha archeologů podezření, protože šlo o lebku zcela moderního typu. Jak se nakonec ukázalo, pochyby byly zcela na místě – šlo o podvod. Roku 2003 se k němu v televizi přiznali dva brigádníci, v době vykopávek teprve patnáctiletí. Vedoucí archeologické brigády jim prý slíbila, že najdou-li něco „velkého“, dostanou volno a navíc i nějakou tu korunu odměny. A tak se snažili. Na starém hřbitově ukradli lebku, čtyři dny ji máčeli v termálním prameni, pak ji zakopali na lokalitě a další den opatrně „objevili“.

Mykolové kyseliny

Součást buněčných stěn mykobakterií.

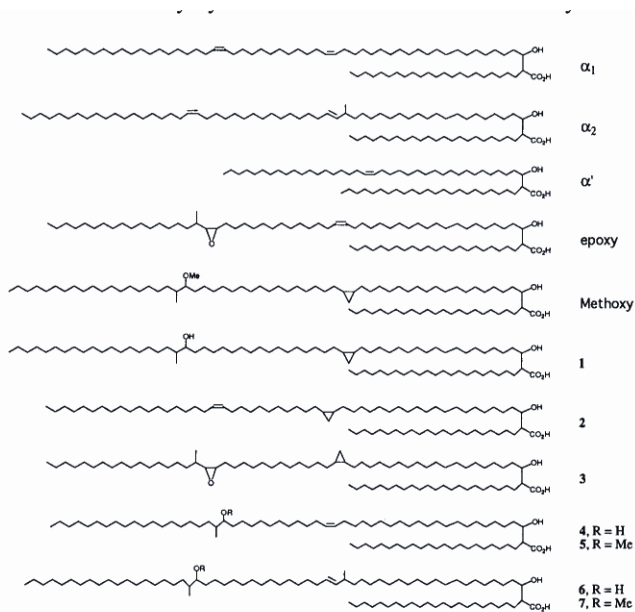
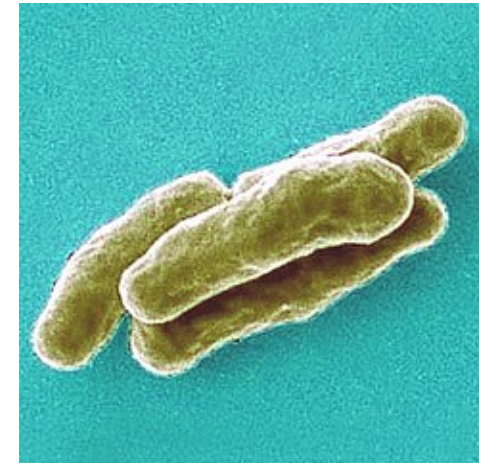


FIG. 2. Structures of mycolic acids.

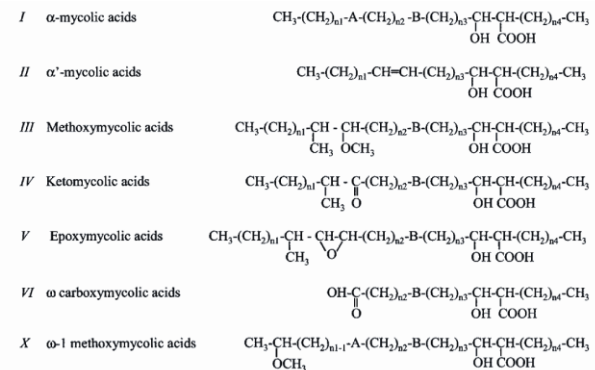
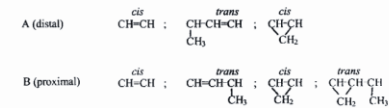


Figure 1. Structures of the major mycolic acids described in mycobacteria.



The main values of n_1 and n_3 are 15, 17, and 19; those of n_2 depend on the nature of A and B. When no methyl branch is present in A and B, or when a methyl branch occurs in both A and B, n_2 is 12, 14, and 16. In contrast, when a methyl branch is present in A or B, n_2 is 13, 15, or 17. n_4 is always 19, 21, or 23.

Mykolové kyseliny



Fig. 1: spinal tuberculosis. The affection of the upper thoracic vertebrae resulted in the collapse of T2 and ankylosis of T1-3. Site: Magyarhomorög-Könyvadómb, X-XI centuries grave No. 94, female, adult.

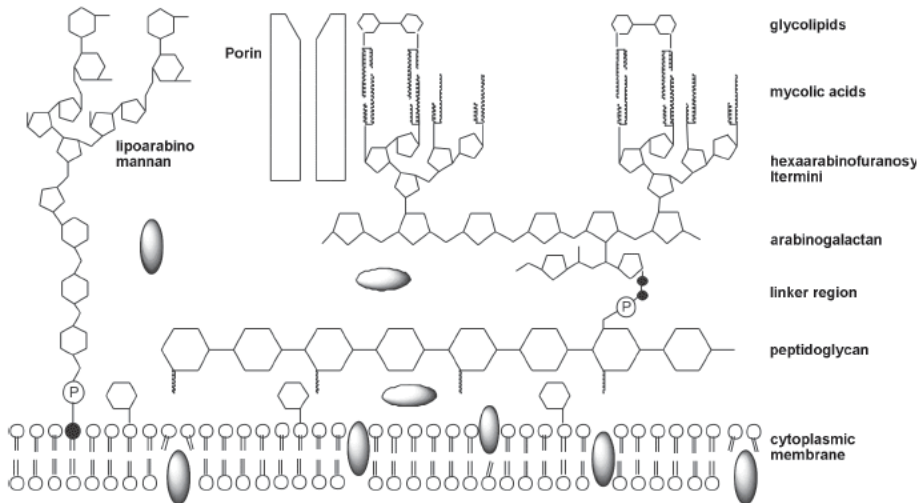


Fig. 1: schematic representation of the mycobacterial cell wall (not drawn to scale). The cytoplasmic membrane is encapsulated by a layer of peptidoglycan. The peptidoglycan backbone is attached to arabinogalactan through an unusual disaccharide phosphate linker region. The arabinogalactan is a branched-chain polysaccharide consisting of a proximal galactose chain linked to a distal arabinose chain. The hexaarabinofuranosyl termini of arabinogalactan are esterified to mycolic acids. The mycolic acid chains are shown perpendicular to the cytoplasmic membrane with the exposed chains interacting with the mycolic chains of trehalose dimycolate. Another major component non-covalently associated to the mycobacterial cell wall is the immunogenic lipoarabinomannan, which is attached to the cytoplasmic membrane by a phosphatidylinositol anchor. Small and hydrophilic solutes diffuse through water-filled protein channels, porins, whereas hydrophobic compounds use the lipid pathway. Proteins are represented by solid oval bodies.

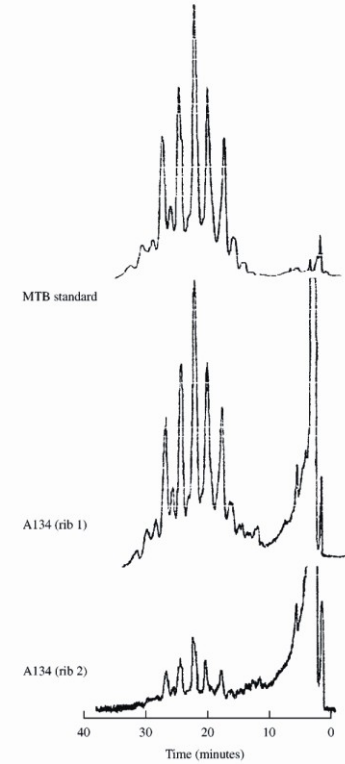


Fig. 2 Initial reverse-phase HPLC separations of anthrylmethyl esters of total mycolic acids from A134 (ribs 1 and 2), and the *Mycobacterium tuberculosis* control. The total fraction of mycolic acid derivatives was collected, in each case, for subsequent analysis by normal-phase HPLC (Fig. 3). Conditions are detailed in 'Materials and Methods'.

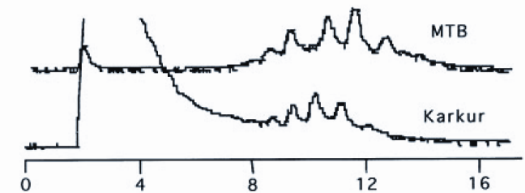


Fig. 2 Initial reverse-phase HPLC separations of anthrylmethyl esters of mycolic acids from calcified pleura from Karkur, compared with those from *Mycobacterium tuberculosis* (MTB) standard. Methods are detailed in Minnikin *et al.* 1993

Tetracykliny

Antibiotika (od konce 40. let)

Produkty metabolismu plísňí a
mycet (např. Streptomycety)

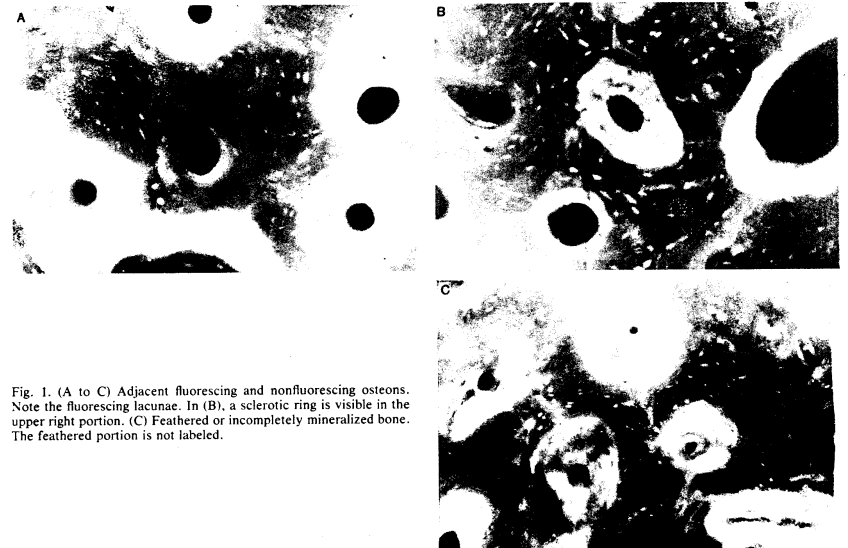
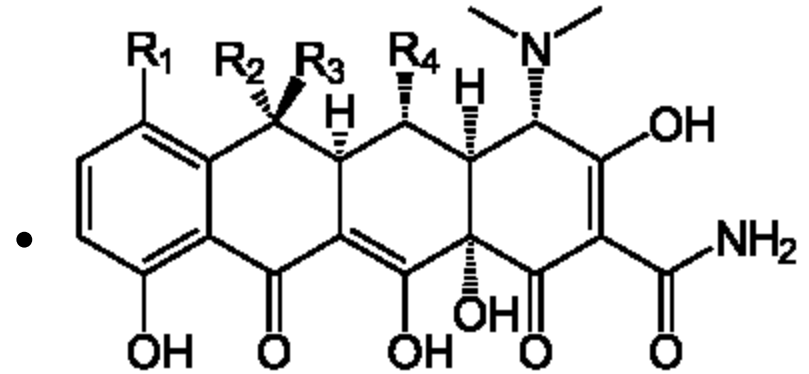


Fig. 1. (A to C) Adjacent fluorescing and nonfluorescing osteons. Note the fluorescing lacunae. In (B), a sclerotic ring is visible in the upper right portion. (C) Feathered or incompletely mineralized bone. The feathered portion is not labeled.

Působení plísní

- změny histologické struktury (krátery, tunely) – plísně i bakterie
- červenofialové změny na kostech (možnost záměny za krev či barvivo)
- rekrystalizace kostního minerálu v důsledku změny pH
- fluorescence kostí v UV světle (metabolické produkty plísní – tetracykliny mají vysokou afinitu ke kosti – vznik komplexů a chelátů)

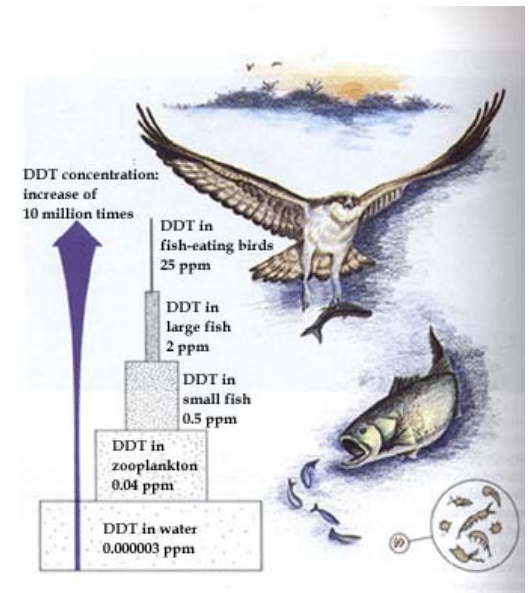
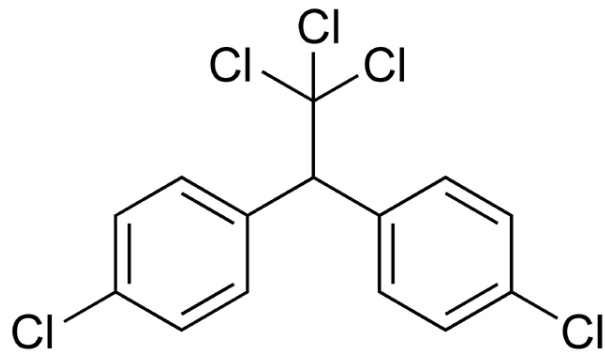


Tetracykliny se používají jako léčiva a ke sledování růstu kostní tkáně. Při dlouhodobějším užívání zanechávají typické zbarvení zubů.

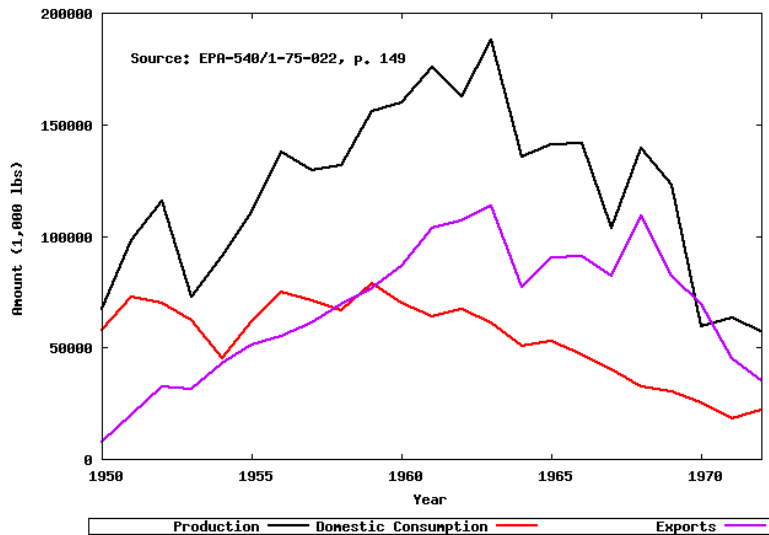
Chlorované pesticidy



DDT



Domestic Production, Consumption, and Exports of DDT in the United States, 1950-1972



HCH (lindan)

Technický lindan je tvořen zejména gama-isomerem hexachlorocyclohexanu, HCH (99%). Pět ostatních isomerů se v technickém lindanu opět vyskytuje, nemsají však insekticidní účinek.

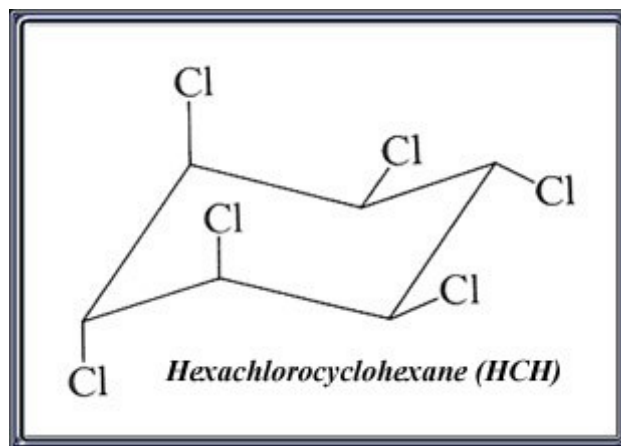




Figure 1. DDT crystals on the surface of a wooden sculpture.



Figure 3 The powder seen on these objects from the 'Arkæologikælderen' is DDT in approximately 20% concentration.

Chlorované látky a muzejní exponáty

Table 1 Survey of ab-/adsorption losses of insecticides from five different materials. All losses are given in % in proportion to reference.

	Pinewood	Woven wool	Paper	Veg. tanned leather	Duck down
p-dichlorobenzene	34	43	31	0	43
Naphthalene	11	36	6	0	13
Lindane	6	0	0	3	0
Aldrin	7	2	1	1	0
Dieldrin	12	11	10	0	5
DDT	19	13	13	7	0
Methoxychlor	0	0	0	1	0

Table 2 Insecticides found in the 118 samples taken: number analyzed, results of analysis, and detection limits for each insecticide. Control analyses have not been performed on the amounts of lindane, aldrin and dieldrin found.

Name	Number of analyzed samples	Analysis results (mg/g sample material)	Detection limit (mg/g sample material)
p-dichlorobenzene	96	No positive, many traces	0.062
Naphthalene	96	26 pos = 27% $\bar{x}_{tot} = 0.02$ $\bar{x}_{pos} = 0.07$	0.005
Lindane	102	2 pos = 2% $\bar{x}_{pos} = 0.08$	0.012
Aldrin	102	1 pos = 1% $\bar{x}_{pos} = 0.90$	0.017
Dieldrin	102	1 pos = 1% $\bar{x}_{pos} = 0.60$	0.017
DDT	102	50 pos = 49% $\bar{x}_{tot} = 17.99$ $\bar{x}_{pos} = 37.87$ $\bar{x}_{pos > 5} = 206.40$ (9 samples) $\bar{x}_{pos \leq 5} = 0.87$ (41 samples)	0.039
Methoxychlor	102	28 pos = 27% $\bar{x}_{tot} = 0.86$ $\bar{x}_{pos} = 3.14$	0.021

Table 3 The vapour pressure of the seven analyzed insecticides. Data from The Pesticide Manual, British Crop Protection Council (1979)

Name	Vapour pressure
p-dichlorobenzene	92.0 Pa at 20°C
Naphthalene	6.5 Pa „ „
Lindane	1.3 mPa „ „
Aldrin	700 μPa „ „
Dieldrin	400 μPa „ „
DDT	25 μPa „ „
Methoxychlor	very low

Chlorovaná látky v muzejních exponátech

Table 2. Geometric means (95% confidence intervals) for DDT compounds and other selected organochlorine residues in skin of free-tailed bats from Carlsbad Cavern (concentration values are expressed in $\mu\text{g/g}$ lipid weight; means for each chemical with shared letters are not significantly different)

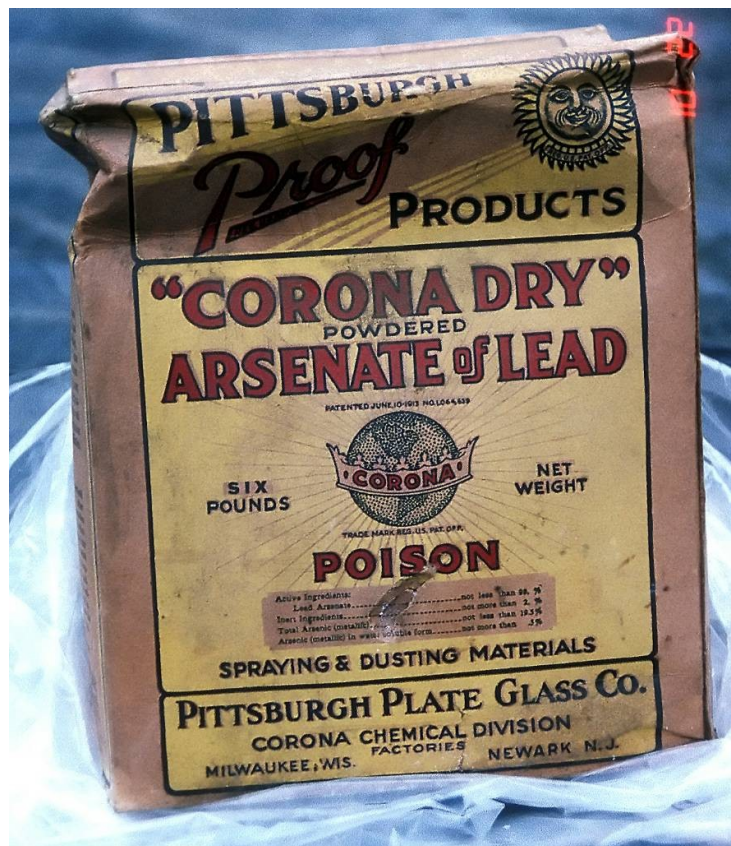
Residue	Year				
	1930 (n = 3)	1956 (n = 4)	1965 (n = 8)	1973 ^a (n = 5)	1988 (n = 6)
DDE	14.7A (7.28–29.7)	27.2AB (17.2–42.9)	86.3BC (69.6–107)	128C (48.7–335)	30.8AB (9.31–102)
DDT	21.5A (10.7–43.4)	23.1A (14.5–36.9)	32.5A (28.3–37.5)	2.33B (1.32–4.10)	1.30B (0.504–3.33)
DDE/DDT	0.682A (0.535–0.869)	1.17A (1.09–1.27)	2.65A (2.19–3.21)	54.9B (35.3–85.4)	23.8B (5.72–99.0)
DDTs toxic load ^b	22.5AB (11.1–45.5)	25.0AB (15.6–39.8)	38.4A (33.5–44.1)	10.9BC (4.54–26.3)	3.96C (1.51–10.4)
o,p'-DDT	11.3A (7.72–16.6)	6.40A (5.35–7.65)	7.79A (6.81–8.92)	—	0.489B (0.272–0.881)
PCBs	79.7A (44.1–144)	76.7A (54.7–108)	64.3A (56.7–72.9)	—	23.1B (11.0–48.2)
Dieldrin	0.897A (0.523–1.54)	1.36A (0.898–2.06)	1.91AB (1.78–2.05)	—	4.62B (1.44–14.9)
Lindane	0.786A (0.623–0.993)	1.47A (1.27–1.69)	1.03A (0.878–1.21)	—	0.267B (0.126–0.563)

^a Data were estimates based on analyses of whole bats minus gastrointestinal tract; see text for further explanation.

^b Equivalent to $\mu\text{g/g}$ DDT plus ($[\mu\text{g/g DDE}]/15$); see text for further explanation.

Arsen

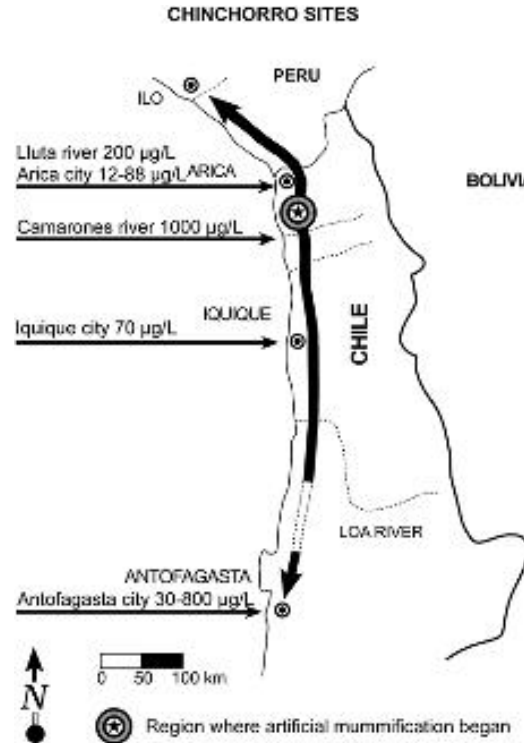
se používal jako pesticid především k ochraně dřeva před hnilobou a rozkladem. V minulosti se arsen používal také v jedech na krysy, mravence a v přípravcích na hubení plevele.



Arseniasis

Atacama
(Sev. Chile)

38 – 220 ppm
As ve vlasech



Mumie Chinchorro
7000 – 600 let

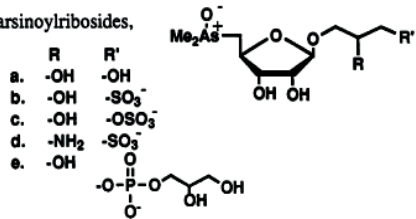
Chronická otrava arsenem způsobuje zdravotní problémy od předčasných porodů, porodů mrtvých dětí, kojenecké úmrtnosti, kožních poruch, zpomalení růstu, neurologických poruch a rakoviny až po rozštěp patra a rozštěp páteře.

Speciace arsenu

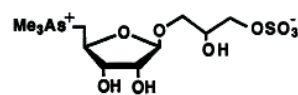
Table 1 Arsenic species encountered in biological or environmental samples

- | | |
|---|---|
| 1. arsenic(III), | AsO_3^{3-} |
| 2. arsenic(V), | AsO_4^{3-} |
| 3. dimethylarsenic acid, DMAA | $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$ |
| 4. methylarsonic acid, MMAA | MeAsO_3H_2 |
| 5. trimethylarsine, | Me_3As |
| 6. trimethylarsine oxide, TMAO | $\text{Me}_3\text{As}^+\text{O}^-$ |
| 7. tetramethylarsonium ion, | Me_4As^+ |
| 8. arsenobetaine (trimethylarsonioacetate), | $\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ |
| 9. arsenocholine (2-trimethylarsonioethanol), | $\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| 10. dimethylarsinoylethanol, | $\text{Me}_2\text{As}^+(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |

11. dimethylarsinoylribosides,



12. trimethylarsonioriboside "sulphate ester"



13. dimethylarsinoylribosyl "phospholipid"

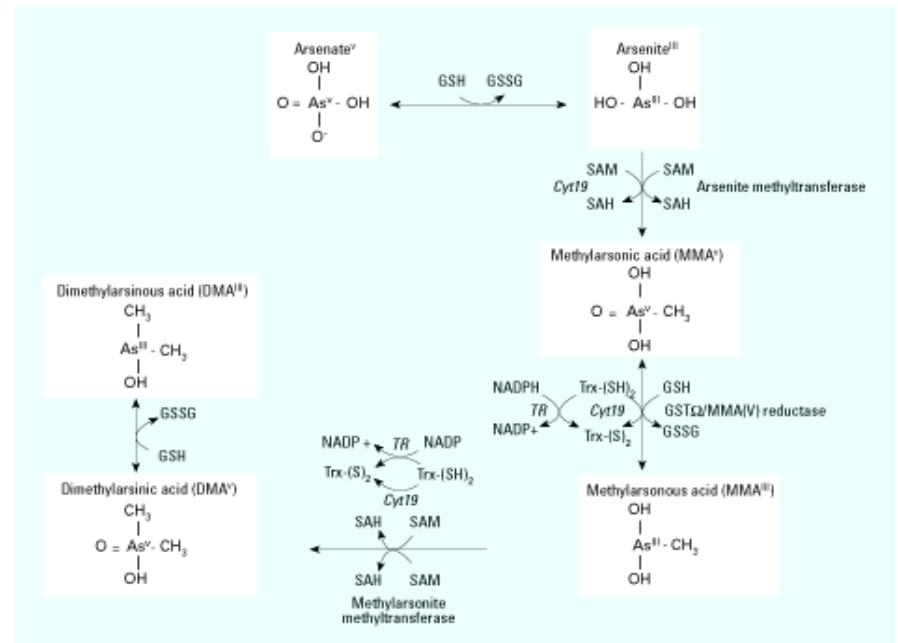
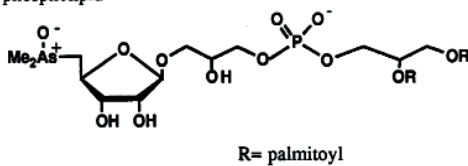


Figure 1. Arsenic metabolic pathway. Arsenate is reduced to arsenite in a reaction thought to be dependent on GSH or other endogenous reductants. Abbreviations: GSH, glutathione; GSSG, glutathione disulfide; GST, glutathione-S-transferase; SAH, S-adenosylhomocysteine; SAM, S-adenosylmethionine; TR, thioredoxin reductase. Arsenite then undergoes an oxidative methylation, with SAM as the methyl donor, forming MMA^V and SAH. MMA^V is reduced to MMA^{III} before a subsequent oxidative methylation step yielding DMA^V and SAH. Little is known regarding *in vivo* reduction of DMA^V to DMA^{III}. Enzymes capable of catalyzing the illustrated reactions include *Cyt19* (Lin et al. 2002), arsenite methyltransferase and methylarsonite methyltransferase (two activities of one enzyme) (Zakharyan et al. 1995), and MMA^V reductase (also known as GST-Ω) (Zakharyan et al. 2001).

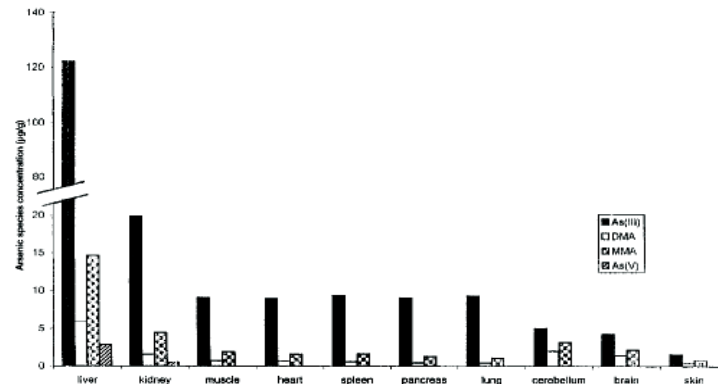


Fig. 2. Concentrations of arsenic species in organs (µg/g dry weight).



Simon Bolívar zemřel na chronickou otravu arzenem, která se dále komplikovala bronchiektáziemi a rakovinou plic. Kontakt s arzenem byl v důsledku pití kontaminované vody v Peru nebo v důsledku léčebného použití arzenu.



Napoleon Bonaparte trpěl chronickou otravou arzenem patrně v důsledku kontraktu s tapetami obsahujícími barviva na bázi arsenu.



copper arsenite
(Scheele's green)
copper aceto arsenite
(Emerald green)

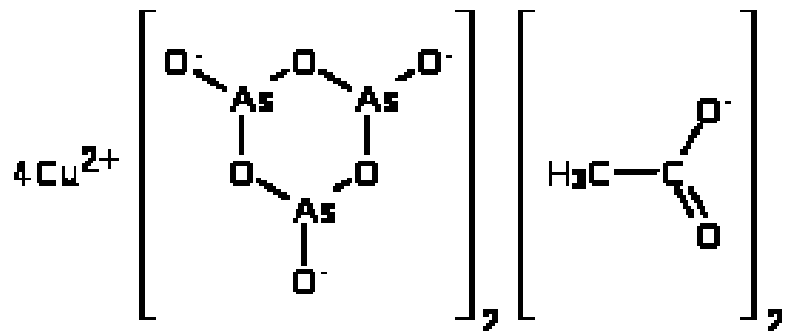
Scheeleova zeleň je žlutozelený pigment s převažující složkou arsenitanu měďnatého. Ve skutečnosti skládá z mnoha různých sloučenin, např. $\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3$, CuHAsO_3 , $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuAsO_2 , $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ a $2\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oproti pigmentům na bázi uhličitanu měďnatého je Scheeleova zeleň zářivější a stálejší. Vzhledem k obsahu mědi však měla tendenci časem blednout a za přítomnosti sirovodíku a sulfidů dokonce černat.

Scheeleova zeleň se v 19. století používala jako pigment pro barvení papíru a tapet, bavlněných a lněných tkanin, voskových svíček, dětských hraček a dokonce i cukrovinek. Ve 30. letech 20. století byla použita jako insekticid.



Svinibrodská (schweinfurtská) zeleň (triarsenitan-octan měďnatý; také Pařížská zeleň, Vídeňská zeleň, smaragdová zeleň) je vysoce toxický smaragdově zelený krystalický prášek. Používala se jako syntetické barvivo, rodenticid a insekticid.



Na počátku 20. století bylo hojně rozšířeno (zejména v Americe) použití směsi svinibrodské zeleně a hydrogenarseničnanu olovnatého jako insekticidu v jabloňových sadech. Ve 40. letech 20. století byla svinibrodská zeleň rozprašována z letadel na Sardinii a Korsice jako insekticid proti malárii. Byla též použita na hubení krys v pařížské kanalizaci, odtud též název *Pařížská zeleň*.

Pro zářivý zelený odstín, dobré krycí schopnosti, světelnou stálost a odolnost vůči povětrnostním podmínkám byla oblíbena u malířů, jako např. anglický krajinář William Turner, impresionisté Claude Monet a Auguste Renoir i postimpresionisté Paul Gauguin, Paul Cézanne a Vincent van Gogh.

V 19. století se zejména *Scheeleova zeleň* a později též *svinibrodská (pařížská) zeleň* používala k barvení látek na zeleno. Proto ve viktoriánské době řada žen (včetně švadlen) měla zdravotní problémy či dokonce umírala. K symptomům otravy patřily zelené ruce, žluté nehty a hluboké jizvy.



Oba pigmenty, *Scheeleova* i *svinibrodská zeleň*, byly hojně používány k výrobě tapet. Toxické sloučeniny arsenu se z nich mohly uvolňovat dvěma způsoby:

1. Nepatrné částičky pigmentu se mohly uvolnit do ovzduší (odkud mohly být absorbovány plícemi) a/nebo se stát se součástí prachu.

2. Působením vyšší teploty, vlhkosti a mikroorganismů (zejm. plísní), se z tapet uvolňují toxické plyny AsH_3 nebo $As(CH_3)_3$. $As(CH_3)_3$ je však velmi málo toxický a zřejmě tak nebyl zdrojem otrav.



Kulečnickový sál na zámku Krásný vrch (sev. úpatí Rychlebských hor) – tapety barvené Scheeleho zelení.



Hromadná otrava cukrovinkami v Bradfordu

Náhodná otrava arsenikem v Bradfordu v Yorkshire roku 1858. Z více než 200 intoxikovaných jich 20 zemřelo, ostatní měli vážné zdravotní problémy. Místo neškodného prášku zvaného „daft“ (směs drceného vápence a sádry) byl do cukroví omylem přidán arsenik. Obě bílé práškovité látky byly skladovány vedle sebe v nedostatečně označených nádobách.

