

Prokeš, Lubomír; Procházková, Markéta; Kuča, Martin; Parma, David; Fojtík, Pavel; Humpola, David

Identifikace tmavých smolných hmot z neolitických nálezů na Moravě

Sborník prací Filozofické fakulty brněnské univerzity. M, Řada archeologická.
2009-2010, vol. 58-59, iss. M14-15, pp. [113]-130

ISBN 978-80-210-5654-1

ISSN 1211-6327

Stable URL (handle): <https://hdl.handle.net/11222.digilib/125717>

Access Date: 02. 12. 2024

Version: 20220831

Terms of use: Digital Library of the Faculty of Arts, Masaryk University provides access to digitized documents strictly for personal use, unless otherwise specified.

LUBOMÍR PROKEŠ – MARKÉTA PROCHÁZKOVÁ – MARTIN KUČA – DAVID PARMA –
PAVEL FOJTÍK – DAVID HUMPOLA

IDENTIFIKACE TMAVÝCH SMOLNÝCH HMOT Z NEOLITICKÝCH NÁLEZŮ NA MORAVĚ

Využívání březové smoly bylo známo již ve středním paleolitu (GRÜNBERG et al. 1999; KOLLER et al. 2001; MAZZA et al. 2006) a pokračovalo v mladém paleolitu a mezolitu (AVELING – HERON 1998; 1999). V neolitu a eneolitu (i v pozdějších obdobích) jednak roste množství nálezů této hmoty, jednak se rozšiřuje škála způsobů jejího využití. Na rozdíl od sousedních zemí (Rakousko, Polsko) nebyla identifikaci těchto nálezů věnována (minimálně pro období neolitu) větší pozornost, v publikacích je obvykle pouze zmiňována jejich přítomnost, případně funkce, viz např. neolitické nálezy z Kralic na Hané (ŠMÍD 2008), Těšetic-Kyjovic (OLIVA 1996) a Znojma (KOVÁRNÍK 2003–2004). Z tohoto důvodu jsme přistoupili k analýze několika vzorků smolných hmot z nálezů neolitického stáří z území Moravy.

HORÁKOV – „Čtvrtky“ (okr. Brno-venkov), objekt 507

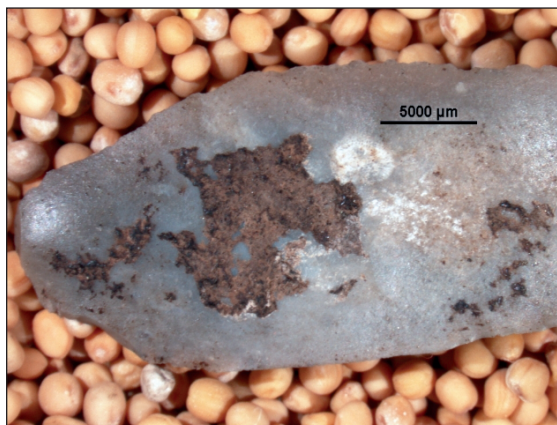
Archeologickým výzkumem byly v průběhu rekonstrukce kanalizace v katastru obce Horákov dokumentovány pozůstatky pravěkého osídlení v plošně zkoumaném prostoru deponie zeminy, založené na známé archeologické lokalitě „Čtvrtky“ (ČERVINKA 1902, 74; 1905, 180–181; SKUTIL 1946, 59, 62; PODBORSKÝ et al. 1977, tab. 5; KAZDOVÁ 1984a, 241, obr. 54: 1; 62: 3, 4, 9; tab. 103). Z lokality jsou doloženy reliкty osídlení fáze Ib kultury s MMK a doby halštatské (PARMA 2010).

1. Čepel s příčnou retuší a leskem na laterální straně artefaktu. Rohovec typu Krumlovský les, varieta II. Délka 4,4 cm, šířka 1,2 cm. Vzhledem k velmi malému množství organické hmoty nebyl z artefaktu odebrán vzorek.

2. Čepel s laterální retuší na bazální straně a retuší vzniklou opotřebením na terminální části laterální strany, s leskem na laterální straně. Rohovec typu Krumlovský les, varieta II. Délka 3,7 cm, šířka 1,6 cm. Část vzorku byla odebrána k chemické analýze (obr. 1).

KRALICE NA HANĚ – „Kralický háj“ (okr. Prostějov), objekt 597

Na lokalitě mladšího vývojového úseku kultury s lineární keramikou (FOJTÍK 2006), kdy již část materiálu nese výrazné projevy železovské skupiny a šarec-



Obr. 1. Horákov. Zbytky organické hmoty (foto M. Nývltová Fišáková).



Obr. 2. Kralice na Hané. Zbytky organické hmoty v ryté výzdobě (foto L. Prokeš).

kého stupně, byl nalezen zlomek spodní části nádoby s vhloubenou výzdobou v podobě rytých linií a notové značky se stopami černé smolné hmoty (obr. 2).

KRHOV – „Utopenec“ (okr. Třebíč)

Záchranný výzkum monokulturní lokality III. stupně kultury s lineární keramikou u Krhova na Českomoravské vrchovině poskytl cenný soubor keramiky, osteologického materiálu a štípané a broušené industrie (VOKÁČ 2008).

1. Fragment tlustostěnné nádoby, na vnější straně oxidačně vypálené, s přítomností hrubého ostříva. Organická hmota tvoří úzký proužek při okraji jednoho z lomů z vnější strany nádoby. Severní polovina rybníka, sběr, inv. č. 69/06-255 (obr. 3).

LEŠANY – „Vinohrádky“ (okr. Prostějov), objekt 506

Kultuře s vypíchanou keramikou patří rozsáhlý hliník (obj. 506), který poskytl reprezentativní materiál fáze IVa této kultury spolu se zlomky nádob kultury s moravskou malovanou keramikou (torzo reparovaného hrnce se dvěma rohatými uchy, zlomky tenkostěnných pohárků s červenou malbou aj.; FOJTÍK 2005). Tato skutečnost řadí získaný soubor k důležitým pramenům pro poznání chronologických a geografických vztahů obou kulturních celků v prostoru střední Moravy (k tomu např. KAZDOVÁ 2001). K analýze bylo použito torzo hrnce se dvěma rohatými uchy, které nese stopy reparace – „lepení“ – černou smolnou hmotou (obr. 4).

SLATINKY – „Močilky“ (okr. Prostějov), objekty 539 a 592

Záchranný výzkum polykulturní lokality v Slatinkách (ŠMÍD 2003) přinesl mj. doklady osídlení kultury s lineární keramikou fáze Ib a IIa dle relativní chronologie (HUMPOLA 2007). Při výzkumu byly získány fragmenty z dvou nádob



Obr. 3. Krhov. Zbytky organické hmoty (foto L. Prokeš).

nesoucí na svém povrchu smolnou hmotu (obr. 5). V jednom případě byla smolná hmota použita záměrně k upevnění schránek třetihorních měkkýšů do linií ornamentu. Z důvodů fragmentárnosti schránek nebylo možné blíže určit jejich stáří. V druhém případě byly smolou vyplněny notové značky na ornamentu nádoby.

1. Tři fragmenty z globulární nádoby. Jemný plavený materiál. Kurvilineární ornament: prostá rytá linie, šířka linie/žlábků 3 mm. Smolná hmota jen v malých úsecích ornamentu; ve smole upevněny schránky měkkýšů.



Obr. 4. Lešany. Zbytky organické hmoty na reparované nádobě (foto L. Prokeš).

2. Velký fragment globulární nádoby. Jemný plavený materiál. Oběžná linie pod okrajem a na ni šikmo napojené linie; kruhové notové značky ve středu, na spojích a okrajích linií. Smolnou hmotou vyplněny jen notové značky.

TĚŠETICE-KYJOVICE – „Sutny“, okr. Znojmo, objekt 739

Na známé polykulturní lokalitě v Těšeticích-Kyjovicích je mj. doloženo silné neolitické osídlení kulturami s lineární, vypíchanou a moravskou malovanou keramikou (KAZDOVÁ 1984a; PODBORSKÝ 1988; KUČA et al. 2010. Z výzkumné sezóny 2009 byla získána mj. čepel s výraznými stopami dehtu, která se stala předmětem dalšího rozboru.

1. Zlomená čepel s laterální retuší. Rohovec typu Krumlovský les, varieta I. Zachovaná délka 2,6 cm, šířka 1,2 cm (obr. 6).

Z této lokality pochází ještě řada dalších nálezů smolných hmot, které dosud nebyly zkoumány (srov. OLIVA 1996).

VEDROVICE – „Za dvorem“, okr. Znojmo.

Ze známé polykulturní lokality (např. PODBORSKÝ et al. 2002 s lit.) byl sběrem roku 1997 jedním z autorů (M. K.) získán fragment nádoby patřící do II.



Obr. 5. Slatinky. Zlomky nádoby se schránkami měkkýšů vlepěnými do ryté výzdoby smolnou hmotou (foto D. Humpola).



Obr. 6. Těšetice – Kyjovice. Zbytky organické hmoty (foto M. Nývltová Fišáková).

stupně kultury s LnK, který měl notovou výzdobu vyplněnou smolnou pastou (obr. 7); stal se předmětem další analýzy.

Metoda

K analýze vzorků, provedené na Ústavu chemie PřF MU (L. Prokešem a M. Procházkovou), byly použity dvě různé metody hmotnostní spektrometrie. Pro dostatečné množství vzorku byla provedena analýza chloroformového extraktu vzorku metodou plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS): plynovou chromatografií byla provedena separace vzorku



Obr. 7. Vedrovice. Zbytky organické hmoty v ryté výzdobě (foto L. Prokeš).

na jednotlivé složky, ty byly následně identifikovány pomocí hmotnostní spektrometrie (GRÜNBERG et al. 1999; KOLLER et al. 2001; LUCQUIN et al. 2007; PROCHÁZKOVÁ 2008). Pro identifikaci malých množství vzorku byla použita hmotnostní spektrometrie s přímým vstupem (DI-MS): hmotnostní spektrum se získává pro celou směs, přítomnost a intenzita charakteristických iontů indikuje přítomnost určitých komponent nebo jejich skupin (REGERT – ROLANDO 2002; PROKEŠ – HLOŽEK 2007; PROCHÁZKOVÁ 2008).

Asi 5–10 mg vzorku bylo extrahováno cca 1 ml chloroformu v ultrazvuku (2 × 15 min.) ve skleněné zkumavce. Extrakt byl přečištěn prolitím přes skelnou vatu. DI-MS analýzy byly nejprve prováděny na hmotnostním spektrometru Trio 1000 (Fisons Instruments) (vzorky z lokalit Kralice na Hané, Krhov, Lešany, Slatinky), později na GC-MS QP 2010 (Shimadzu) (Horákov, Těšetice-Kyjovice, Vedrovice). Teplotní program: 2 min při 50 °C, potom 50 °C min⁻¹ do 350 °C a při této teplotě další 2 minuty. Teplota iontového zdroje byla vždy nastavena na 200 °C, během analýzy bylo skenováno rozmezí hmotností od 40 do 1000 m/z.

GC-MS analýza byla provedena na GC-MS QP 2010 (Shimadzu). Objem nástřiku 0,1–5,0 µl byl v režimu splitless, teplota nástřiku 300 °C. K separaci byla použita kapilární kolona DB-XLB (délka 30 m, průměr 0,25 mm, tloušťka vrstvy 0,25 µm). Tlak helia byl 150 kPa, teplota rozhraní (interface) 320 °C a teplota iontového zdroje 200 °C. Byla použita elektronová ionizace (EI) s energií 70 eV. Měření byla prováděna v modu Scan (m/z 40–1000). Teplotní program: 80 °C (1 minuta), potom 10 °C/min. do 320 °C a potom 20 minut při této teplotě.

Výsledky

Metodou GC-MS (obr. 8, 9) byly – na základě získaných hmotnostních spekter – ve vzorcích z Krhova a Lešan zjištěny triterpenoidní komponenty, z nichž se pomocí standardní knihovny spekter podařilo identifikovat lupa-2,20(29)-dien, lupa-2,20(29)-dien-28-ol, lupenon, lupeol, betulon a betulin.

V hmotnostních spektrech získaných metodou DI-MS (obr. 10–16) byly přítomny výrazné signály (píky), charakteristické pro štěpení triterpenoidních molekul (REGERT – ROLANDO 2002).

Hmotnostní fragment m/z 189 je charakteristický pro fragmentaci triterpenoidních molekul s lupanovým skeletem s hydroxylovou skupinou v poloze 3. Vzniká fragmentací uhlíkového skeletu ve vazbách 9-11 a 8-14 a ztrátou molekuly H₂O. Fragment m/z 203 obsahuje oproti iontu m/z 189 navíc methylenovou skupinu. Typické jsou také molekulové píky lupenonu (m/z 424), lupeolu (m/z 426) a betulínu (m/z 442). Pík m/z 424 také vzniká ztrátou molekuly H₂O z molekuly betulínu; z betulínu vzniká též pík m/z 411 ztrátou CH₃OH radikálu a pík následně m/z 393 ztrátou molekuly vody. Pík m/z 411 odpovídá také ztrátě methylové skupiny z lupeolu, ion m/z 393 následně ztrátě molekuly H₂O. Pík m/z 409 se tvoří ztrátou methylové skupiny z molekuly lupenonu (BUDZIKIEWICZ et al. 1963; REGERT – ROLANDO 2002).

Mezi vzorky analyzovaných metodou DI-MS na různých přístrojích je patrný rozdíl v citlivosti mezi oběma přístroji, zejména v oblasti vyšších hmot (nad m/z 300).

Všechny identifikované složky jsou charakteristické pro smolu vyrobenou pyrolýzou březové kůry (GRÜNBERG et al. 1999; HABİYAREMYE et al. 2002; HAYEK et al. 1991; KOLLER et al. 2001; REGERT 2004, REGERT et al. 2003, SAUTER et al. 1997). Toto zjištění je v souladu také s obdobným nálezem z území Dolního Rakouska, kde byla březová smola zjištěna na plastice kultury s LnK z Brunn am Gebirge (SAUTER et al. 2002).

Chemické složení březové smoly

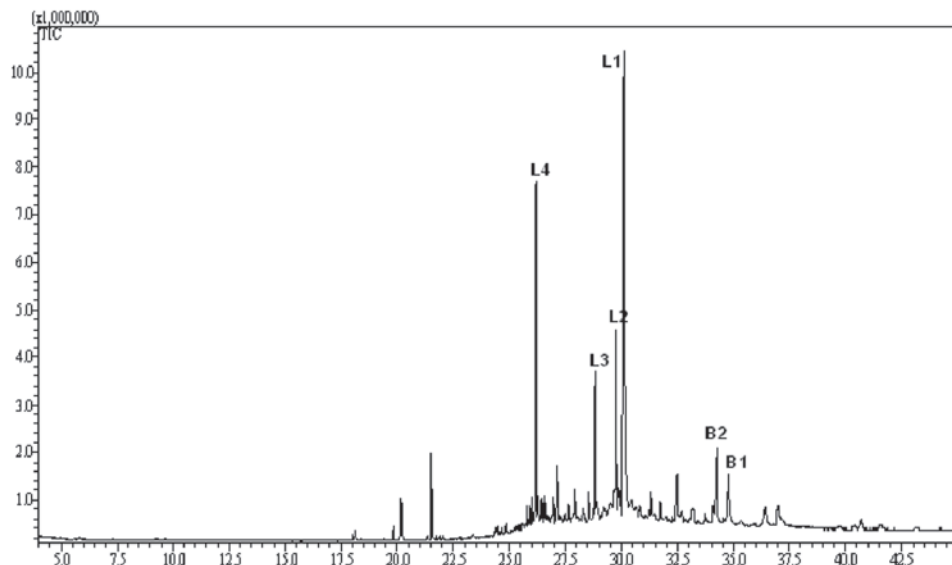
Březová kůra obsahuje celou řadu specifických složek – biomarkerů, z nichž nejvýznamnější jsou pentacyklické triterpenoidy lupeol a betulin (HABIYAREMYE et al. 2002). Březová smola, resp. březový dehet¹ se z kůry uvolňuje zahříváním na vysokou teplotu za nepřístupu vzduchu (tzv. „suchou destilací“). O způsobu výroby smoly/dehtu v neolitu (i v jiných obdobích pravěku) dosud není prakticky nic známo. Na základě experimentů, provedených různými autory, připadají v úvahu tři možné technologie.

První je suchá destilace v jednoduchých jednorázových píckách z kamenů a mazanice ze směsi písku, jílu a trávy. Vnitřek pícky byl shora vyplněn materiálem a důkladně utěsněn. Oheň byl udržován po vnějším obvodu pícky. Po tomto typu zařízení se nemusely dochovat žádné stopy (OSIPOWICZ 2006).

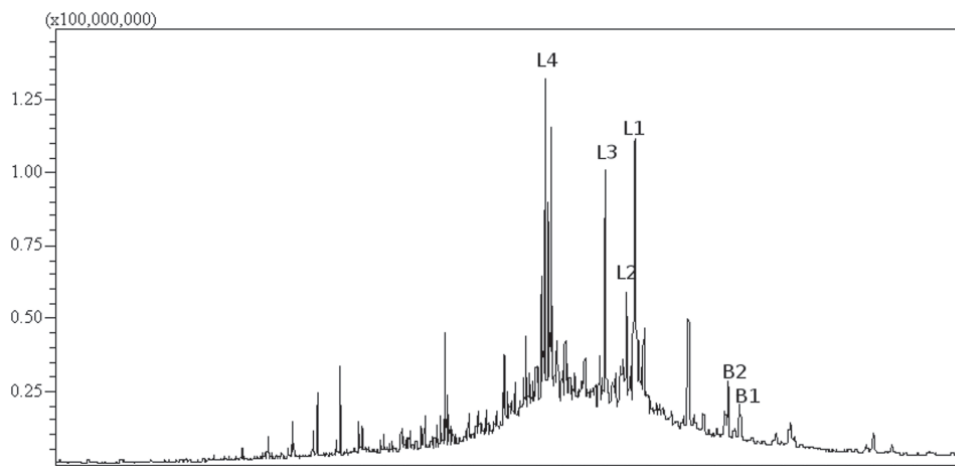
Druhou metodou bylo využití žhavých kamenů (CZARNOWSKI – NEUBAUER 1991): dno jamky bylo vyloženo rozžhavenými kameny z ohniště a ty pak byly překryty vrstvou březové kůry. Kůra byla překryta dalšími žhavými kameny a celá jamka byla následně překryta kamennou deskou, aby se omezil přístup vzduchu. Tento postup byl rovněž ověřen experimentálně, ve srovnání se smolou připravenou v keramické nádobě byla získaná hmota mnohem více znečištěna. Nelze vyloučit, že také tato technologie mohla být používána ještě v neolitu a eneolitu (WEINER 1991), jednoznačné archeologické doklady opět neznáme.

Třetí možností je suchá destilace v neprodyšně uzavřených keramických nádobách (WEINER 1988; CZARNOWSKI et al. 1990; NEUBAUER-SAUER 1997). Nádoba naplněná březovou kůrou byla neprodyšně uzavřena a poté zahřívána na vysokou teplotu. Experimentálně bylo prokázáno, že potřebné teplo lze nádobám dodávat pouze pomocí žhavého popela – výhodou tohoto postupu je víceméně konstantní teplota, na rozdíl od zahřívání přímým spalováním paliva (CZARNOWSKI et al. 1990). I když byl tento postup mnohokrát úspěšně ověřen

¹ Termínem „dehet“ se obvykle označují tekuté složky produktů suché destilace, termínem „smola“ složky pevné, obojí se však zpravidla vyskytují ve směsi, pro kterou se obvykle používá jednoho či druhého z uvedených termínů. V tomto příspěvku se budeme držet termínu smola.



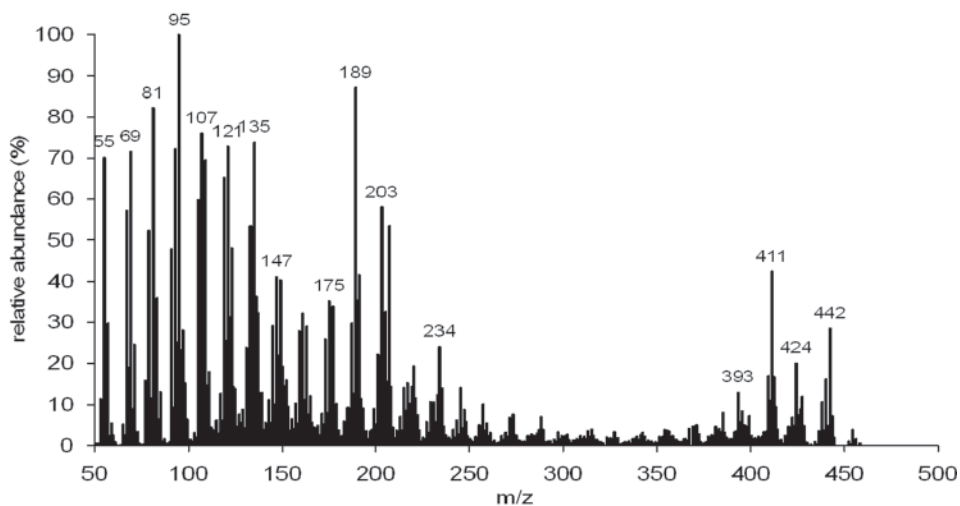
Obr. 8. Chromatogram chloroformového extraktu vzorku z Krhova (L4 lupu-2,20(29)-dien, L3 lupu-2,20(29)-dien-28-ol, L2 lupenon, L1 lupeol, B2 betulon, B1 betulin).



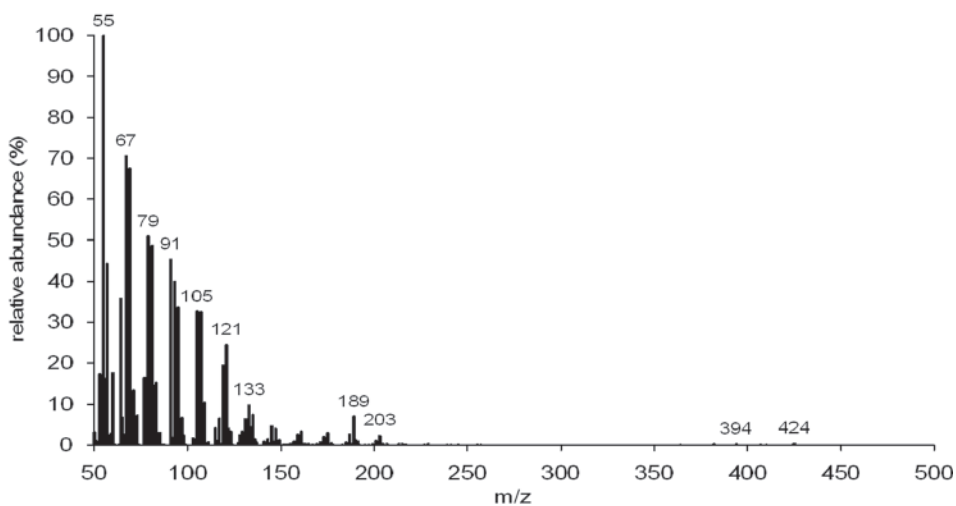
Obr. 9. Chromatogram chloroformového extraktu vzorku z Lešan (L4 lupu-2,20(29)-dien, L3 lupu-2,20(29)-dien-28-ol, L2 lupenon, L1 lupeol, B2 betulon, B1 betulin).

experimentálně, jednoznačné archeologické doklady tohoto způsobu výroby dosud nejsou pro neolit k dispozici.

V produktech suché destilace březové kůry je obsah betulinu zpravidla vyšší než v archeologických vzorcích (HAYEK et al. 1990). Obecně tak lze organické vzorky obsahující lupeol a betulin identifikovat jako produkty pyrolýzy březo-



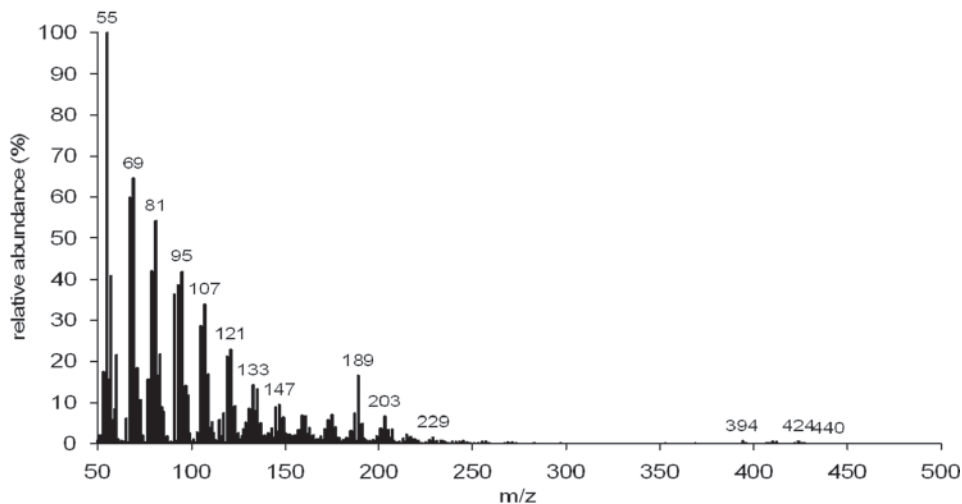
Obr. 10. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Horákova.



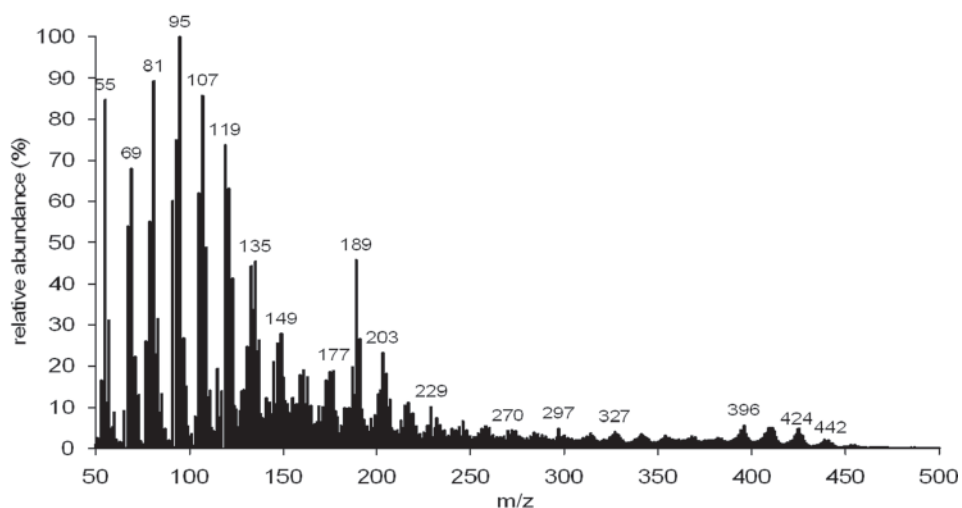
Obr. 11. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Kralic na Hané.

vé kůry (SAUTER et al. 1997; 2000), přírodní březová klovatina totiž obsahuje převážně jen sacharidy a nízkomolekulární komponenty, betulin zde zcela chybí (SAUTER et al. 2001). Přítomnost betulinu umožňuje odlišit březovou smolu také od smol z kůry ostatních druhů listnatých stromů (HAYEK et al. 1990; SAUTER et al. 2000; 2002).

V březové smole je obsah těchto komponent závislý na způsobu přípravy (destrukční suchá destilace březové kůry). Pokud byla březová kůra pyrolyzová-

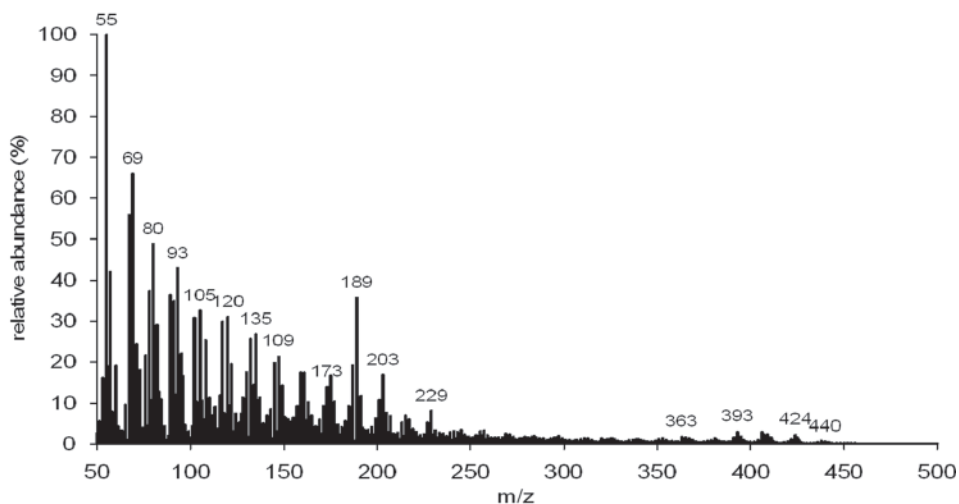


Obr. 12. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Krhova.

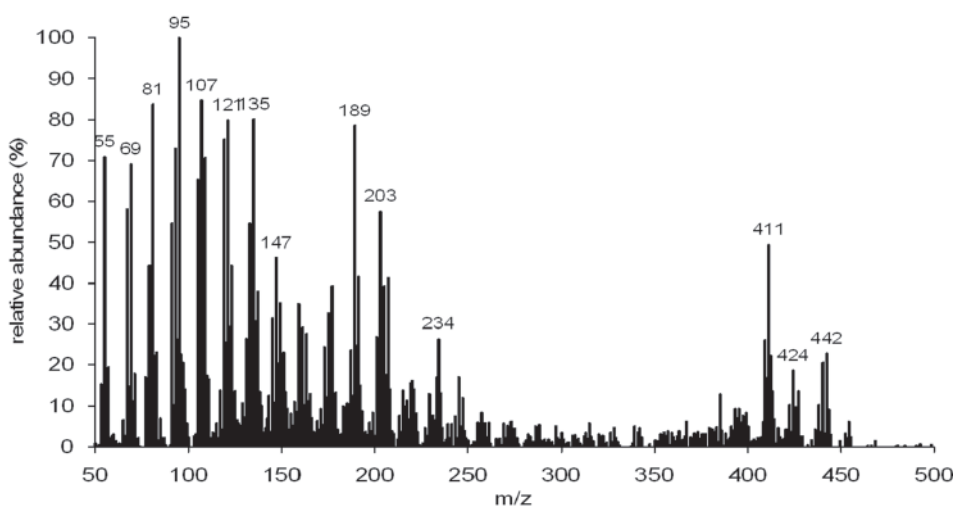


Obr. 13. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Lešan.

na při nižší teplotě (kolem 200 °C), vysoký obsah betulinu zůstává zachován (SAUTER et al. 2001). Březovou smolu lze však vyrábět pouze při teplotách nad 350 °C, kdy dochází nejen k vytavení pryskyřičnatých látek z kůry, ale také jejich tepelné degradaci. V pryskyřicích vystavených vyšším teplotám (nad 340–370 °C) se zvyšuje podíl degradačních produktů (lupeolu, allobetulon, lupadienu), jejichž obsah je závislý na teplotě a délce zahřívání (AVELING – HERON 1998; REGERT et al. 2003). Při teplotách kolem 400 °C již bývá obsah

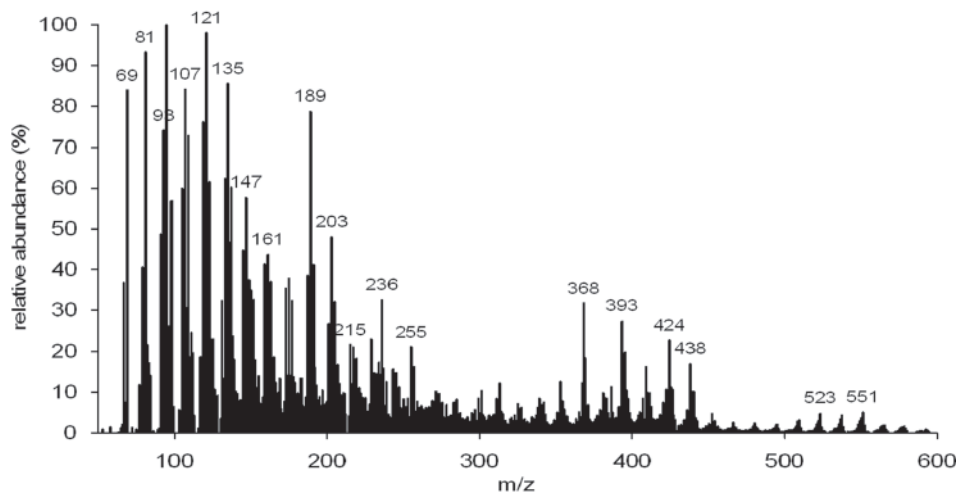


Obr. 14. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku ze Slatinek.



Obr. 15. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Těšetic-Kyjovic.

betulinu významně redukován (GRÜNBERG et al. 1999; KOLLER et al. 2001). Další zvyšování teploty pak postupně vede ke ztrátě betulinu a lupeolu a posléze i ostatních derivátů lupanu (KOLLER et al. 2001) a ke vzniku triterpenoidních uhlovodíků (např. allo-2-betulen) ztrátou funkčních skupin triterpenoidů (BONFIELD et al. 1997). Z tohoto hlediska lze konstatovat, že zkoumané vzorky nebyly příliš dlouhou dobu vystaveny teplotě nad 400 °C, možná s výjimkou vzorku



Obr. 16. Hmotnostní spektrum (DI) vzorku z Vedrovic.

z Vedrovic – malé množství vzorku bohužel neumožnilo použít metodu GC-MS, s jejíž pomocí by tato otázka mohla být zodpovězena.

Otázkou je také možná specializace výroby smoly. Její řešení i přes chybějící archeologické doklady by snad mohlo poskytnout porovnání výsledků chromatografických analýz většího množství vzorků z téže lokality (REGERT 2004): podobné relativní zastoupení biomarkerů a degradačních produktů v analyzovaných vzorcích by mohlo ukazovat na specializovanou produkci smoly, významné rozdíly v jejich zastoupení mezi jednotlivými vzorky zase na výrobu nestandardizovanou. K posouzení vztahu mezi chemickým složením vzorku a použitou výrobní technologií je nutná analýza sérií experimentálně připravených vzorků, což vyžaduje úzkou spolupráci s badateli v oboru experimentální archeologie. Určitou komplikaci při interpretaci výsledků může také představovat vliv postdepozicních změn: degradační produkty lupeolu a betulinu byly totiž zjištěny také v dochovaných zbytcích březové kůry bez stop tepelného působení (mezolitická lokalita Star Carr; AVELING – HERON 1998).

Po vlastní přípravě s největší pravděpodobností následovala ještě rafinace vzniklého produktu, tj. jeho zahřátí a odstranění nečistot buď mechanicky (zbytky kůry obvykle plavou na hladině), nebo přelitím přes nějaký druh filtru. Ke zlepšení mechanických vlastností (snížení bodu tání, zvýšení plasticity) býval někdy do rozehráté smoly přidáván jako plastifikátor živočišný tuk, lůj nebo sádlo. Přídavek tuků obvykle indikuje přítomnost vyšších mastných kyselin (případně i glyceridů, jejich esterů s glycerolem) a také produktů jejich degradace (hydroxy- a oxokyseliny, dikarboxylové kyseliny aj.) (REGERT – ROLANDO 2002; LUCQUIN et al. 2007). Bohužel v případě nízkých obsahů mastných kyselin (zvláště v malých vzorcích) nelze rovněž vyloučit predepozicní, postdepozicní či postexkavační kontaminaci lipidy (mikroorganismy, kontakt s pokožkou apod.).

Termickým zpracováním triterpenoidních pryskyřic s tukem sice mohou za vysoké teploty vznikat estery mastných kyselin s hydroxylovanými triterpenoidy (zejm. s betulinem, lupeolem a lupadienolem), jednoznačně indikující mísení smoly s tukem za vysoké teploty², jejich detekce běžně dostupnými analytickými metodami je však velmi obtížná. Kromě tuku býval jako plastifikátor březové smoly používán také včelí vosk, který se projeví přítomností alkanů s dlouhým lineárním řetězcem, vyšších mastných kyselin a také voskových esterů (REGERT et al. 2003; REGERT 2004).

Aplikace březové smoly

Spojování kamenných či kostěných čepelí či hrotů s násadou z jiného materiálu (kost, dřevo) je jedním z nejstarších způsobů využití smolných hmot. V neolitu je to zejména zatmělení čepelí do dřevěných srpů. Zde sledované kamenné artefakty z Horákova (obr. 1) a Těšetic-Kyjovic (obr. 6) mají vždy lesk (*sickle gloss*) umístěný na protější straně, než kde se nachází stopy březové smoly. To vede k závěru, že se při použití smoly jedná o lepicí prostředek k uchycení předmětu do násady složeného nástroje³. K přesnější interpretaci by bylo ještě potřeba analyzovat mikroskopické stopy (např. pro sledování směru a sklonu artefaktu při pracovní činnosti) v místě lesku na artefaktu. Experimentální pokusy s replikami srpů byly již dříve prováděny E. Kazdovou (1983; 1984b), event. M. Popelkou (1999).

Reparace keramických nádob je další hojně využívanou aplikací březové (či jiné) smoly. Spleené střepy tak nejen že držely při sobě, ale spára navíc nepropouštěla vodu. Takto byla aplikována smola na nádobě z Lešan (obr. 4), případně i na nálezu z Krhova (obr. 3). Hydrofobních vlastností smoly lze také využít k úpravě povrchu nádob. Smola se v nádobě horkem roztavila a zaplnila póry v keramice, vnitřní povrch nádoby se tak stal nepropustným pro vodu (UREM-KOTSOU et al. 2002).

Ne zcela vyjasněný je způsob aplikace: po ochlazení smola totiž obvykle ztuhne na pevnou, ale zároveň elastickou hmotu, kterou lze zpracovávat pouze po opětovném zahřátí. Aplikace je možná dvěma způsoby (CZARNOWSKI – NEUBAUER 1991):

1) Na lepený povrch byly nanášeny částičky smoly, po jejich zahřátí se roztavená hmota navlhčeným prstem rozetřela po povrchu. V důsledku poměrně rychlého ochlazení hmoty je však tento postup málo efektivní, vede k horší přilnavosti pryskyřice k povrchu a jeho nerovnoměrnému pokrytí.

2) Mnohem výhodnější je k roztírání smoly použít zahřátou kamennou destičku nebo vhodně přibroušený kámen.

² Byly zjištěny např. na lokalitách z doby římské West Cotton a Catterick v Anglii (DUDD – EVERSLED 1999).

³ Známý je problematický objev šesti čepelí sestavených „in situ“ do tvaru srpů z neolického sídliště v Mohelnici (TICHÝ 1956, obr. 2).

Specifickou problematikou je využití smoly k výzdobě keramiky, a to jako pojiva fixujícího minerální barvivo či jiný světle zbarvený materiál, který vytváří kontrast s tmavým střepem (JÍRA 1910, 69; KOVÁRNÍK 2003–2004, 33). V případě smolné výzdoby keramiky šareckého stupně S. Vencel (1961, 123) předpokládá, že zde smola sloužila k nalepování ornamentů z březové kůry. Do ryté výzdoby střepu z období kultury s LnK ze Slatinek na Prostějovsku (obr. 5) byly smolou vlepeny drobné schránky měkkýšů (HUMPOLA 2007, 32, obr. 59: 2). Doklady použití březové smoly při výzdobě keramiky jsou známy z řady lokalit kultury s LnK ve střední Evropě, např. v ryté výzdobě nádob a střepů z Eisleben v Sasku-Anhaltsku (GRÜNBERG et al. 1999) a Podří l'Cortri v Belgii (REGERT 2004), z Šarišských Michaľan na Slovensku (LANGER – KOŠKO 1999) a také v ryté výzdobě na figurální plastice z rané LnK z Brunn am Gebirge v Dolním Rakousku (SAUTER et al. 2002). Z území Moravy byla identifikace dosud provedena pouze u tří nálezů z období kultury s lineární keramikou: z Kralic na Hané, Slatinek a Vedrovic (obr. 7). Vzhledem ke konzistenci vzorku z Vedrovic (omezená rozpustnost v chloroformu, charakter hmotnostního spektra) je pravděpodobné, že již hotová výzdoba mohla být dále vystavena působení vyšší teploty (podobně srov. BEHRENS 1960; LANGER – KOŠKO 1999). Způsob nanášení smoly na rytou výzdobu byl zřejmě podobný jako u předchozích aplikací (pigment byl nanášen druhotně) nebo, jak uvádí J. A. Jíra (1910, 69), mohl být pigment míchán s roztavenou smolou a tato směs byla za horka nanášena na povrch keramiky.

Ne zcela vyjasněná je role březové smoly v rituálních praktikách. Na megalitickém pohřebišti La Hougue Bie na ostrově Jersey se předpokládá použití tzv. „mís na nožkách“ se stopami březové smoly uvnitř jako vykuřovadel při pohřebních obřadech. Méně pravděpodobné je jejich technické použití (např. při zahřívání smoly před její aplikací), neboť jde o nález ve funerálním kontextu, zatímco výskyt tohoto keramického typu na sídlištích je velmi sporadický (LUCQUIN et al. 2007). Březová smola obsahuje biologicky aktivní složky mající protizánětlivé a také protirakovinné účinky (TOLSTIKOVA et al. 2006), což umožňuje její využití v lidovém léčení. V mezolitu a neolitu byla používána jako „žvýkačka“ – léčebný prostředek proti bolesti zubů (AVELING – HERON 1999; BAS-TIAN 1962, 106), jak naznačují nálezy hrudek smoly s otisky zubů.

Závěr

Všechny zkoumané vzorky neolitických smolných hmot byly identifikovány jako březová smola, připravovaná suchou destilací březové kůry. Podobně všechny dosud zkoumané nálezy z území Rakouska jsou také tvořeny výhradně březovou smolou (HAYEK et al. 1991; SAUTER et al. 1997; 2000). Přestože březová smola hrála poměrně významnou úlohu v hospodářství i v běžném životě člověka mladší doby kamenné, její technologie je z pohledu archeologie stále „neviditelná“ a tudíž i nezaslouženě opomíjená. Lze pouze doufat, že nejen archeologic-

ké výzkumy, ale také poznatky experimentální archeologie či etnografie časem umožní tuto mezeru alespoň částečně zaplnit.

Analýza některých artefaktů byla provedena díky výzkumnému záměru MSM0021622427 a grantu GAČR 404-09-H020.

Literatura

- AVELING, E. M. – HERON, C. 1998: Identification of birch bark tar at the Mesolithic site of Star Carr, *Ancient Biomolecules* 2, 69–80.
- AVELING, E. M. – HERON, C. 1999: Chewing tar in the early Holocene: an archaeological and ethnographic evaluation, *Antiquity* 73, 579–584.
- BASTIAN, W. 1962: Das jungsteinzeitliche Flachgräberfeld von Ostorf, Kr. Schwerin, *Bodendenkmalpflege in Mecklenburg, Jahrbuch* 1961, 7–130.
- BEHRENS, H. 1960: Neue Belege für die Anwendung von Farben bei der mitteldeutschen Bandkeramik, *Ausgrabungen und Funde* 5, 12–16.
- BONFIELD, K. M. – HERON, C. – NEMCEK, N. 1997: The chemical characterization of wood tars in prehistoric Europe: a case study from the Neolithic of Southern Germany. In: Brzeziński, W. – Piotrowski, W. (eds.), *Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*. Warszawa, 203–212.
- BUDZIKIEWICZ, H. – WILSON, J. M. – DJERASSI, C. 1963: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes, *Journal of the American Chemical Society* 85, 3688–3699.
- CZARNOWSKI, E. – NEUBAUER, D. 1991: Aspekte zur Produktion und Verarbeitung von Birkenpech, *Acta Praehistorica et Archaeologica* 23, 11–13.
- CZARNOWSKI, E. – NEUBAUER, D. – SCHWÖRER, P. 1990: Zur Herstellung von Birkenpech im Neolithikum, *Acta Praehistorica et Archaeologica* 22, 169–173.
- ČERVINKA, I. L. 1902: *Morava za pravěku*. Brno.
- ČERVINKA, I. L. 1905: Zpráva o archaeologických výzkumech za rok 1904, *Časopis Moravského zemského muzea* 5, 179–197.
- DUDD, S. N. – EVERSLED, R. P. 1999: Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars, *Tetrahedron Letters* 40, 359–362.
- FOJTÍK, P. 2005: Lešany (okr. Prostějov), *Přehled výzkumů* 46, 188–189, 223, 233, 245.
- FOJTÍK, P. 2006: Kralice na Hané (okr. Prostějov), „Kralický háj“, *Přehled výzkumů* 47, 106–107, 128, 156, 250–251.
- GRÜNBERG, J. M. – GRAETSCH, H. – BAUMER, U. – KOLLER, J. 1999: Untersuchung der mittelpaläolithischen „Harzreste“ von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 81, 7–38.
- HABIYAREMYE, I. – STEFANIVIC-JANEZIC, T. – RIEDL, B. – GARNEAU, F.-X. – JEAN, F.-I. 2002: Pentacyclic triterpene constituents of yellow birch bark from Quebec, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 22, 83–91.
- HAYEK, E. W. H. – KRENMAYR, P. – LOHNINGER, H. – JORDIS, U. – MOCHE, W. – SAUTER, F. 1990: Identification of archaeological and recent wood tar pitches using gas chromatography – mass spectrometry and pattern recognition, *Analytical Chemistry* 62, 2038–2043.
- HUMPOLA, D. 2007: Sídliště kultury s lineární keramikou na katastru obce Slatinky. Brno (bakalářská diplomová práce na FF MU, http://is.muni.cz/th/109628/ff_b/).
- JÍRA, J. A. 1910: Malovaná keramika neolithická v Čechách, *Pravěk* 6, 66–85.
- KAZDOVÁ, E. 1983: Příspěvek k neolitickým sklizňovým nástrojům, *Sborník prací filosofické fakulty brněnské university* E 28, 161–169.

- KAZDOVÁ, E. 1984a: Těšetice-Kyjovice 1. Starší stupeň kultury s moravskou malovanou keramikou. Brno.
- KAZDOVÁ, E. 1984b: Pokusy s replikami neolitických srpů, Sborník prací filosofické fakulty brněnské university E 29, 226–229.
- KAZDOVÁ, E. 2001: Osídlení střední Moravy v postlineárním neolitu. In: Otázky neolitu a eneolitu našich zemí. Sborník referátů z 18. pracovního zasedání badatelů pro výzkum neolitu a eneolitu Čech, Moravy a Slovenska (Mostkovice 14. – 17. září 1999). Pravěk – Supplementum 8. Brno, 78–96.
- KOLLER, J. – BAUMER, U. – MANIA, D. 2001: High-tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified, *European Journal of Archaeology* 4, 385–397.
- KOVÁRNÍK, J. 2003–2004: Osídlování nížin ve starším stupni kultury s lineární keramikou na jižní Moravě, Sborník prací filozofické fakulty brněnské univerzity M 8–9, 31–52.
- KUČA, M. – KAZDOVÁ, E. – HLADILOVÁ, Š. – NÝVLTOVÁ FIŠÁKOVÁ, M. – PROKEŠ, L. 2010: Těšetice-Kyjovice 7. Osídlení kultury s moravskou malovanou keramikou v prostoru mezi příkopem a vnější palisádou rondelu. Brno.
- LANGER, J. – KOŠKO, A. 1999: Z badań nad zastosowaniem dziegiu w ornamentyce ceramiki neolitycznej. *Perspektywa Niżu Polski, Folia Praehistorica Posnaniensia* 9, 63–77.
- LUCQUIN, A. – MARCH, R. J. – CASSEN, S. 2007: Analysis of adhering organic residues of two „coupes-à-socles“ from the Neolithic funerary site „La Hougue Bie“ in Jersey: evidence of birch bark tar utilisation, *Journal of Archaeological Science* 34, 704–710.
- MAZZA, P. P. A. – MARTINI, F. – SALA, B. – MAGI, M. – COLOMBINI, M. P. – GIACHI, G. – LANDUCCI, F. – LEMORINI, C. – MODUGNO, F. – RIBECCHINI, E. 2006: A new Palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed, *Journal of Archaeological Science* 33, 1310–1318.
- NEUBAUER-SAUER, D. 1997: Birkenpechproduktion im Neolithikum (Ein mögliches Verfahren). In: Brzeziński W. – Piotrowski, W. (eds.), *Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*. Warszawa, 41–44.
- OLIVA, M. 1996: Štípaná industrie kultury s vypíchanou keramikou v Těšeticích-Kyjovicích. K otázce výběru surovin v neolitu jižní Moravy, *Časopis Moravského muzea – Vědy společenské* 81, 101–109.
- OSIPOWICZ, G. 2006: Výroba dehtu bez použití keramických nádob, *Živá archeologie – REA* 7, 10–11.
- PARMA, D. 2010: Mokrá - Horákov (k.ú. Horákov, okr. Brno-venkov), *Přehled výzkumů* 52, 320.
- PODBORSKÝ, V. 1988: Těšetice-Kyjovice 4. Rondel osady lidu s moravskou malovanou keramikou. Brno.
- PODBORSKÝ, V. – ONDRUŠ, V. – ČIŽMÁŘ, Z. – SALAŠ, M. – PŘICHYSTAL, A. – MATEJCIUCOVÁ, I. – HLADILOVÁ, Š. – NEUSTUPNÝ, E. – RAJCHL, R. 2002: Dvě pohřebiště neolitického lidu s lineární keramikou ve Vedrovicích na Moravě. Brno.
- PODBORSKÝ, V. – KAZDOVÁ, E. – KOŠTUŘÍK, P. – WEBER, Z. 1977: Numerický kód moravské malované keramiky. *Problémy deskripce v archeologii*. Brno.
- POPELKA, M. 1999: Experiment se sklizňovými nástroji. In: *K problematice štípané industrie v neolitu Čech*. *Praehistorica XXIV*. Praha, 88–122.
- PROCHÁZKOVÁ, M. 2008: Použití metod organické spektrometrie k analýze organického materiálu archeologického původu. Brno (bakalářská diplomová práce na PřF MU, http://is.muni.cz/th/175241/prif_b/).
- PROKEŠ, L. – HLOŽEK, M. 2007: Identification of some adhesives and wood pyrolysis products of archaeological origin by direct inlet mass spectrometry, *Chemia Analytyczna* 52, 701–714.
- REGERT, M. 2004: Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography – mass spectrometry, *Journal of Separation Science* 27, 244–254.
- REGERT, M. – ROLANDO, Ch. 2002: Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 74, 965–975.
- REGERT, M. – VACHER, S. – MOULHERAT, C. – DECAVALLAS, O. 2003: Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France), *Archaeometry* 45, 101–120.
- SAUTER, F. – GRAF, A. – HAMETNER, Ch. – FRÖHLICH, J. 2001: Studies in organic archaeo-

- metry III. Prehistoric adhesives: alternatives to birch bark pitch could be ruled out, *ARKIVOC* 2, Part 5, 21–24.
- SAUTER, F. – JORDIS, U. – WERTHER, W. – HAYEK, W. H. 1997: Eine Untersuchungsmethode für prähistorische Holzpeche zur Bestimmung der verwendeten Baumart. In: Brzeziński, W. – Piotrowski, W. (eds.), *Proceedings of the First International Symposium on Wood Tar and Pitch*. Warszawa, 213–217.
- SAUTER, F. – JORDIS, U. – WERTHER, W. – VARMUZA, K. 2000: Studies in organic archaeometry I. Identification of the prehistoric adhesive used by the “Tyrolean Iceman” to fix his weapon, *ARKIVOC* 1, Part 5, 735–747.
- SAUTER, F. – VARMUZA, K. – WERTHER, W. – STADLER, P. 2002: Studies in organic archaeometry V. Chemical analysis of organic material found in traces on a Neolithic terracotta idol statuette excavated in Lower Austria, *ARKIVOC* 3, Part 1, 54–60.
- SKUTIL, J. 1946: Moravské praehistorické výkopy a nálezy, *Časopis Moravského musea zemského* 33, 59–90, 109, 120–121.
- ŠMÍD, M. 2003: Slatinky (okr. Prostějov), *Přehled výzkumů* 44, 211–212.
- ŠMÍD, M. 2008: Kralice na Hané (okr. Prostějov). In: Čížmář, Z. (ed.), *Život a smrt v mladší době kamenné*. Brno, 60–62.
- TICHÝ, R. 1956: Neolitické sídliště v Mohelnici na Moravě, *Archeologické rozhledy* VIII, 3.
- TOLSTIKOVA, T. G. – SOROKINA, I. V. – TOLSTIKOV, G. A. – FLEKHTER, O. B. 2006: Biological activity and pharmacological prospects of lupane triterpenoids: I. Natural lupane derivatives, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 32, 37–49.
- UREM-KOTSOU, D. – STERN, B. – HERON, C. – KOTSAKIS, K. 2002: Birch-bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece, *Antiquity* 76, 962–967.
- VENCL, S. 1961: Studie o šareckém typu, *Sborník Národního muzea v Praze, řada A – Historie* 15, 93–140.
- VOKÁČ, M. 2008: Krhov (okr. Třebíč), *Přehled výzkumů* 49, 276–277.
- WEINER, J. 1988: Praktische Versuche zur Herstellung und Verwendung von Birkenpech, *Archäologisches Korrespondenzblatt* 18, 329–334.
- WEINER, J. 1991: Wo sind die Retorten? Überlegungen zur Herstellung von Birkenpech im Neolithikum, *Acta Praehistorica et Archaeologica* 23, 15–19.

IDENTIFICATION OF BIRCH BARK TAR RESIDUES FROM NEOLITHIC CONTEXTS IN MORAVIA

This article examines the uses and identification of birch bark tar in archaeological contexts in Moravia. Birch bark tar is a product of a dry distillation of birch bark, and has been identified by mass spectrometry on some Neolithic artefacts from the region. Specific molecular biomarkers (betuline, lupeol) and their by-products (betulone, lupenone, lupa-2,20(29)-diene, lupa-2,20(29)-dien-28-ol) enable identification in archaeological contexts. Both direct inlet mass spectrometry, and mass spectrometry coupled with gas chromatography, were suitable for identifying tar residues. Birch bark tar was used in the region as an adhesive for inorganic or organic pigments used in pottery decoration, as hafting material for silicite points and blades, and as a sealant for pottery repair. Due to the absence of direct archaeological evidence, its preparation method remains unknown. Obtain more detailed information on the technology and use of birch bark tar in antiquity will require the close cooperation of various disciplines, especially field and experimental archaeology, ethnology, and organic and analytical chemistry.

Fig. 1. Horákov. Residual organic substance (photography M. Nývltová Fišáková).

Fig. 2. Kralice na Hané. Residual organic substance in the decor (photography L. Prokeš).

Fig. 3. Krhov. Residuals of organic substance (photography L. Prokeš).

- Fig. 4. Lešany. Residuals of organic substance on repaired vessel (photography L. Prokeš).
Fig. 5. Slatinky. Pottery fragments with tar-glued mollusc shells in the decor (photography D. Humpola).
Fig. 6. Těšetice-Kyjovice. Residuals of organic substance (photography M. Nývltová Fišáková).
Fig. 7. Vedrovice. Residuals of organic substance in the decor (photography L. Prokeš).
Fig. 8. Chromatogram of chloroform extract of the sample from Krhov (L4 lupa-2,20(29)-diene, L3 lupa-2,20(29)-dien-28-ol, L2 lupenone, L1 lupeol, B2 betulone, B1 betulin)
Fig. 9. Chromatogram of chloroform extract of the sample from Lešany (L4 lupa-2,20(29)-diene, L3 lupa-2,20(29)-dien-28-ol, L2 lupenone, L1 lupeol, B2 betulone, B1 betulin).
Fig. 10. Mass spectrum (DI) of the sample from Horákov.
Fig. 11. Mass spectrum (DI) of the sample from Kralice na Hané.
Fig. 12. Mass spectrum (DI) of the sample from Krhov.
Fig. 13. Mass spectrum (DI) of the sample from Lešany.
Fig. 14. Mass spectrum (DI) of the sample from Slatinky.
Fig. 15. Mass spectrum (DI) of the sample from Těšetice-Kyjovice.
Fig. 16. Mass spectrum (DI) of the sample from Vedrovice.

Mgr. Ing. Lubomír Prokeš
Ústav chemie PřF MU
Kamenice 5
625 00 Brno-Bohunice
luboprok@yahoo.com

Mgr. Markéta Procházková
Ústav chemie PřF MU
Kamenice 5
625 00 Brno-Bohunice
prochazkovam@mail.muni.cz

Mgr. Martin Kuča
Ústav archeologie a muzeologie FF MU
Arna Nováka 1
602 00 Brno
makku@email.cz

Mgr. David Parma
Ústav archeologické památkové péče Brno
Kaloudova 30
614 00 Brno
parma@uapp.cz

Mgr. Pavel Fojtík
Ústav archeologické památkové péče Brno
Oddělení archeologických výzkumů Prostějov
Tetín 8
796 01 Prostějov
pavfojtik@seznam.cz

Bc. David Humpola
Ústav archeologické památkové péče Brno
Oddělení archeologických výzkumů Znojmo
Videňská 23
669 02 Znojmo
uappzn@volny.cz