

UNIKÁTNÍ MĚDĚNÉ ARTEFAKTY S ORGANICKÝMI ZBYTKY Z POHŘEBIŠTĚ KULTURY ZVONCOVITÝCH POHÁRŮ V PRAZE VELKÉ CHUCHLI

Martin Hložek

ÚVOD

V roce 2008 se Ústav archeologické památkové péče středních Čech obrátil na laboratoř Metodického centra konzervace Technického muzea v Brně se žádostí o průzkum měděných artefaktů, které byly vyvednuty *in situ* z objektu 81 na pohřebišti kultury zvoncovitých pohárů v Praze-Velké Chuchli, v poloze Na Hvězdárně (Zemanová – Turek 2009). Jednalo se o dva menší bloky půdy, ve kterých se nacházely měděné artefakty. Původní předpoklad, že by se jednalo o měděné dýčky, vyvrátilo zobrazení artefaktů pomocí počítačové tomografie (CT). Počítačová tomografie potvrdila přítomnost velmi tenkých měděných plíšků. Při následné preparaci v laboratoři MCK byly z měděných plíšků vyjmuty organické zbytky, které makroskopicky připomínaly březovou kůru. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) jsme se pokusili její přítomnost exaktně potvrdit. Jako srovnávací materiál byla použita současná březová kůra.¹

Je nutné poznamenat, že měděné plíšky byly silně zkorodované (viz Zemanová – Turek 2009, fototab. 11). V bloku půdy se na mnohých místech plíšky zachovaly v podobě zelené práškové koroze. Pouze u většího měděného plíšku bylo možné odebrat vzorek kovu, který byl analyzován SEM ve spojení s energiově-disperzním mikroanalýzátorem (EDX).

PRINCIP APLIKOVANÝCH INSTRUMENTÁLNÍCH METOD

K zobrazení struktury mědi a organických zbytků z objektu 81 byly použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM). SEM je instrumentální metoda, která je zejména určena k pozorování zvětšených povrchů nejrůznějších objektů. Ke zobrazení předmětu metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony (metoda SEI, Secondary Electron Imaging) i odražené elektrony (metoda BEI nebo BSE, Back Scattered Electron Imaging). Přístroj pracující s touto metodou nazýváme elektronový mikroskop. Tento přístroj lze do jisté míry považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, ale na rozdíl od něho je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů. Díky tomuto principu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze v dvojrozměrných fotografiích ze SEM nalézt i jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. rentgenové záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.

Chemické složení měděného plíšku bylo stanoveno pomocí energiově-disperzní mikroanalýzy (EDX, Energy Dispersive x-ray spectroscopy). Elektronová mikroanalýza využívá emise rentgenového záření, které vzniká po dopadu proudu rychlých elektronů na pevný materiál, k identifikaci chemického složení tohoto materiálu. Detekce rentgenového záření může být u této metody založena na energii rtg.

¹ Tento příspěvek byl podpořen projektem GAČR č. 404/09/1825 Korozní produkty v archeologii: komplexní přístup.

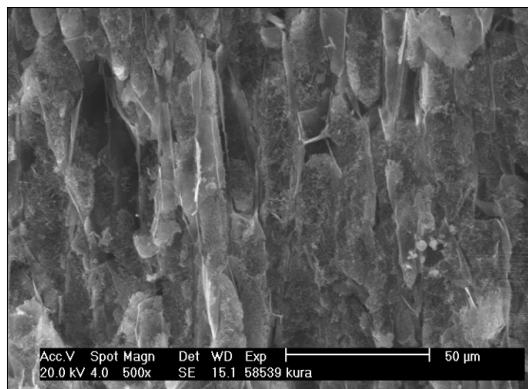
kvant (energiově-disperzní analýza). Chemické složení povrchu plíšku bylo provedeno lokální elektro-novou mikroanalýzou na stejném přístroji. Detailní analýza prvkového složení vzorku je také běžnou součástí měření v elektronovém mikroskopu. Mikroanalýzy povrchu byly provedeny na analytickém komplexu PHILIPS-EDAX. Byla užita bezstandardová analýza s dobou načítání spektra 100 s a urychlovacím napětím 25 kV.

KOROZNÍ PRODUKTY KOVŮ V ARCHEOLOGII

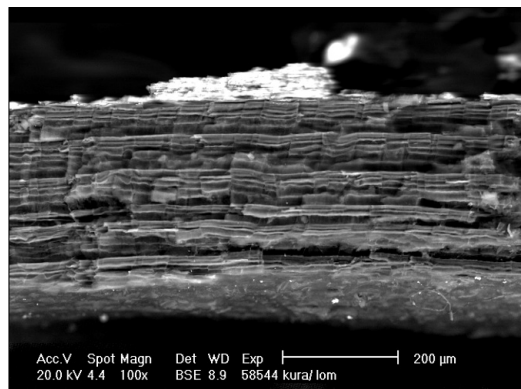
Zbytky předmětů organického původu v korozních produktech kovů nejsou v archeologii ničím neznámým, ale nebyla jim dosud věnována patřičná pozornost. Korozní produkty některých kovů (měď a její slitiny, železo, stříbro, olovo) mají schopnost do jisté míry uchovávat rychle se rozkládající předměty ze dřeva, textilu, kůže, kosti a dalších látek, které se původně nacházely v těsné blízkosti kovového předmětu (Chen – Jakes – Foreman 1998; Jelínková 2005; Sikorski – Wrzesińska – Wrzesiński 2005). Uchováno mohou zůstat tři odlišné, avšak související formy: (1) reziduum vlastní organické látky, (2) mineralizovaná forma organické látky (tzv. pseudomorfa) a (3) negativ povrchu (otisk, odlitek) původního předmětu (Peška – Králík – Selucká 2006). Jedním z uváděných faktorů, významných pro zachování reziduí (Chen – Jakes – Foreman 1998; Scott 2002, 72), je biocidní charakter kovových iontů. Koncentrace iontů kovu v blízkosti korodujícího předmětu dosahuje takových hodnot, že je toto prostředí toxické pro většinu mikroorganismů. Korozní mědi může díky tomu ochránit látky organického původu od bakteriální degradace. Původní organický materiál (např. zbytky dřeva nebo kosti) tak může být v různé míře zachován, chráněn od okolních vlivů krustou solí mědi. Jindy mohou korozní produkty rychle pokrýt původní předmět, ten ovšem nakonec zetlí a v korozi zůstává negativ (*de facto* odlitek) povrchu předmětu, tvořený solemi mědi. Organická matrice (např. dřevo) však může být také částečně nebo i zcela solemi mědi nahrazena, tj. mineralizována (cf. Gillard *et al.* 1994). Měďnaté ionty přitom penetrují mezi vlákna organických makromolekul (celulóza, proteiny), vážou se na tuto matici a vytváří nukleační oblasti, které přitahují další měďnaté ionty. Měďnaté ionty navíc usnadňují dekarboxylaci RCOO-skupin, a tím indukují rozklad proteinů (a *vice versa* přítomnost organických látek, zvláště ve vlhkém prostředí, podporuje korozi mědi). Ještě účinnější jsou v tomto smyslu disulfidické můstky cystinu (Cys–Cys), díky jejichž obsahu degraduje vlna a hedvábí za přítomnosti měďnatých iontů mnohem rychleji, než vlákna lnu. Uvádí se, že mineralizace vzorků vlny začíná už po dvou dnech od expozice (Scott 2002, 73). Chloridy a uhličitany mědi tak postupně nahradí celé organické vlákno a vytvoří jeho pozitivní anorganický odlitek. Všechny tři uvedené procesy přichází v úvahu, záleží však na konkrétních podmínkách okolí (E_H – redoxní potenciál a pH půdy, vlhkost, teplota, přístup vzduchu atd.), který z procesů bude upřednostněn. Můžeme se ale setkat s kombinací všech tří stavů (negativní otisk, reziduum původní organické látky i její mineralizovaná forma – pozitivní anorganický odlitek) současně na jednom nález. Kombinace jednotlivých stavů může být také důsledkem skutečnosti, že interakce organické látky s korozi je vždy proces polarizovaný, koncentrace měďnatých iontů se výrazně mění se vzdáleností od předmětu, a tím se snižuje i míra jejího vlivu. V různé míře se na korozi podílí anaerobní mikroorganismy ze spodních vrstev bakteriálních biofilmů, které pokrývají povrch kovových předmětů, zvláště silný vliv bude pravděpodobně při tlení lidských těl v hrobech (Scott 2002, 73; McNeil – Little 1992).

Mineralizaci organických látek v archeologii lze v současné době zaznamenat nejčastěji se zachovaným zbytků textilu. V této oblasti se hovoří o tzv. pseudomorfech (pseudomorphs). Výraz pochází z mineralogie a označuje situaci, kdy krystal původního minerálu byl přeměněn na zcela jiný minerál, ale zachoval si tvar (krystalu, seskupení krystalů) minerálu původního (Van Dommelen 1999). V souvislosti s textilem v archeologii výraz „pseudomorph“ (*in sensu stricto*) označuje skutečnost, že původní textilní vlákna jsou zcela mineralizována (biochemická podstata je zcela změněna), jejich tvar je však zachován ve struktuře minerálu. Časté však může být i zachování stopového či většího množství chemicky intaktních vláken (Good 2001). Proces mineralizace textilních vláken je prostudován také experimentálně (Chen – Jakes – Foreman 1998). Literatura z oblasti muzejní konzervace, jejíž součástí je stabilizace koroze kovů, uvádí otisky dřeva. Například bronzové šrouby mohou velmi rychle „strávit“ dřevo v dosahu koroze (Baker 1974). Naše dosavadní zkušenosti s analýzami zbytků v korozních vrstvách prstenů vychází z průzkumu nálezů ze starší doby bronzové z Hulína I (Peška *et al.* 2005a,b), pilotního průzkumu kovových artefaktů ze starší doby bronzové v depozitářích Moravského zemského muzea a rakouského Spolkového památkového úřadu (Bundesdenkmalamt) v dolnorakouském Mauerbachu a v muzeu v Nussdorfu (Peška – Králík – Selucká 2006). Je nutné také zmínit průzkum měděného artefaktu z hrobu ženy z polohy „Dolní Újezd“ na katastru Dluhonic (okr. Přerov). Jedná se o drobnou měděnou ozdobu

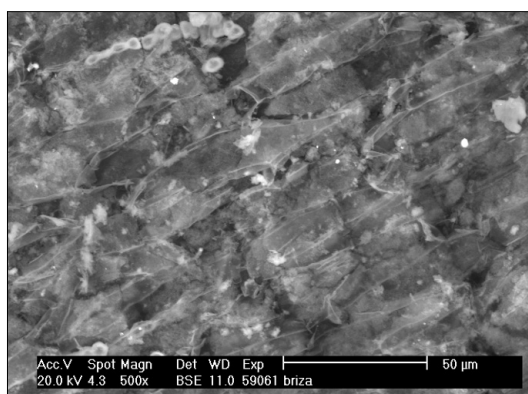
oděvu, která je vůbec prvním hrobovým nálezem mědi v mladším období kultury s moravskou malovanou keramikou na našem území. Podle předběžných rozborů lze konstatovat, že se jedná o svorku z měděného plechu o rozměrech $4 \times 3,5$ mm. Předmět patrně sloužil jako ozdoba okraje oděvu. Dvěma ploškami plechu byl sevřen kus textilu nebo kůže (Schenk *et al.* 2007). Stopy tohoto materiálu jsou zachyceny v patině mezi plíšky a jsou předmětem dalšího zkoumání.



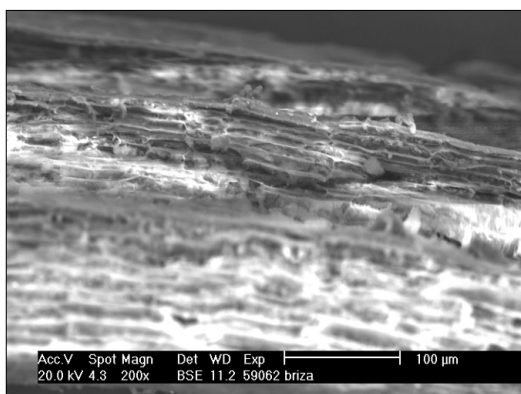
Obr. 1. Organické zbytky vyjmuté z měděného plechu. Struktura ploché části vzorku zobrazená pomocí SEM



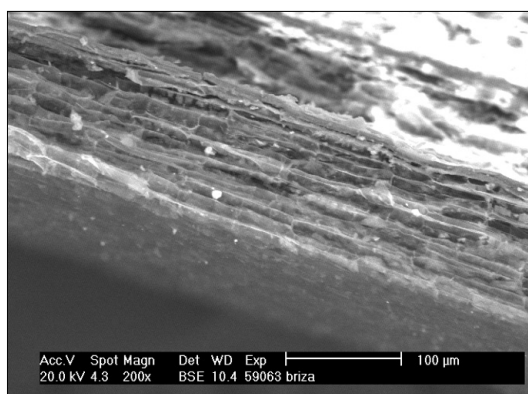
Obr. 2. Organické zbytky vyjmuté z měděného plechu. Struktura vzorku na lomu zobrazená pomocí SEM, BSE



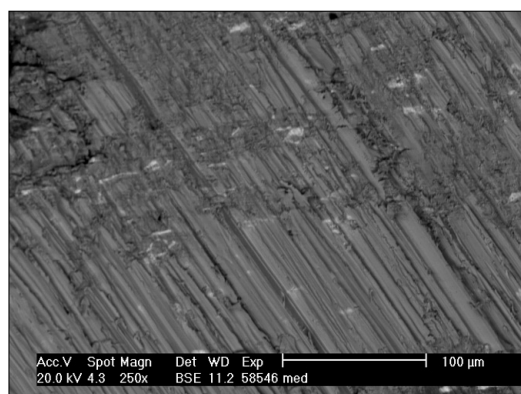
Obr. 3. Současná březová kůra. Struktura ploché části vzorku zobrazená pomocí SEM



Obr. 4. Současná březová kůra. Struktura vzorku na lomu zobrazená pomocí SEM



Obr. 5. Současná březová kůra. Struktura vzorku na lomu zobrazená pomocí SEM. Zvětšený detail



Obr. 6. Vzorek mědi. Struktura vzorku zobrazená pomocí SEM. Světlé inhomogenity ve vzorku tvoří olovo

ZÁVĚR

Pomocí SEM/EDX bylo potvrzeno, že materiál plíšků tvoří měď (Cu 97,3 %, Pb 2,6%, As 0,1%). Srovnáním organického materiálu vyjmutého z měděných plíšků (obr. 1; 2) s recentní březovou kůrou (obr. 3–5) pomocí SEM jsme dospěli k závěru, že struktury jsou obdobné. Lze potvrdit, že v objektu 81 se vlivem koroze mědi dochovala kůra a zbytky dřeva břízy bělokoré (*Betula pendula*). Případné rozdíly ve struktuře jsou patrně výsledkem dlouhodobého uložení vyjmutých vzorků v půdě. Nález březové kůry doplňuje širokou škálu materiálů, které se zachovávají v korozních produktech kovů z archeologických nálezů (textil, lidská kůže, chlupy – srst, vlasy, hmyz a jiné objekty organického původu ve formě organických zbytků, mineralizovaných náhražek-pseudomorf a otisků). Korozní produkty představují vzácnou „konzervu“ minulosti, médium, které při širším a metodicky konzistentním využití dovoluje otevřít a novým způsobem řešit otázky přírodního prostředí, materiálních stránek života a tělesných znaků i chování lidí v minulosti, a to i na lokalitách, kde se běžně zachovávají pouze trvanlivé materiály (kámen, keramika). Bohužel neexistuje jednotná metodika nakládání s nálezy reziduí a stop předmětů organického původu v korozních produktech kovů z hlediska součinnosti archeologické exkavace, technických a přírodovědných analýz a konzervace nálezů. Většina korozních produktů je obvykle „očištěna“ a případné nálezy v nich jsou tak kompletně zničeny.

LITERATURA

- Baker, A. J. 1974: Degradation of wood by products of metal corrosion. U.S.D.A. Forest Service Research Paper FPL 229. Wisconsin.
- Gillard, R. D. – Hardman, S. M. – Thomas, R. G. – Watkinson, D. E. 1994: The Mineralization of Fibers in Burial Environments, *Studies in Conservation* 39 (2), 132–140.
- Good, I. 2001: Archaeological Textiles: A Review of Current Research, *Annual Review of Anthropology* 30, 209–226.
- Chen, H. L. – Jakes, K. A. – Foreman, D. W. 1998: Preservation of Archaeological Textiles Through Fibre Mineralization, *Journal of Archaeological Science* 25, 1015–1021.
- Jelínková, D. 2005: Příspěvek k poznání ženského oděvu ve střední a mladší době hradištní, *Archeologické rozhledy* 57, 549–560.
- McNeil, M. B. – Little, B. J. 1992: Corrosion Mechanisms for Copper and Silver Objects in Near-Surface Environments, *Journal of the American Institute for Conservation* 31 (3), 355–366.
- Peška, J. – Berkovec, T. – Hložek, M. – Krupa, P. – Trojek, T. – Drozdová, E. – Koldínská, Z. – Králík, M. – Selucká, A. 2005a: Dosavadní výsledky mezioborové spolupráce na nálezech ze starší doby bronzové v Hulíně-U Isidorka. In: Bém, M. – Peška, J. (eds.), *Ročenka 2004*. Olomouc, 69–93.
- Peška, J. – Berkovec, T. – Hložek, M. – Králík, M. – Selucká, A. – Richtrová, A. – Pelíšková, R. 2005b: Konzervace a materiálový průzkum kovových nálezů ze starší doby bronzové z Hulína-U Isidorka. In: *Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů*. Brno, 49–57.
- Peška, J. – Králík, M. – Selucká, A. 2006: Pilotní studie reziduí organických látek a otisků v korozních produktech mědi a jejích slitin. *Industrie starší doby bronzové, Památky archeologické* 97, 5–46.
- Scott, D. A. 2002: *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Los Angeles.
- Sikorski, A. – Wrzesińska, A. – Wrzesiński, J. 2005: Fragmenty tkanin z dwóch wcześnieosredniowiecznych grobów cmentarzyska „Mały skansen“. *Kilka uwag o ubraniu wczesnośredniowiecznym*, *Studia lednickie* 8, 149–166.
- Schenk, Z. – Kuča, M. – Hložek, M. – Dočkalová, M. – Dreslerová, G. – Gregerová, M. – Krupa, P. – Trojek, T. 2007: Pohřeb kultury s moravskou malovanou keramikou z polohy „Dolní Újezd“ na katastru Dluhonic (okr. Přerov). In: Bém, M. – Peška, J. (eds.), *Ročenka 2006*. Olomouc, 38–56.
- Van Dommelen, R. 1999: Pseudomorphs. The Mineralogy of Nova Scotia. Dostupné na: <http://nsminerals.at-space.com/pseudomorphs.html> (3. 8. 2009).
- Zemanová, P. – Turek, J. 2009: Pohřebiště kultury zvoncovitých pohárů v Praze-Velké Chuchli, *Archeologie ve středních Čechách* 13, 655–682.

A UNIQUE COPPER ARTEFACTS WITH ORGANIC REMAINS FROM THE BELL BEAKER CEMETERY AT PRAGUE-VELKÁ CHUCHLE

*The laboratory of the Methodical centre of conservation (MCK) was in 2008 approached by the Institute of Archaeological Heritage in Prague with the request of examination of copper artefacts lifted in-situ from the grave 81 on the Bell Beaker cemetery at Prague-Velká Chuchle, "Na Hvězdárně". Organic remains were extracted during the preparation of the copper plates at the MCK. The remains appeared macroscopically as birch bark. Using the scanning electron microscope (SEM) we attempted to prove exactly the presence of such bark. The chemical composition of the copper plate was established by the Energy Dispersive x-ray spectroscopy (EDX). This analysis proved that the material used for production of the plates is copper (Cu 97,3 %, Pb 2,6 %, As 0,1 %). The comparison of the organic material extracted from the copper plates (obr. 1; 2) with the recent birch bark (obr. 3–5) using the SEM we proved that they are of almost identical structure. It is possible to confirm that thanks the copper corrosion the remains of wood and bark of the *Betula pendula* were preserved in the grave 81. Some differences in the structure of the archaeological and current material are probably as result of the long period deposition in soil.*

(English by J. Turek)

MARTIN HLOŽEK
TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ, PURKYŇOVA 105, 612 00 BRNO

