

## Skláři v pražském podhradí?

Glassworking in the suburbium of the Prague Castle?

Jan Zavřel

*Článek se zabývá vyhodnocením nově provedených i starších fyzikálně-chemických rozborů amorfních sklovitých a struskovitých hrudek i skelných povlaků na keramických nádobách z Prahy. Ke zkoumání bylo využito elektronové mikroanalýzy (EDX analyzátor), elektronového mikroskopu (Cam Scan S4) a optické emisní spektrografie. Výsledky stanovení naznačují, že v pražském podhradí docházelo k záměrné tavně sklařských surovin již v raném středověku. Diskutovány jsou otázky možnosti výroby skleněných předmětů i využití skelných hmot s příměsí olova k hutnickým účelům. Pozornost je též věnována problematice tzv. technických misek s polevou z pražských nálezů 12. a 13. století.*

Praha – raný středověk – sklovité taveniny – mikroanalýzy – hutnictví železa

*The paper evaluates previous and newly conducted physico-chemical analyses of amorphous vitreous and slag-like lumps as well as vitreous coatings on ceramic vessels from Prague. The study employed electron microanalysis (EDX analyser), electron microscope (CamScan S4) and optical emission spectrography. The results of the determinations indicate that deliberate smelting of glassworking raw material in the suburbium of the Prague Castle dates back to Early Middle Ages already. Possible manufacture of glass objects and the use of glass materials with lead addition for metallurgical purposes are discussed. Attention is also given to the problem of the so-called glazed technological bowls from Prague finds of the 12<sup>th</sup> and 13<sup>th</sup> centuries.*

Prague – Early Middle Ages – vitreous melts – microanalyses – iron metallurgy

### I. Úvod

V roce 2002 proběhl plošný archeologický výzkum v Lichtenštejnském paláci na Malostranském náměstí v Praze 1 (SPÚ v hl. m. Praze, ved. Jarmila Čiháková). Kromě předmětů nevybočujících ze zde obvyklého nálezového fondu bylo vyzdvíženo i několik hrudek amorfni struskovité až sklovité hmoty a dva zlomky keramických nádob, jejichž vnitřní stěny pokrýval sklovitý povlak. Nálezy z různých stratigrafických pozic je možno předběžně časově zařadit do období od závěru 9. až počátku 11. století (viz exkurz). Několik vzorků odebraných ze zmíněných nálezů bylo podrobeno fyzikálně-chemickému rozboru. Fyzikálně-chemickými metodami byla již dříve analyzována i skupina tzv. technických misek s polevou pocházejících z Prahy 12.–13. století (Zeman – Růžičková 1999), velkomoravská sídlištění keramika z moravského Starého Města s tzv. nataveninami neželezných kovů (Hložek 1997), běžná kuchyňská keramika ze závěru doby mladohradistejní s výraznými nataveninami na vnitřní straně (Frolík – Šrein – Tomášek 2001) i běžné hrnce 13. století se silnými nataveninami na vnitřním povrchu z blízkosti Malína u Kutné Hory (Charvátová – Valentová – Charvát 1985). V souvislosti s provedením analýz sklovitých materiálů z Lichtenštejnského paláce na Malé Straně byly výsledky uvedených prací porovnány a kriticky zhodnoceny.

## Exkurz: Ke stratigrafické poloze analyzovaných předmětů

V prvním pololetí roku 2002 se uskutečnil plošný výzkum č. 1/02 (Státní památkový ústav v hlavním městě Praze /nyní Národní památkový ústav – územní pracoviště v hlavním městě Praze/, ved. J. Čiháková) v Lichtenštejnském paláci na Malostranském náměstí čp. 258/III v Praze. Po devíti letech od skončení rozsáhlé rekonstrukce objektu doprovázené archeologickým výzkumem (1990–1993, Pražský ústav památkové péče, č. výzkumu 8/90–93, ved. J. Čiháková a J. Zavřel) nastala potřeba staticky zabezpečit jižní část křídla mezi zahradou a nádvořím jižně od průjezdu na zahradu. Součástí sanačních prací bylo vytežení velkého množství materiálu, a proto byla akce využita pro zřízení nového suterénního prostoru (zkušebna bicích nástrojů). Ukázalo se, že celý prostor byl původně podsklepen, hloubka sklepů však byla o 1 m menší než nyní požadované rozměry. Situace ve výškovém intervalu mezi bázemi konstrukcí podlah bývalého a plánovaného podzemního prostoru se stala předmětem archeologického výzkumu.

Záchranný výzkum č. 1/02 zastíhl základové konstrukce dvou následných dřevěných staveb. Jejich vznik je dle nálezů datován do 1. poloviny 10. století. Početné hroudy strusky ukazují na zpracování železa v tomto místě. Práce s železem zde měla delší tradici: nejpozději z 9. století pochází fragment drobného výrobního objektu (*Havrda – Podliska – Zavřel 2001*, 103) a hrudky železné rudy rozptýlené po tehdejším povrchu terénu, který byl výzkumem č. 1/02 odkryt v povrchové vrstvě svahovin.

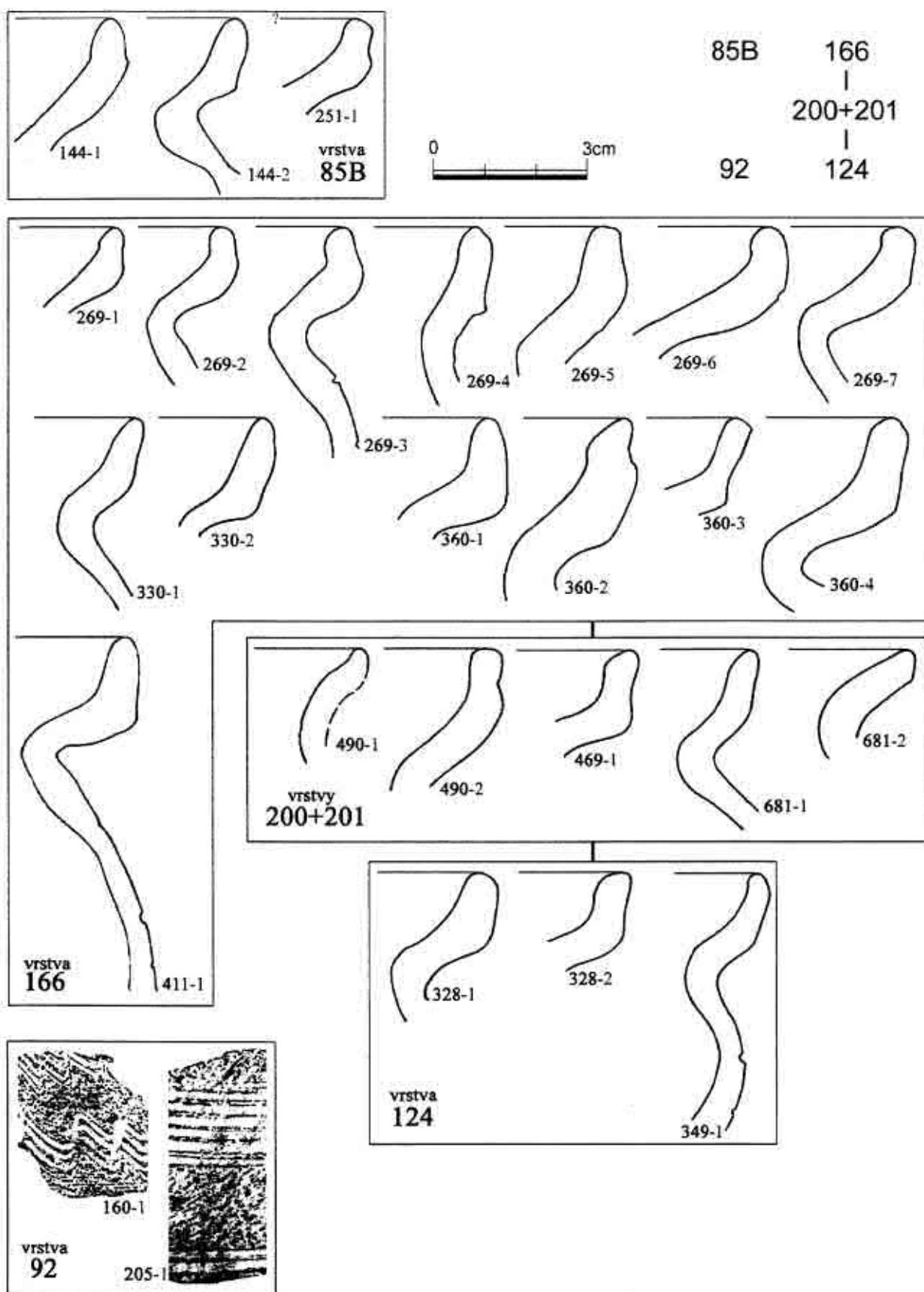
Zpracování výzkumu je v počátcích, proto ještě nelze podat rekonstrukci vývoje lokality v plné šíři. Složitý vývoj naznačuje značně komplikovaná stratigrafie navzájem se narušujících objektů, sled 460 vrstev a zbytky 88 dřevěných prvků v různých stadiích rozkladu. Ze stratigrafie je zřejmé, že jedním z nejmladších zahľoubených objektů je podélny základový výkop, k jehož stěně byla postavena dřevěná základová stěna z kmene mladých borovic. Výkop byl poté zaplněn zahliněným organickým odpadem (vrstvy 200 + 201).

Mezi vyzdviženými nálezy byly 4 hrudky sklovitého až struskovitého vzhledu a 2 zlomky nádob se sklovitým povlakem na vnitřní stěně. V dubnu 2002 byly tyto předměty předány k analýze J. Zavřelovi. Zkoumané vzorky pocházejí z různých vrstev a stratigrafických pozic:

- vzorek 1: hrudka ze sáčku 1/02 – 490, vrstva 201
- vzorek 2: hrudka ze sáčku 1/02 – 681, vrstva 200
- vzorek 3: hrudka ze sáčku 1/02 – 160, vrstva 92
- vzorek 4: hrudka ze sáčku 1/02 – 328, vrstva 124
- vzorek 5: keramický zlomek číslo 1/02 – 148 – 1, vrstva 85B
- vzorek 6: keramický zlomek číslo 1/02 – 269, vrstva 166

Ze stratigraficky nejmladší situace jsou oba zlomky nádob (vzorky 5 a 6), v příslušném horizontu doprovázené vyspělými okraji kalichovité profilace a fragmenty těl zdobených jednoduchou vlnicí a rýhami. Pro potřeby této práce datuji vrstvy 85B a 166 předběžně do rozmezí 2. poloviny 10. a počátku 11. století. Vrstva 166 je patrně vrstvou zánikovou, rozprostřenou po části plochy bezprostředně po zániku dřevěné stavby.

Sklovité hrudky jsou vesměs starší. Vrstvy 200 a 201 jsou výplňové vrstvy základového vkopu z doby výstavby zmíněného dřevěného objektu. Vrstvy obsahovaly střepy z nádob s kalichovitými okraji a převážně hřebenovou výzdobou, které lze datovat do 1. čtvrtiny 10. století. Vrstvy 124 a 92 jsou stratigraficky starší než vrstvy 200 a 201. Ve vrstvě 124 se



Obr. 1. Profilace okrajů nádob z vrstev, z nichž byly vyzdvíženy analyzované vzorky. Soubory jsou seřazeny principem stratigrafického schématu. — Fig. 1. Profiles of pottery rims from the layers which the analysed samples have been taken from. The assemblages have been arranged according to the principle of the stratigraphical scheme.

kalichovité okraje vyskytují, ve vrstvě 92 nebyly okraje nalezeny žádné. Střepy z vrstvy 92 nesou výzobu hřebenovou vlnici a postrádají technologické znaky typické pro keramiku s kalichovitým okrajem. Patrně však nejsou starší než závěr 9. století.

Přesnější datace vyplýne z finálního celkového zpracování výzkumu č. 1/02 do podoby nálezové zprávy.

Jarmila Čiháková

## II. Popis vzorků z Lichtenštejnského paláce a výsledky elektronové mikroanalýzy

Předané nálezy byly za účelem popisu podrobny makroskopickému pozorování i mikroskopickému zkoumaní pod binokulárním mikroskopem. Za pomoci paleontologické preparační jehly poté došlo k odělení 9 drobných preparátů o velikosti kolem 1–3 mm. Vzorky nalepené pomocí elektricky vodivých štítků na laboratorní podložní sklíčko byly dále napařeny grafitem. Vlastní měření proběhlo v laboratořích Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Pomoci urychleného svazku elektronů došlo na přístroji *CamScan S4 – Link ISIS 300 EDX analyzator* firmy Oxford Instruments k proměření vlnových délek a intenzit spektrálních čar vybuzeného rentgenového záření analyzovaných materiálů. Jejich porovnání se standardy umožnilo určit přítomnost a obsah zastoupených prvků. Rastrováním elektronového svazku po povrchu preparátu byl při zvoleném zvětšení zachycen obraz struktury povrchu vzorků vzniklý detekováním zpět odražených a sekundárních elektronů (elektronový mikroskop *Cam Scan S4* firmy Cambridge Instruments umožňuje zvětšení 20 až 150 000x). Světlými barevnami se v odražených a vybuzených elektronech projevují místa, která mají vyšší protonová čísla (obsahují sloučeniny těžších prvků, zpravidla kovů). I při opakování analýzách některých partií navětralých vzorků se ne vždy podařilo získat zcela reprezentativní údaje. To je způsobeno charakterem analyzovaných vzorků. Preparáty nejčastěji zkoumané v geologických laboratořích PřF UK – výbrusy a nábrusy hornin, minerálů a fosilií – se kvůli optimalizaci výsledků před napařením uhlíkem brousí a leští dohladka. Archeologické vzorky částečně zkorodovaných, drolivých a silně porézních sklovitých hmot takovou úpravu neumožňovaly. Mista analyzovaných bodů či ploch, velikost zvětšení, počet měření a způsob ukládání výsledků určoval autor článku, přístroje ovládal analytik J. Hovorka (PřF UK). Popsaná analytická metoda byla zvolena pro možnost porovnání získaných dat s výsledky fyzikálně-chemických stanovení obsahů prvků středověkých skel a tzv. glazur či natavenin prováděných v minulosti.

### Vzorek č. 1 (č. SPÚ 1/02 – 490)

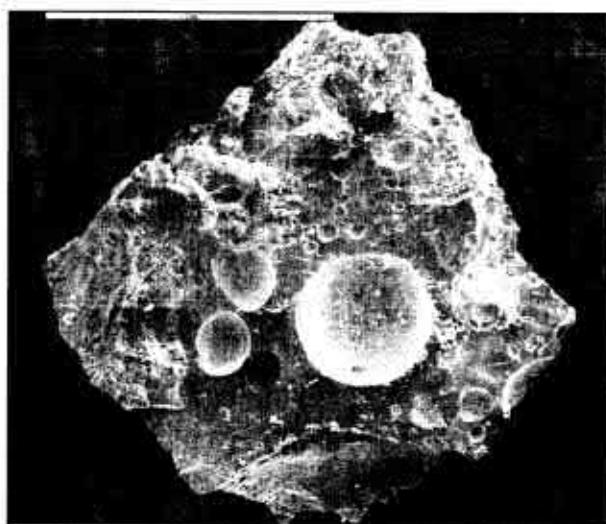
Protáhlá nepravidelná zprohýbaná hrouda velikosti asi 20 x 10 x 5 cm má povrch tvořený černým lesklým sklem, mírně zkorodovaným, směrem k jádru přecházejícím ve světle hnědočervenou hmotu s drobnými zrny oválného mléčného křemene. Misty se vyskytují oranžově červená bublinatá zrna taveniny o velikosti kolem 1 mm. Částečně natavená základní hmota je mléčně zakalená.

Dvě ze tří analýz potvrdily vysoké obsahy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ . Významné jsou i stopy As a Pb. Svazek elektronů v jednom případě (prostřední sloupec) zachytíl minerál Fe (limonit?) – zřejmě druhotný povlak na povrchu nebo nerost vzniklý rekrytalizací skelné hmoty.

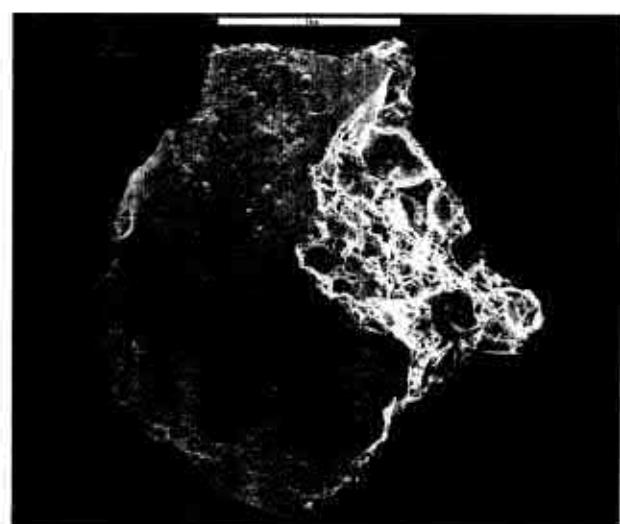
### Vzorek č. 2 (č. SPÚ 1/02 – 681)

Analyzovaný kus bílé opakní skelné hmoty vzhledu zkorodovaného skla měl rozměry 3,5 x 2,5 cm. Její povrch je skelně lesklý a slinutý. Drobně porézní jádro tvoří z 80 % křemenná oválná písčitá zrna sedimentogenního původu o velikosti max. 0,5 mm. Materiál je prostoupen nepravidelnými puklinami vzniklými změnami objemu taveniny při chladnutí. Misty se vyskytují tmavě šedé kapky kovového lesku, jedině jsou též přítomny tenké vlasovité otisky neznámé geneze a lupínky světlé slidy – muskovitu.

Chemicky malá pestrost vzorku se projevila pouze zvýšenými obsahy  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a nízkými koncentracemi  $\text{FeO}$  a  $\text{TiO}_2$ . Nízká reprezentativnost stanovení byla způsobena pokročilou korozi skelné hmoty.



Obr. 2. Vzorek č. 2. Na snímku povrchu vytvořeného sekundárními elektronami je viditelná zakalená skelná hmota, která obsahuje četné dutiny kruhového i elipsovitého průřezu velmi kolísavých rozměrů. Měřítko má velikost 1 mm. — Fig. 2. Sample No. 2. Surface morphology on a secondary-electron image shows dull glass material containing numerous vesicles of circular and elliptical cross-sections and highly variable sizes. Scale bar equals 1mm.



Obr. 3. Vzorek č. 3. Převážně slinutý hladký povrch je viditelný na levé části snímku elektronového mikroskopu. Jádro vzorku (na lomu vpravo) naopak tvoří převážně velmi porézní hmota s dutinami po plynech. Měřítko má velikost 1 mm. — Fig. 3. Sample No. 3. Mostly sintered smooth surface is visible in the left part of the electron photomicrograph. Contrastingly, the core of the sample (fracture on the right) is formed by mostly high-porosity material with vesicles after gases. Scale bar equals 1mm.

Levý prep.		Pravý prep. – světlá oblast		Pravý prep. – tmavá oblast	
MgO	>	MgO	1,57	MgO	>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,67
SiO <sub>2</sub>	51,2	SiO <sub>2</sub>	1,15	SiO <sub>2</sub>	44,92
K <sub>2</sub> O	7,84	K <sub>2</sub> O	>	K <sub>2</sub> O	11,81
CaO	0,6	CaO	>	CaO	1,42
TiO <sub>2</sub>	0,95	TiO <sub>2</sub>	0,8	TiO <sub>2</sub>	>
FeO	9,98	FeO	80,69	FeO	7,5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>
PbO	0,7	PbO	>	PbO	>

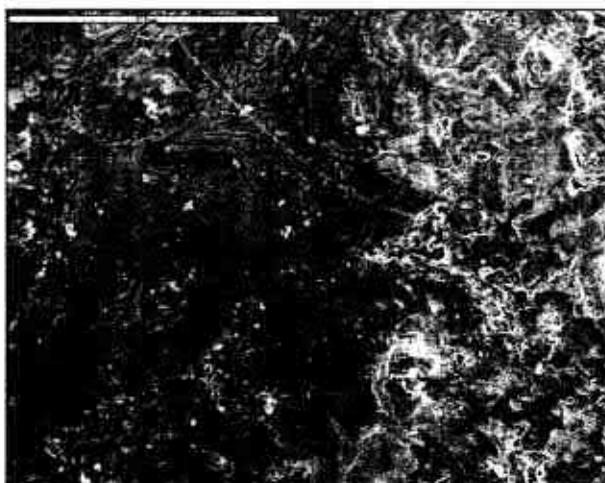
Tab. 1. Vzorek č. 1. Analýzy tří oblastí na dvou preparátech (hodnoty označené > jsou pod mezí detekce použité analytické metody, obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 1. Sample No. 1. Analyses of three areas (values marked > are below detection limits of the applied analytical method, contents of oxides are given in %).

Světlá oblast 1	
MgO	>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,87
SiO <sub>2</sub>	32,15
K <sub>2</sub> O	>
CaO	>
TiO <sub>2</sub>	1,39
FeO	1,63
PbO	0,25

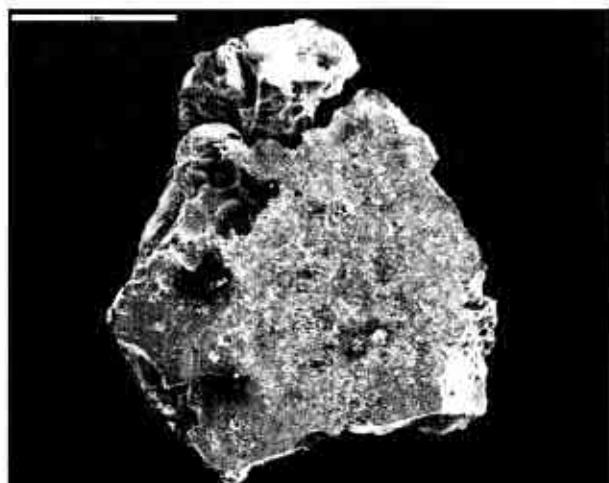
Tab. 2. Vzorek č. 2. Analýza jedné oblasti na jednom preparátu (hodnoty označené > jsou pod mezí detekce použité analytické metody, obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 2. Sample No. 2. Analysis of one area (values marked > are below detection limits of the applied analytical method, contents of oxides are given in %).

### Vzorek č. 3 (č. SPÚ 1/02 – 160)

Nepravidelný kus skelné pěny (ca 4 x 2 cm) je na lomu mléčně bílý až slabě nazelenalý, velmi hustě drobně porézní. Povrch se vyznačuje dobrým slinutím a opalescencí (projevují se bílé, namodralé, nazelenalé, narezlé až šedočerné barvy). Též jsou přítomna červenohnědá zrnka a povlaky vznikající korozí a rekrys-talizací povrchové partie.



Obr. 4. Vzorek č. 4. Na detailu mírně zkorodovaného povrchu jsou zřetelné zprohýbané paralelní řady drobných bublinek vytvořených při tečení sklovité taveniny přítomnými plyny. Měřítko má délku 500  $\mu\text{m}$ . — Fig. 4. Sample No. 4. A detail of a slightly corroded surface with prominent curved parallel series of minute bubbles produced during the flow of vitreous melt by the gases it contained. Scale bar equals 500  $\mu\text{m}$ .



Obr. 5. Vzorek č. 5. Na snímku je zřetelný poměrně rovný povrch sklovitého povlaku, který je rozčleněn drobnými i několika většími kulovitými póry po plynech v tavenině — produktech rozkladních reakcí a zbytků vzduchu ze vsádky. Pórovitost je dobře sledovatelná na lomu v pravém dolním rohu i vlevo nahoru. Měřítko má velikost 1 mm. — Fig. 5. Sample No. 5. A photomicrograph clearly showing a relatively even surface of the vitreous coating, dissected by small pores and several larger pores after gases in the melt — products of degradation reactions and remnants of air from the charge. Porous structure is well visible on a fracture in the lower right corner as well as at top left. Scale bar equals 1 mm.

Analýza slinutého povrchu a porézní taveniny v jádru vzorku odhalila poměrně značné rozdíly v distribuci a zastoupení jednotlivých složek. Povrchová partie má oproti jádru výrazně vyšší obsahy Si, K a Fe, nižší jsou naopak koncentrace Ca a Al. Z hlediska interpretace jsou zajímavá zjištění přítomnosti Pb, As a Sn.

#### Vzorek č. 4 (č. SPÚ 1/02 – 328)

V jádru bělavá hojně jemně písčitá hmota jako u vzorku č. 1 a 2, směrem k povrchu s přibývající skelnou fází, kapkami a inkluzem lesklého černého a tmavě hnědého skla má velikost ca 5,2 x 2 x 1,8 cm. Jedná se o nepravidelný zlomek větší hrudky. Zrna sedimentogenního křemene jsou při povrchu téměř slinutá. V méně natavené části tvorí roztavené partie lesklá bublinatá zrna světle hnědočervené a černé baryvy velikosti kolem 1 mm. Povrch vzorku je lesklý, černý a narezlý a má struskovitý vzhled. Pod binokulárním mikroskopem je zřejmé, že se jedná o částečně zkorodovanou skelnou hmotou černé nebo zelenošedé barvy. První dvě analýzy jádra a povrchu jsou reprezentativní, v třetím případě byl opět detekován minerál železa. Nehomogenita ve složení materiálu se projevuje výrazně rozdílnými obsahy Al, K, Ca, Mg a Fe v obou částech vzorku. Vysoké obsahy křemiku v jádru i na povrchu, stejně jako přítomnost olova jsou srovnatelné. Obsah sodíku může být způsoben kontaminací vzorku chloridem sodným (NaCl) z povrchu lidské kůže. Analýzy přítomnost sodíku v ostatních zkoumaných skelných taveninách nezjistily.

#### Vzorek č. 5 (č. SPÚ 1/02 – 148 – 1)

Tmavě hnědý až červenohnědý, místy slabě nazelenalý a krémový povlak (na lomu narůžovělý) pokrývá vnitřní stěnu fragmentu keramické nádoby zdobené vlnicí. Zřetelná je velmi variabilní tloušťka ztuhlé sklovité taveniny, která má lesklý hojně porézní povrch. Kulovité póry (bubliny) vytvořené při unikání plynných složek z taveniny dosahují velikosti až 5 mm. Pod binokulárním mikroskopem je rozeznatelné slabé natavení vnitřní strany keramické nádoby. Vnější stěna stopy tepelného účinku nevykazuje.

Porézní jádro		Povrch	
MgO	0,53	MgO	0,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,32	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,76
SiO <sub>2</sub>	52,79	SiO <sub>2</sub>	81,16
K <sub>2</sub> O	1,8	K <sub>2</sub> O	7,28
CaO	12,49	CaO	2,92
FeO	1,97	FeO	7,08
PbO	0,96	PbO	1,3
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27
SnO <sub>2</sub>	0,97	SnO <sub>2</sub>	>

Tab. 3. Vzorek č. 3. Analýzy dvou oblastí na dvou preparátech (hodnoty označené > jsou pod mezí detekce použité analytické metody, obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 3. Sample No. 3. Analyses of two areas (values marked > are below detection limits of the applied analytical method, contents of oxides are given in %).

Jádro		Povrch		Povrch světlý	
MgO	0,2	MgO	2,77	MgO	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,54	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75
SiO <sub>2</sub>	51,16	SiO <sub>2</sub>	48,7	SiO <sub>2</sub>	1,5
K <sub>2</sub> O	0,91	K <sub>2</sub> O	3,6	K <sub>2</sub> O	>
CaO	0,5	CaO	17,87	CaO	1,18
TiO <sub>2</sub>	0,9	TiO <sub>2</sub>	0,61	TiO <sub>2</sub>	>
FeO	2,1	FeO	8,32	FeO	74,81
PbO	1,64	PbO	0,83	PbO	>
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>
Na <sub>2</sub> O	>	Na <sub>2</sub> O	2,14	Na <sub>2</sub> O	1,52

Tab. 4. Vzorek č. 4. Analýzy tří oblastí na dvou preparátech (hodnoty označené > jsou pod mezí detekce použité analytické metody, obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 4. Sample No. 4. Analyses of three areas (values marked > are below detection limits of the applied analytical method, contents of oxides are given in %).

Světlá oblast 1		Světlá oblast 1a		Tmavá oblast	
MgO	0,63	MgO	>	MgO	>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25
SiO <sub>2</sub>	24,48	SiO <sub>2</sub>	24,47	SiO <sub>2</sub>	8,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,69	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,68	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,76
K <sub>2</sub> O	0,8	K <sub>2</sub> O	>		
CaO	2,72	CaO	>	CaO	3,68
TiO <sub>2</sub>	0,88	TiO <sub>2</sub>	0,88	TiO <sub>2</sub>	>
FeO	2,44	FeO	>	FeO	5,74
CuO	9,25	CuO	>	CuO	1,15
PbO	43,21	PbO	>	PbO	15,12

Tab. 5. Vzorek č. 5. Analýzy tří oblastí na jednom preparátu – povlak na keramice (hodnoty označené > jsou pod mezí detekce použité analytické metody, obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 5. Sample No. 5. Analyses of three areas – coating on pottery (values marked > are below detection limits of the applied analytical method, contents of oxides are given in %).

Světlá oblast 1		Světlá oblast 2	
MgO	0,44	MgO	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,79
SiO <sub>2</sub>	25,57	SiO <sub>2</sub>	27,12
K <sub>2</sub> O	1,16	K <sub>2</sub> O	1,69
CaO	1,72	CaO	1,96
TiO <sub>2</sub>	0,74	TiO <sub>2</sub>	0,72
FeO	1,38	FeO	1,95
CuO	7,87	CuO	7,64
PbO	52,49	PbO	49,71
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54
SnO <sub>2</sub>	0,88	SnO <sub>2</sub>	1,64

Tab. 6. Vzorek č. 6. Analýzy dvou oblastí na jednom preparátu – povlak na keramice (obsahy oxidů jsou uvedeny v %). — Tab. 6. Sample No. 6. Analyses of two areas – coating on pottery (contents of oxides are given in %).

Analýza světlé oblasti 1 se jeví nejreprezentativnější. Nad mezí detekce při ní byly zachyceny koncentrace 10 prvků. Další dvě analýzy zachytily částečně zkorodované a porézní partie, a proto jsou změřené koncentrace některých komponent nižší nebo nulové. Nejvýrazněji jsou zastoupeny PbO a SiO<sub>2</sub>, významná je i přítomnost mědi. Zajímavé jsou též zvýšené obsahy fosforu.

#### Vzorek č. 6 (č. SPÚ 1/02 – 269)

Vnitřní stěnu keramického zlomku pokrývá tmavě medově žlutý až hnědočervený a tmavě rezavý povlak taveniny skelného vzhledu. Tenká lesklá sklovitá hmota má povrch velmi jemně a hustě porézní (od úniku plynů). Při analýze dvou světlých oblastí (partí s vyšším protonovým číslem) se opět projevila anomální koncentrace PbO, významně je též zastoupen CuO. Absence fosforu a nižší obsahy vápníku na straně jedné a přítomnost cínu a arzenu na straně druhé odlišují zkoumaný vzorek od vzorku č. 5.

### III. Popis vybraných vzorků pražských tzv. technických misek a výsledky analýz

Na skupinu pražských nálezů tzv. technických misek s polevou upozornili a obecně je charakterizovali Čiháková a Hrdlička (1990, 411n.). Oproti výše popsaným fragmentům keramiky se sklovitými povlaky z Lichtenštejnského paláce jsou tzv. technické misky mladší – uvedení autoří jejich používání kladou zhruba do období od poloviny 12. století do poloviny 13. století. Látkový a strukturní výzkum těchto misek se sklovitými povlaky na stěnách provedli v roce 1999 Zeman a Růžičková. Podrobné údaje o mikroskopickém vyhodnocení a mikroanalýzách leštěných petrografických výbrusů z deseti vzorků misek jsou uvedeny v nepublikované zprávě (Zeman – Růžičková 1999). Jako příklady uvádíme z této práce popis a analýzy „glazur“ technických misek nalezené na Malostranském náměstí v objektech čp. 6 (14/94 – 8) a čp. 7 (15/94 – 42 – 1):

#### Vzorek č. 14/94 – 8

Úlomek masivní keramiky z horního okraje nádoby, na lomu cihlově červený. Na vnitřní straně je světle žlutá průhledná sklovitá glazura, na vnější je keramika matná hnědošedá (výběr z popisu Zemana a Růžičkové).<sup>1</sup>

#### Vzorek č. 15/94 – 42 – 1

Cihlově červený úlomek keramiky pochází z horního okraje nádoby. Vnější strana je hnědá a hnědošedá od sklovité glazury, vnitřní šedá až béžově šedá, stupňovitá (výběr z popisu Zemana a Růžičkové).

Kromě křemíku vykazují oba povlaky zvýšené koncentrace olova a drasliku. Provedenými analýzami nebyla zjištěna přítomnost dalších barvicích substancí.

MgO	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62
SiO <sub>2</sub>	34,96
CaO	2,28
Na <sub>2</sub> O	1,70
FeO	8,25
PbO	11,06
K <sub>2</sub> O	8,06
Na <sub>2</sub> O	1,7

Tab. 7. Vzorek č. 14/94 – 8.  
Analýza povlaku na vnitřní straně nádoby (obsahy oxidů jsou udávány v %).  
— Tab. 7. Sample No. 14/94 – 8. Analysis of coating on inner side of a vessel (contents of oxides are given in %).

MgO	0,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84
SiO <sub>2</sub>	40,51
CaO	1,63
Na <sub>2</sub> O	3,82
FeO	7,35
PbO	7,50
K <sub>2</sub> O	6,94
Na <sub>2</sub> O	1,7

Tab. 8. Vzorek č. 15/94 – 42 – 1. Analýza povlaku na vnější straně nádoby (obsahy oxidů jsou udávány v %). — Tab. 8. Sample No. 15/94 – 42 – 1. Analysis of coating on outer side of a vessel (contents of oxides are given in %).

Dosud nepublikovány zůstaly údaje o obsazích vybraných stopových prvků a křemíku u další skupiny tzv. technických misek s polevou z několika pražských výzkumů na Starém Městě a Malé Straně (popis a odběr vzorků k analýzám provedl autor).<sup>2</sup>

#### Vzorek č. 7, Ungelt – 861/79 – 8

Fragment okraje misky má cihlově červený střep, vně i uvnitř překrytý souvislým tenkým bezbarvým sklovitým povlakem, místa silně navětralým a opaleskujícím.

<sup>1</sup> Zeman a Růžičková uvádějí, že analýzy byly provedeny na energiově disperzním analyzátoru (EDAXU); podmínky analýzy – urychlovací napětí 25 kV, proud na vzorku 10 nA, korekce na vystupující záření podle metody ZAF, mezi citlivostí použitého záření 0,1 váh. % (bez označení laboratoře).

<sup>2</sup> Kousky povlaků keramiky byly namety na analytickou jemnost a analyzovány roku 1990 v laboratořích f. Geo-industria v Černošicích metodou optické emisní spektrografie. V závěrečném protokolu pro odběratele bylo upozorněno na fakt, že stanovení má polokvantitativní charakter a obsahy mohou být vlivem hlavních prvků 1,5x až 2,5x vyšší.

	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>
vz. č. 7	7	400	500	70	300	3000	1500
vz. č. 8	30	5000	3000	200	10	2000	400
vz. č. 9	1	400	1000	300	15	500	600
vz. č. 9a	1	900	150	150	15	1500	1000
vz. č. 10	4	1500	700	10	15	1500	1500
vz. č. 11	10	100	3000	15	20	800	6000
vz. č. 12	7	2500	3000	90	15	4000	2000
vz. č. 13	7	900	2500	10	15	500	600
vz. č. 13a	5	900	3000	100	70	4000	3000

Tab. 9. Zastoupení vybraných stopových prvků, křemiku a manganu v skelných povlacích sedmi technických misek z pražských náležů (obsahy prvků jsou udány v ppm – g/t). — Tab. 9. Contents of selected trace elements, silicium and manganese in vitreous coatings on seven technological bowls found in Prague (contents of elements are given in ppm – g/t).

#### Vzorek č. 8, Ungelt – 641/I; B 391 + 398/80

Čtyři zlomky jedné misky (okraj, 2x dno, 1x stěna) cihlově červené barvy překrývá na vnitřní a částečně i na vnější straně měděnkově zelený průsvitný lesklý skelný povlak proměnlivé síly, popraskaný a místy zkorodovaný.

#### Vzorek č. 9, 9a, Konviktská čp. 291/I – LXXXIV/358

Vnitřní stěnu a okraj technické misky cihlově červeného středu překrývá bílá matná navětralá sklovitá hmota přecházející do tenkého světle nažloutle zeleného lesklého povlaku. Na stěně se zachovaly výrazné hrbolovité příškvarky (velikost až 8 x 5 x 3 mm).

#### Vzorek č. 10, Malostranské nám. čp. 37 – IC/33

Na úlomku stěny misky s okrajem a částí dna hnědočerveného středu ulpívá zevnitř a částečně i z vnějšku na povrchu černý, někde nazelenalý skelný lesklý povlak. Utuhlá tavenina je opakní, popraskaná a místy porézní.

#### Vzorek č. 11, Malostranské náměstí čp. 37 – IC/34

Menší kus těla misky cihlově červené barvy nese na obou stranách tenký silně zkorodovaný šedý skelný povlak.

#### Vzorek č. 12, Josefská čp. 626/III – CX/171 – 6

Fragment ohybu dna technické misky z cihlově červeně vypálené keramické hlíny překrývá uvnitř i vně olivově až měděnkově zelený průsvitný skelný povlak nepravidelné mocnosti a struktury, s matným až slabě lesklým zkorodovaným povrchem. Na dně je skelná hmota silně hrbolatá a porézní.

#### Vzorek č. 13, 13a, Josefská čp. 626/III – CX/190 – 6

Zlomek stěny misky z tmavě hnědočerveně vypálené hlíny oboustranně pokrývá čirý až olivově zelený povlak, na vnitřní stěně zakalený a zkorodovaný (č. 13a). Zvnějšku je hmota průhledná až průsvitná, hustě popraskaná (č. 13b).

Ze stopových prvků byly u všech vzorků zjištěny anomální koncentrace olova a mědi, zvýšené obsahy cínu, zinku a stříbra se projevily vždy ve dvou případech.

## IV. Interpretace výsledků analýz

Chemické složení čtyř vzorků amorfních hmot sklovitého až struskovitého vzhledu z Lichtenštejnského paláce (vzorky č. 1–4) umožňuje jejich přiřazení ke sklům – obsahují v dostatečných koncentracích složky sklotvorné  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dále stabilizátory  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$  a tavivo  $\text{K}_2\text{O}$ . V omezeném množství je přítomen též arzen (při průmyslové výrobě skla je oxid arzenitý používán jako čerivo) a v jednom vzorku cín.

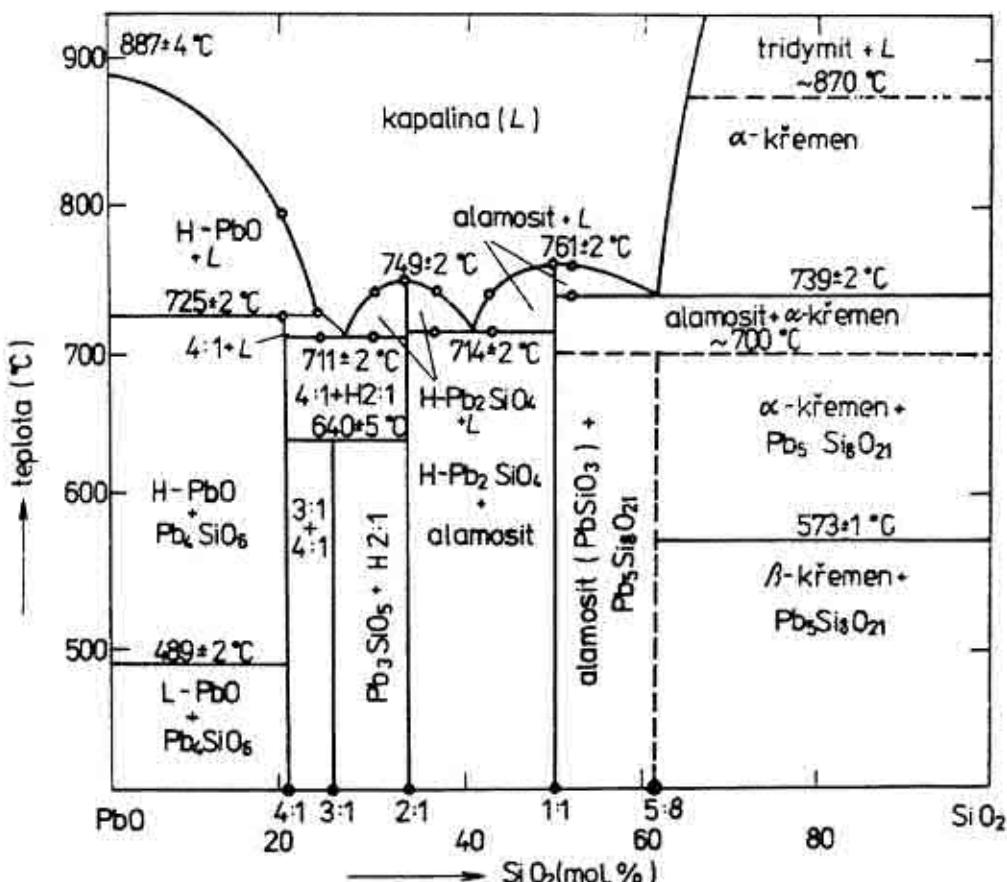
Jednoznačně lze vyloučit, že se jedná o skla přírodní (srov. *Bouška 1987*) či nataveniny vzniklé v osídleném prostoru náhodným působením vysokých teplot (např. při požáru). Vylučují to naměřené koncentrace olova, arzenu a cínu. Kupříkladu průměrné obsahy olova v zemské kůře činí dle *Polariského a Smulikowského (1978, 176)* 12,5–16 g/t, dle *Mihaljeviče (1999, 362)* 16 ppm. Koncentrace Pb ve čtyřech analyzovaných vzorcích je 0,81 % (aritmetický průměr sedmi měření) a převyšuje tedy udávané hodnoty více než 500krát. Primárním zdrojem všech tří zmíněných kovů musela být rudní ložiska. Nalezené kusy bublinaté skelné hmoty vznikly záměrným tavením surovin, které obsahovaly kromě oxida křemičitého i příměs sloučenin Pb, As a Sn.

Existence neprotavených křemenných zrn v některých partiích vzorků č. 1, 2 a 4 dokládá, že proces tavby nebyl zcela dokončen. Silně porézní vzorek č. 3 lze naopak označit za skelnou pěnu, která se při tavení sklářského kmene usazovala na povrchu skloviny a bývala poté coby nečistota odstraňována (srov. *Agricola 1976, 542*).

Jako sklo je možno klasifikovat i barevné lesklé povlaky na stěnách dvou keramických nádob nalezených ve stejně lokalitě (vzorky č. 5 a 6). Oba povlaky lze zařadit mezi draselnoolovnatá skla zbarvená mědí. Surovina Cu u vzorku č. 6 pochází zřejmě z ložiska, kde jsou měděné rudy doprovázeny minerály cínu a arzenu. Uvedená asociace prvků však mohla též vzniknout až při hutnění surovin z více ložisek s rozdílným zastoupením a koncentrací užitkových nerostů. Absence fosforu a nižší obsahy vápníku, stejně jako přítomnost cínu a arzenu u vzorku č. 6, vypovídají, že sklovité povlaky na keramických nádobách se chemicky částečně liší a k jejich vzniku byly použity suroviny rozdílné. Povrch obou tavenin na vnitřních stranách hrnců je silně porézní – nejedná se tedy o glazury. Tavenina pravděpodobně ulpěla na stěnách nádob při výrobě skloviny. Poměr obsahů PbO/SiO<sub>2</sub> činí u obou vzorků přibližně 2 : 1. Ve fázovém diagramu soustavy SiO<sub>2</sub>–PbO (*Smart – Glasser 1974, cit. podle Hlaváč 1981, 260*) se pohybuje teplota likvidu kolem hodnoty 750 °C (obr. 2). Diagram potvrzuje, že teplota tavení uvedené směsi nebyla vysoká, a proto mohla být při procesu využita běžná hrnčina. Výroba olovnatého skla nevyžadovala použití speciálních tavicích nádob – tyglíků.

Jediná srovnatelnými analytickými metodami získaná data o chemismu českých raně středověkých skel přinesla nedávno publikovaná studie *Černé, Hulinského a Gedeona (2001)*. V jejím rámci se na základě rentgenových mikroanalýz 49 vzorků drobných skleněných předmětů z různých archeologických lokalit (8 leží v Čechách, 1 na Moravě) podařilo dle chemického složení vyčlenit 5 charakteristických skupin skel: A: sodnovápenatá, B: binární olovnatá, C: draselnoolovnatá, D: sodnoolovnatá a E: chemicky nezařazená. Svým složením se obě skla z malostranských keramických nádob nejvíce přibližují raně středověkým sklům draselnoolovnatým (skupina C). Od nich je však odlišují vyšší koncentrace Al, Ca i Cu a přítomnost Fe. Vzorek č. 6 navíc obsahuje již zmíněné stopy Sn a As. Nižší koncentrace drasliku je možno přičíst pokročilé korozi povrchů skelných tavenin – alkalické látky se z povrchové vrstvy vyluhují přednostně. V trojúhelníkovém diagramu s koncentracemi oxidů Si, Al a Pb se nálezy z Lichtenštejnského paláce (č. 5 a č. 6) přibližují skupině raně středověkých skel draselnoolovnatých z Olomouce (vzorky O1, O2, O3).

Ve stejném diagramu jsou vyneseny i body skel z Lumbeho zahrady na Pražském hradě (P2, P3), která se vyznačují nižšími koncentracemi olova. Někde mezi uvedené hodnoty spadá bod koncentrací SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO u vzorku H1 ze Starého Města u Uherského Hradiště.



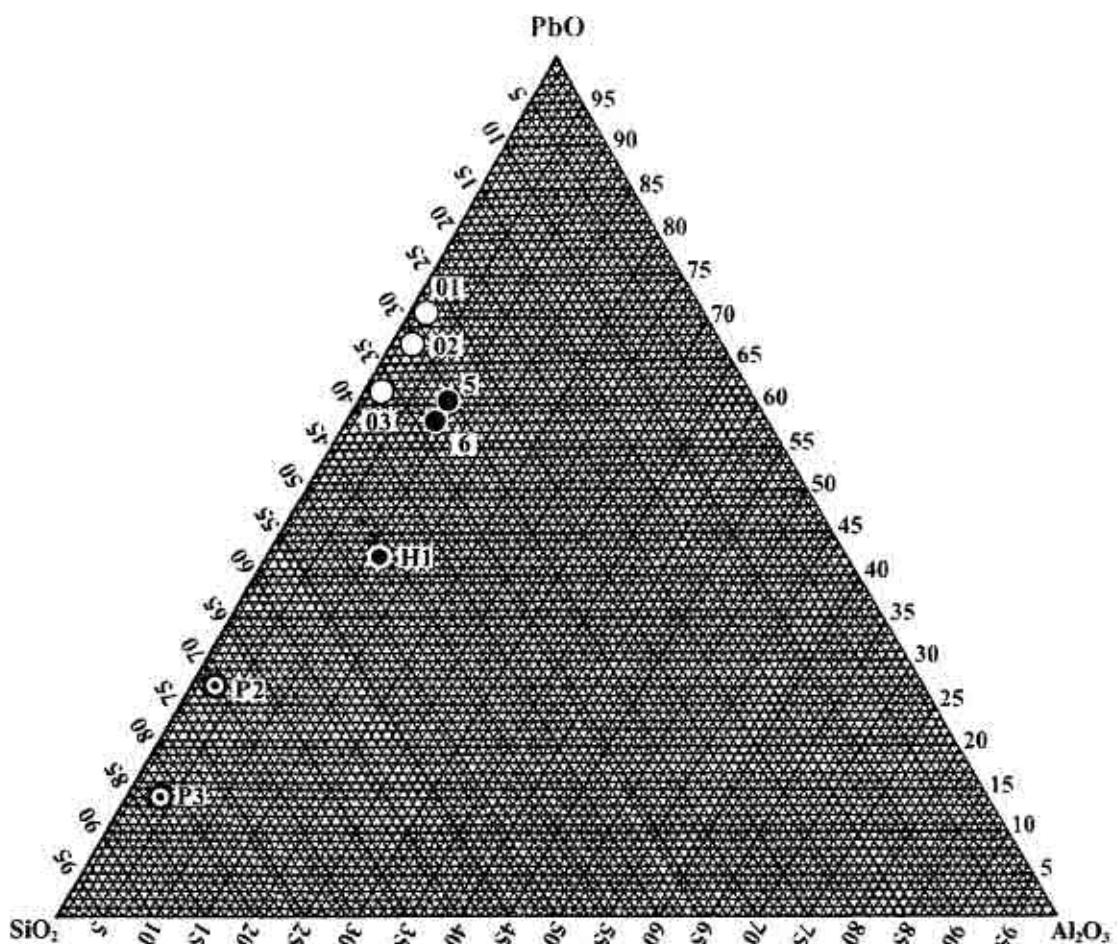
Obr. 6. Fázový diagram systému  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  (Smart – Glasser 1974, cit. podle Hlaváč 1981, 260). — Fig. 6. Phase diagram of the  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  system (Smart – Glasser 1974, ref. in Hlaváč 1981, 260).

Za draselnoolovnatá skla lze na základě vzhledu a chemického složení označit i různobarevné povlaky pokrývající stěny tzv. technických misek s polevou z pražských nálezů ( $\text{SiO}_2$  až 40 %,  $\text{K}_2\text{O}$  až 8 %,  $\text{PbO}$  až 11 %). Barvicími přísadami těchto skel byly kromě sloučenin Cu, zřejmě i látky obsahující Mn a Fe.

## V. Diskuse

Před zhodnocením analytických dat je nutno upřesnit základní termíny, které s problematikou tavenin skelného charakteru souvisejí. Dále je třeba stručně připomenout dřívější interpretace nálezů raně středověkých skel a skelných povlaků, resp. polev či natavenin v Čechách a na Moravě.

Jako skla jsou označovány amorfni pevné látky – produkty tavení, které byly ochlazeny na pevnou konzistenci bez krytalizace (např. Hlaváč 1981, 135). Skelný stav vzniká plynulým přechodem ze stavu kapalného do stavu pevného. Skla jsou považována za přechladené kapaliny, které v důsledku vysoké viskozity nemohou krytalizovat (Bouška 1987, 11). Chemické složení skel bývá velmi rozmanité a definice chemismu značně široká. Z hlediska dnešní klasifikace (srov. Konta 1982, 204) jsou základními stavebními látkami skel složky sklotvorné (např.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), stabilizátory (např.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ), taviva (např.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) a barvicí substance (sloučeniny Fe, Cu, Co, Ni, Au aj.).



Obr. 7. Obsahy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{PbO}$  u vybraných raně středověkých skel: obsahy uvedených oxidů přeypočteny na 100 % a vyneseny do trojúhelníkového diagramu. O1, O2, O3 Olomouc, P2, P3 Pražský hrad (Černá – Hulinský – Gedeon 2001); H1 Staré Město u Uh. Hradiště (Hložek 1997, vzorek č. 3); 5, 6 Praha-Malá Strana, Lichtenštejnský palác. — Fig. 7.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  contents in selected samples of early medieval glasses. Contents of these oxides are recalculated to 100 % and plotted in ternary diagrams. O1, O2, O3 Olomouc, P2, P3 Prague Castle (Černá – Hulinský – Gedeon 2001); H1 Staré Město near Uherské Hradiště (Hložek 1997, Sample No. 3); 5, 6 Liechtenstein Palace, Lesser Town (Malá Strana) in Prague.

**Glazury** jsou anorganická skla natavená v tenkých vrstvách na keramický střep. Používají se tam, kde je nutné získat hladký a nepropustný povrch keramických výrobků. Glazurové povlaky jim dávají nejen pěkný vzhled, ale zpravidla zlepšují i technické vlastnosti. Zvyšují pevnost, poskytují hladký, snadno čistitelný povrch, nepropustný vůči kapalinám, odolný vůči chemikáliím a povětrnostním vlivům (např. Pospíšil – Koller et al. 1981, 352).

Poměrně omezené, avšak stále přibývající nálezy středověké keramiky se sklovitými povlaky na stěnách, registrované na různých místech Čech a Moravy, vedly též k pokusům o jejich interpretaci. Na základě chemických analýz několika nálezů běžné sídlištní velkomoravské keramiky se stopami natavenin z moravského Starého Města (polohy „U Vita“ a „Na Valách“) byly povlaky interpretovány jako **nataveniny nezelezných kovů**. V nataveninách se podařilo prokázat různé poměry prvků Cu, Fe, Pb, Sn (Galuška 1989, 437), popř. Pb, Fe a Cu (Hložek 1997, 77). Analýzy provedené na materiálu z polohy „Na Valách“ elektronovým mikroanalyzátorem nebyly bohužel M. Hložkem publikovány v úplnosti a komentář obsahů jednotlivých složek je „geochemicky“ často nesrozumitelný. Přesto je možné alespoň částečné srovnání s analytickými údaji z jiných lokalit.

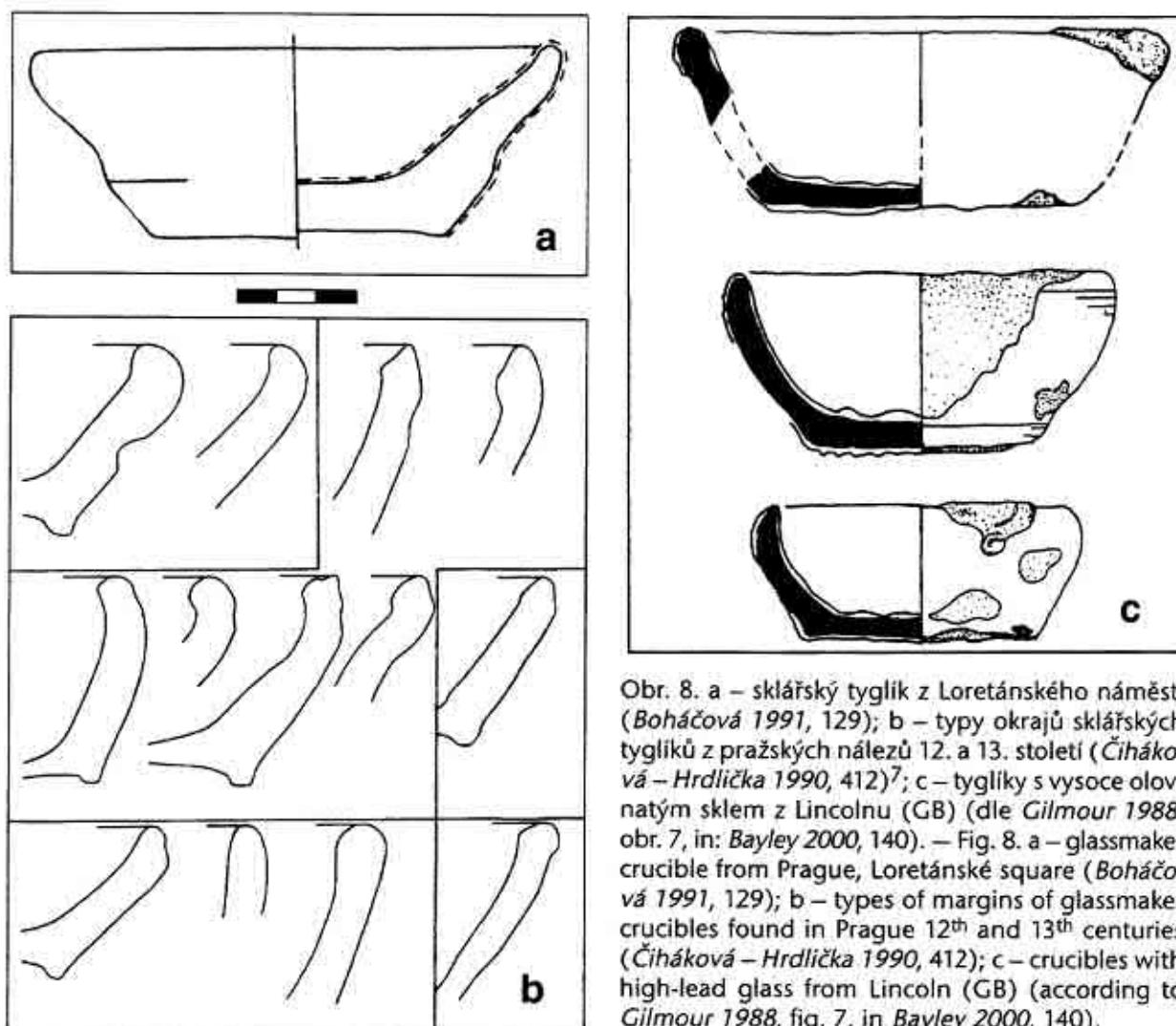
Neželezné kovy byly již od pravěku získávány převážně ze sulfidických rudních žil nebo jejich povrchových oxidačních a cementačních partií či z rozsypů. Z uvedených typů ložisek se kromě sulfidů získávaly uhličitany (např. malachit či azurit z oxidačních zón) i vlastní ryzí kovy (kupř. Cu, Ag z cementačních zón). Zpracováním těchto rud by nevznikaly silikátové taveniny o obsazích přes 35 % SiO<sub>2</sub>. Hložek (1997, 76) v rozboru nálezů z polohy „Na Valách“ ve Starém Městě u Uh. Hradiště uvádí u žluté nataveniny vzorku č. 3 koncentraci SiO<sub>2</sub> 37,9 %, u červenohnědé nataveniny vz. č. 2 54,1 % SiO<sub>2</sub>. Vzhledem k této obsahům lze nabídnout upřesňující interpretaci: barevné lesklé povlaky na běžném velkomoravském hrnčířském zboží jsou spíše zbytky olovnatého skla zbarveného sloučeninami mědi a železa. Zvýšený obsah fosforu ve vzorku č. 3 z polohy „Na Valách“ může souviset s použitím kostního popela, který ve formě fosforečnanu vápenatého o složení apatitu Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH, F) působí jako tavivo (Konta 1982, 297). Prostorová souvislost s tamějšími dílnami kovoliteckými nemusí činit tomuto vysvětlení překážku. Podporu pro interpretaci představují nálezy a nálezové okolnosti v lokalitě Staré Město u Uh. Hradiště – „U Vítá“: V objektu č. 52 byly odkryty dva skleněné korálky zelené a modré barvy, v souvisejícím objektu č. 53 zlomek nazelenalého průsvitného skla v mase s drobnými bublinkami a keramické zlomky s nataveninami neželezných kovů, včetně strusek se stopami neželezných kovů. Objekt č. 53 vyplňovala rozsáhlá kamenná pec. Ve dvou dalších tzv. dílenských (obj. č. 32), resp. pomocných výrobních (obj. č. 30) objektech byla nalezena další potenciální sklářská surovina – zřejmě záměrně dopravený jemný písek (Galuška 1989, 419, 424–425, 444). Mikroanalýzám byly podrobeny i náteky sklovitých fází z vnitřních stěn zlomků keramiky nalezených v Čáslavi a datovaných do závěru doby mladohradištní. V nátecích se podařilo objevit částice s různým podílem ryzích kovů, slitiny kovů, dále oxidy kovů a silikátová skla. Nejhojněji zastoupené skloviny s různým obsahem kovů měly také podíl fosforu (Frolík – Šrein – Tomášek 2001, 55n.). Autoři dávají nálezy do souvislosti s technologickými pokusy (průbami) při procesu zpracování stříbrné rudy. Analýzy jsou též publikovány v neúplnosti<sup>3</sup>. Vzhledem k použití běžné hrnčiny, převažujícím sklovinám s obsahy P a přítomnosti Pb, Ag a Cu lze konstatovat, že v Čáslavi byly s velkou pravděpodobností nalezeny pozůstatky zpracování olovnatého skla. Stejný závěr se nabízí i v případě běžných hrnců 13. století se silnými nataveninami na vnitřním povrchu z blízkosti Malína u Kutné Hory (Charvátová – Valentová – Charvát 1985).<sup>4</sup> V souboru byl mj. zastoupen zlomek malé nádoby s vodorovně vyloženým okrajem a skvrnou stříbřitě zelené glazury (miska?) i velké kousky železářské strusky.

Další skupinu keramiky se sklovitými povlaky na povrchu představují tzv. technické miseky s polevou z pražských nálezů 12.–13. století (Čiháková – Hrdlička 1990, 411n.; Zeman – Růžičková 1999)<sup>5</sup>. V obou pracích byly sklovité povlaky před vyřešením interpretace jejich vzniku pracovně označovány jako glazury, resp. polevy (tj. záměrně upravované

<sup>3</sup> V textu jsou prezentovány hlavně koncentrace vybraných prvků, resp. oxidů v mikročásticích. Nejsme však informováni o zastoupení Si, Al, K, P a dalších elementů, ani o průměrných obsazích vybraných kovů ve sledovaných sklovinách.

<sup>4</sup> K jejich analýze bylo použito kvantitativní metody RRFA. Prvky lehčí než vápník – tj. např. Si, Al, Mg a P – nejsou zvolenou analytickou metodou detekovatelné.

<sup>5</sup> Tato skupina misek je vždy pokryta sklovitými povlaky. Tímto i dalšími charakteristikami se zkoumané miseky liší od jiného typu technické keramiky z pražských nálezů (silnostěnné kónické misky s masivním dnem cihlově červené barvy bez přítomnosti povlaků).



Obr. 8. a – sklárský tyglik z Loretánského náměstí (Boháčová 1991, 129); b – typy okrajů sklárských tyglíků z pražských nálezů 12. a 13. století (Čiháková – Hrdlička 1990, 412)<sup>7</sup>; c – tygliky s vysokou olovnatou sklem z Lincolnu (GB) (dle Gilmour 1988, obr. 7, in: Bayley 2000, 140). – Fig. 8. a – glassmaker crucible from Prague, Loretánské square (Boháčová 1991, 129); b – types of margins of glassmaker crucibles found in Prague 12<sup>th</sup> and 13<sup>th</sup> centuries (Čiháková – Hrdlička 1990, 412); c – crucibles with high-lead glass from Lincoln (GB) (according to Gilmour 1988, fig. 7, in Bayley 2000, 140).

povrchy). Zeman a Růžičková (1999) přinesli i obecnou charakteristiku a rozdělení základních chemických složek těchto keramických „glazur“ na zeskelňovače, taviva, žáruvzdorné prvky a zbarvující oxidy glazur. Závěrem práce bez bližšího komentáře konstatují, že „chemická variabilita ve složení glazur v souboru 10 kusů vzorků je s velkou pravděpodobností odrazem velké technologické vyspělosti určitého místa výroby keramického zboží. Zároveň může být i odrazem obchodní aktivity tehdejší společnosti“ (Zeman – Růžičková 1999).

Již při základné prohlídce nálezů analyzovaných A. Zemanem a E. Růžičkovou je zřejmé, že sklovité povlaky nesplňují ani jedno ze základních obecných kritérií pro glazované výrobky (viz výše).<sup>6</sup> Hlavním účelem vytváření sklovitých polev na stěnách keramických nádob je odstranění prolínavosti (tj. zformování hladkého, snadno čistitelného, nepropustného povrchu) a zlepšení vzhledu. Hustě porézní povlaky tzv. technických misek, často velmi

<sup>6</sup> Porovnání chemického složení povlaků – „glazur“ analyzovaných Zemanem a Růžičkovou s výsledky jiných prací je obtížné. Suma oxidů je velmi často nízká (i kolem 40 %), a prezentované výsledky tudíž nereprezentativní. Opakováné analýzy jednoho vzorku přinášejí zcela odlišné (neporovnatelné) hodnoty jednotlivých složek. Např. jedno stanovení  $\text{SiO}_2$  ve vz. 233/69 činí 36,109 %, druhé 98,795 %. Obsahy  $\text{SO}_3$  jsou v některých tabulkách přeskrytnutý a ručně přepsány na  $\text{PbO}$  nebo  $\text{Pb}$ , jinde tato „oprava“ chybí. Přesto je možné uvedené povlaky na základě chemického složení klasifikovat jako draselná, případně olovnatodraselná skla.

<sup>7</sup> Na kresbě není zachycena přítomnost sklovitých povlaků.

kolísavé tloušťky a barvy, ulpívají na povrchu nerovnoměrně. Jejich vnější stěny jsou pokryty nesouvisle, sklovina se místy nahromadila a ztuhla u dnové obvodové lišty. Vně i uvnitř některých keramických výrobků se objevují hrbolovité příškvarky. Hustá síť pórů po plynech, dobře viditelná na některých mikrofotografiích výbrusů, by případnému ulpívání kapalných a kašovitých látek nezabránila – spíše naopak.

Je zřejmé, že interpretace funkce „misek s polevou“ jako tyglíků na výrobu skleněných perel, prstýnků apod. (Wilde 1953) je správná. Názor o míchání různě zbarvených sklovin v menších, tvarově přizpůsobených miskách a o přidávání příměsi k docílení požadované barvy je pravděpodobný, leč postrádá důkazů. Za indicii je možno považovat výraznou variabilitu barev i koncentrací vybraných stopových prvků sklovitých povlaků (tab. 9). Čiháková a Hrdlička (1990, 143) uvádějí 5 základních barev (bílou, žlutou, zelenou, hnědou a černou), dále hnědou s modrými šupinkami, šedou připomínající opál i polevu čirou. Zlatobéžová místa nazelenalá „glazura“ pokrývala jeden celý a dva zlomky exemplářů misek z Loretánského náměstí na Hradčanech (Boháčová 1991, 130). Proměnlivost zbarvení skla mohla být způsobována nestandardním složením výchozích surovin. Ostatně barvení skla je i z novodobého hlediska považováno za obtížně zvládnutelný proces, citlivý na vnější vlivy, v některých případech až špatně reprodukovatelný (Hlaváč 1981, 271).

Za analogii pražských misek lze považovat obdobné nálezy z Lincolnu a Yorku (Bayley 2000, 139n.). Tamější fragmenty keramických nádob s povlaky skla (obr. 8) datované do 9. (York) a do 10. až počátku 11. století (Lincoln), tvarem a velikostí zcela srovnateLNé s pražskými technickými miskami, byly jednoznačně interpretovány jako tyglíky používané k výrobě drobných skleněných předmětů z různě zbarveného olovnatého skla (korálky, prstýnky). Zlomky tyglíků byly doprovázeny hroudami sklářského odpadu a zmetky korálků, kuliček apod. Také barvy skel zde výrazně kolísaly: od žluté, zlatožluté, zelené, šedé až k černé.

## VI. Závěr

V rámci zpracování archeologického výzkumu Lichtenštejnského paláce na Malé Straně v Praze byly fyzikálně-chemicky zkoumány čtyři amorfni sklovitě slitky a sklovité povlaky na vnitřních stěnách dvou fragmentů keramických nádob. Vznik nádob je předběžně datován do závěru 9. či starší fáze 10. století (vzorky č. 1–4) a druhé poloviny 10. až počátku 11. století (vzorky č. 5 a 6). V obou případech byly pomocí rentgenové mikroanalýzy zjištěny obsahy prvků a povrchové struktury typické pro skla.

Lesklé amorfni hmota odpovídají složením sklům draselným. Přítomnost olova, arzenu a cínu vylučuje náhodný vznik sklovitých tavenin (např. při požáru). Ve třech případech nebyla tavba sklářské suroviny dokončena, jeden nález lze klasifikovat jako skelnou pěnu. Typ nálezů zároveň vylučuje uvažovat o možném importu surového skla.

Povlaky na keramických nádobách mají charakter draselnoolovnatých skel s příměsi barvicích substancí na bázi Cu a Fe. Jak vyplývá z fázového diagramu systému  $\text{SiO}_2\text{--PbO}$ , teplota tavení olovnatých skel je nízká. Při jejich výrobě nebylo nutno používat speciální nádoby z vybraných žáruvzdorných surovin.

Na základě nových poznatků a vyhodnocení starších analýz povlaků velkomoravských keramických nádob ze Starého Města u Uherského Hradiště je možné upřesnit klasifikaci

tzv. natavenin neželezných kovů: jedná se o barevná skla. Olovnatá skla byla s velkou pravděpodobností tavena i v běžných hrncích 13. století z Čáslavi a od Malina poblíž Kutné Hory. Stejným způsobem je nutné přehodnotit interpretaci tzv. glazur či polev na technických miskách z pražských nálezů 12.–13. století.

Analyzované nálezy z malostranského Lichtenštejnského paláce jsou na základě stratigrafického rozboru zařaditelné do konce 1. tisíciletí n. l. Výsledky vyhodnocení fyzikálně-chemických dat skelných povlaků a amorfních tavenin nám dovolují konstatovat, že v tomto období probíhalo v pražském podhradí záměrné tavení surovin, při kterém vznikaly sklovité látky. Znamená to tedy, že se v uvedeném období v Praze vyráběly skleněné předměty? Od pověď není jednoznačná. Olovnatá skla patřila ve středověku též k látkám, které využívali hutníci při zpracování tvrdých a těžkotavitelných rud, i jako struskotvornou příslušadlo rudy vitelných lehce. Několikrát na to upozornil ve svém rozsáhlém díle o prubířství Lazar Ecker, vycházejí ze zkušeností starých filozofů a znalců přírody i vlastní dlouholeté prubířské a kovohutnické praxe (Ecker 1974, 31, 243). K použití olovnatého skla při tavbě železných rud patrně došlo i u pecí z velkomoravského období v Nitře, doprovázených sklovitými kusy a železářskou struskou, které byly původně interpretovány jako pozůstatky sklářské výroby (např. Chropovský 1961). Pozdější analýzy strusek z těchto pecí potvrdily, že se jedná o strusky železářské (Pribulová – Mihok – Staššíková-Štukovská 2001, 52n.).

Také v nálezovém souboru 9.–11. století z Lichtenštejnského paláce na pražské Malé Straně jsou v nápadně vysokém počtu zastoupeny železářské strusky i kousky železných rud. Z tohoto důvodu i s ohledem na charakter částečně natavených sklářských surovin (beztvaré neprůhledné hroudy a kus skelné pěny) se domnívám, že vzorky č. 1 až 4 z konca 9. či ze starší fáze 10. století souvisí se zpracováním železných rud. Sklo s příměsi olova mělo sloužit k usnadnění tavby hutnických surovin. Vzhledem k časovému zařazení nálezů nelze vyloučit ani to, že jde o stopy po výrobním experimentu. Naproti tomu keramické nádoby z druhé poloviny 10. či počátku 11. století s povlaky vysoce olovnatého skla na vnitřních stěnách (vzorky č. 5 a 6) již mohly souviset s výrobou skleněných předmětů. Nezvratný důkaz, že se v pražském podhradí v 10. či 11. století zhotovovaly výrobky ze skla, však uvedená zjištění nepředstavují. Spíše lze hovořit o indicii, kterou mohou prověřit příští výzkumy v dané oblasti.

Jasnější situace ve výrobě skleněných předmětů se jeví v Praze 12.–13. století. Výše uvedená zjištění umožňují konstatovat, že poptávka po ozdobných výrobcích z různobarevného skla (korálky, prstýnky, perly) byla uspokojována místními řemeslníky. Tzv. technické misky s polevou nalézané v minulosti na více místech Malé Strany (Malostranské náměstí, Josefská a Karmelitská ul.), ze Starého Města (areály Ungeltu a Konviktu) i na Hradčanech (Loretánské náměstí) lze nově klasifikovat jako tyglíky využívané k tavbě různobarevných skel.

Závěrem je třeba upozornit na nutnost publikování analytických dat v úplnosti, včetně kompletních údajů o použité analytické metodě. Pro možnost porovnání analýz z různých nalezišť a situací je to jediná cesta. Za nutně zavádějící lze považovat prezentaci pouhé části získaných stanovení (např. vybraných kovových prvků), které dle některých autorů dostatečně vysvětluje např. charakter výrobního procesu.

## PRAMENY A LITERATURA

- Agricola, J.* 1976: Dvanáct knih o hornictví a hutnictví. Praha.
- Bayley, J.* 2000: Glass working in Late Saxon and Viking England, in: J. Price ed., *Glass in Britain and Ireland AD 350–1100*. British Museum Occasional Paper 127, 139–141.
- Boháčová, I.* 1991: Příspěvek k poznání keramiky v pražském prostředí na počátku vrcholného středověku, *Archaeologica Pragensia* 11, 115–137.
- Bouška, V.* 1987: Přírodní skla. Praha.
- Cerná, E.* 1981: Skleněné kroužky – prstýnky z Prahy 1 – Klárova, *Archeologické rozhledy* 33, 393–397.
- 2000: K problematice nejstarších nálezů středověkých skel na území Čech, in: *Historické sklo 2*, Čelákovice, 45–62.
- Cerná, E. – Hulinský, V. – Gedeon, O.* 2001: Výpověď mikroanalýz vzorků skel z raného středověku, *Archeologické rozhledy* 53, 59–89.
- Ciháková, J. – Hrdlička, L.* 1990: Technické misky s polevou v pražské keramice 12.–13. století, *Archaeologia historica* 15, 411–417.
- Ecker, L.* 1974: Kniha o prubíftví. Praha.
- Frolík, J. – Šrein, V. – Tomášek, M.* 2001: Archeologické doklady zpracování kovů v Čáslavi 13. a 1. poloviny 14. století, *Archaeologia historica* 26, 55–66.
- Galuška, L.* 1989: Výrobní areál velkomoravských klenotníků ze Starého Města – Uherského Hradiště, Památky archeologické 80, 405–454.
- Gilmour, L. A.* 1988: Early Medieval Pottery from Flaxengate, Lincoln. *Archeology of Lincoln 17–2*. London.
- Hlaváč, J.* 1981: Základy technologie silikátů. Praha.
- Hložek, M.* 1997: Příspěvek k problematice technologií klenotnických a slévačských dílen ve Starém Městě, Slovácko 39, 75–87.
- Hrubý, V.* 1964: Staré Město – Velehrad, ústředí z doby Velkomoravské říše. Praha.
- 1965: Staré Město – Velkomoravský Velehrad. Praha.
- Charvátová, K. – Valentová, J. – Charvář, P.* 1985: Sídliště 13. století mezi Malínem a Novými Dvory, o. Kutná Hora, Památky archeologické 76, 101–167.
- Chropovský, B.* 1961: Prispevok k problematike slovanského osídlenia územia Slovenska, in: *Študijné zvesti AÚ SAV* 6, Nitra, 135–138.
- Konta, J.* 1982: Keramické a sklařské suroviny. Praha.
- Mihaljevič, M.* 1999: Lead, in: C. P. Marshall – R. W. Fairbridge eds., *Encyklopédia of Geochemistry*, Dordrecht – Boston – London, 362–363.
- Poulík, J.* 1985: Svědectví výzkumů a pramenů archeologických o Velké Moravě, in: J. Poulík – B. Chropovský red., *Velká Morava a počátky československé státnosti*, Bratislava, 9–80.
- Polariski, A. – Smulikowski, K.* 1978: *Geochémia*. Bratislava.
- Pospíšil, Z. – Koller, A. a kol.* 1981: Jemná keramika. Praha.
- Pribulová, A. – Mihok, L. – Stašáková-Štukovská, D.* 2001: Železiarske trosky z nálezov pozostatkov pecí v Nitre na Leningradskej ulici, in: *Archeologia technica* 13, Brno, 18–22.
- Smart, R. M. – Glasser F. P.* 1974: Journal of American Ceram. Society 57, 378; cit. dle *Hlaváč 1981*, 260.
- Wilde, K. A.* 1953: Glasierte Tonnäpfe aus dem frühgeschichtlichen Wollin, in: *Die Bedeutung der Grabung Wollin 1943*, Hamburg, 94–97.
- Zeman, A. – Růžičková, E.* 1999: Látkový a strukturní výzkum vzorků technických misek s polevou v pražské keramice 12.–13. století. Nepubl. posudek, ulož. v NPÚ – úz. prac. v hl. m. Praze, Praha.

## Glassworking in the suburbium of the Prague Castle?

Physico-chemical properties of four amorphous vitreous sows and vitreous coatings from inner walls of two sherds of ceramic vessels were studied within the archaeological investigation in the Liechtenstein Palace at Malá Strana (Lesser Town) in Prague. These vessels have been tentatively dated to the latest 9<sup>th</sup> century or early 10<sup>th</sup> century (Samples 1–4) and to the latter half of the 10<sup>th</sup> century to earliest 11<sup>th</sup> century (Samples 5 and 6). Elemental contents and surface structures typical

for glasses were revealed using X-ray microanalysis in both cases. Lustrous amorphous materials correspond to potash glasses in their composition. The presence of lead, arsenic and tin excludes accidental origin of vitreous melts (e.g., during a fire). In three cases, smelting of the glassworking raw material had not been finished, and one find can be classified as glass foam. The type of the finds equally excludes any speculations on possible import of raw glass. Coatings on ceramic vessels have the character of potash-lead glasses with additions of Cu- and Fe-based colourants. The melting temperature of lead glasses is low, as suggested by the phase diagram of the  $\text{SiO}_2-\text{PbO}$  system. Their manufacture did not require the use of special vessels made of selected refractory materials.

The newly obtained data and the evaluation of previous analyses of coatings of Great Moravian ceramic vessels from Staré Město near Uherské Hradiště allow to specify the classification of the so-called smelts of non-ferrous metals: these are coloured glasses. The evaluation of physico-chemical data of vitreous coatings and amorphous melts permits to conclude that deliberate smelting of raw materials producing vitreous substances took place in the suburbium of the Prague Castle at the end of the first millennium AD. Does this imply that glass objects were manufactured in Prague in this period? The answer is not unequivocal. Lead glasses are counted among substances used by the medieval metallurgists for the processing of hard and refractory ores. They were also used as slag-forming admixture to easily meltible ores. Lead glass was probably also employed in smelting of iron ores in furnaces from the Great Moravian period in Nitra; these furnaces are accompanied by vitreous fragments and iron slag, previously interpreted as glassworking artifacts. Later analyses confirmed that the slags from these furnaces are of iron-smelting origin.

Also the set of finds of the 9<sup>th</sup> to 11<sup>th</sup> centuries from the Liechtenstein Palace at Malá Strana (Lesser Town) in Prague contains conspicuous numbers of iron slags and fragments of iron ore. This fact, together with the character of partly melted glassworking raw materials (amorphous opaque lumps and a fragment of glass foam), suggests that Samples No. 1–4 from the latest 9<sup>th</sup> century or early 10<sup>th</sup> century are related to the processing of iron ores. Glass with addition of lead was intended to ease the smelting of metallurgical materials. The finds cannot be excluded to represent traces after a manufacture experiment either, as suggested by their timing. In contrast, ceramic vessels from the latter half of the 10<sup>th</sup> century to earliest 11<sup>th</sup> century with coatings of high-lead glass on inner walls (Samples No. 5 and 6) could have been related to the manufacture of glass objects. None of these findings, however, can be held as clearcut evidence for the manufacture of glassware in the suburbium of the Prague Castle in the 10<sup>th</sup> or 11<sup>th</sup> centuries. They rather pose an indication, which will be tested by further investigations in the given area.

The manufacture of glass objects in Prague in the 12<sup>th</sup> to 13<sup>th</sup> centuries seems to be better substantiated. This is when the so-called glazed technological bowls were produced. The previous characteristic of the vitreous coating as a glaze, however, contradicts the physico-chemical criteria. Results of the new analyses permit to say that the vitreous surface did not enhance the quality of the vessels in this case. Contrary to it, its dense network of pores after gases would rather support possible sticking of liquid and paste-like substances. Vitreous material on these bowls shows a wide variability in colours and concentrations of selected trace elements. The so-called glazed technological bowls, previously found at many sites at Malá Strana (Lesser Town; Malostranské Square, Josefská St. and Karmelitská St.) and the Old Town (areas of Ungelt and Konvikt) can be therefore classified as crucibles used for the smelting of varicoloured glasses. This means that the demand for decorative products made of varicoloured glass (beads, rings, pearls) was being met by the local artisans in the 12<sup>th</sup> to 13<sup>th</sup> centuries.

English by Jiří Adamovič & Jan Rauscher