

## Němčice a zpracování skla v laténské Evropě

### Němčice and glass-working in La Tène Europe

Natalie Venclová – Václav Hulínský – Jaroslav Frána – Marek Fikrle

*Nehrazená sídlištní lokalita Němčice na Moravě poskytla doklady existence dosud nejstarší sklozpracující dílny v laténské Evropě, zhotovující nejpozději v LT C1 a dále v LT C2 artefakty označované často jako „keltské sklo“. Soubor více než 2000 ks skel odtud obsahuje nejen stovky finálních produktů – náramků, kroužků, rozdělovačů a korálků, ale v hojné míře i sklářský odpad, polotovary, zmetky a kusy surového skla. Série vzorků skel z Němčic a dalších evropských nálezů byla podrobena analýzám SEM-EDS a NAA. Jejich výsledky potvrdily stejné chemické složení výrobní komponenty a finálních výrobků z lokality i shodu se současnými soubory laténských skel. Porovnání přírodovědných a archeologických dat ukazuje možnosti a limity využití použitých typů analýz pro jednotlivé aspekty studia skel z laténského období.*

sklářství – sklářské výrobky a odpad – doba laténská – Morava – chemické analýzy

*The open settlement of Němčice in Moravia (Czech Republic) provides evidence of local glass-working, the earliest so far identified in La Tène Europe. By the LT C1 period at the latest the workshop produced artefacts usually classified as “Celtic glass”. The assemblage of over 2000 objects includes not only hundreds of finished products such as glass bracelets, rings, spacers and beads, but also a considerable quantity of glass-working waste, semi-products and raw glass. A series of glass samples from Němčice and other European sites were submitted to SEM-EDS and NAA analyses. Their results confirmed the similar chemical composition of the glass-working component and finished products from the site to that of other La Tène glass assemblages. Comparison of chemical and archaeological data points to the significance and limits of the applied analytical methods for different aspects of pre-Roman glass research.*

glass-working – glass products and waste – La Tène period – Moravia – chemical analyses

Lokalita, která vešla do archeologického povědomí ve známost jako Němčice, se rozkládá na rozhraní katastrů obcí Němčice nad Hanou a Víceměřice v prostoru Hané na střední Moravě. Ačkoli je známa již od r. 1892, pozornosti se jí dostává díky novým nálezům až v posledních letech (Čížmář – Kolníková 2006). Povrchové průzkumy a sběry po r. 2000, také za použití detektorů kovů, tu doložily existenci rozsáhlého nehrazeného sídelního a výrobního areálu doby laténské. Nálezy na ploše kolem 30 ha zahrnují nejen běžné sídlištní nálezy, ale i stovky mincí, bronzových a železných předmětů a skel, a co je významnější, rovněž doklady jejich místní výroby. To je překvapivé ne snad proto, že jde o lokalitu nehrazenou, ale pro její chronologické postavení: místní sídlištní i výrobní aktivity jsou totiž datovány do období od konce LT B2 do LT C2, tj. již do 3. stol. a do větší části 2. stol. př. Kr.

Podobné bohatství nálezů a výrobních reliktnů jsme znali dosud zejména z hradišť–oppid a s nimi současných velkých nehrazených sídlišť, tzv. výrobních a distribučních center (srov. Salač 2005, s. lit.), jejichž existence se však předpokládala nejdříve v LT C2, i když možná již na samém počátku tohoto období (Drda – Rybová 1997, 108, tab. 6), ale v každém případě až od 2. stol. př. Kr. Pro rozvoj specializované výroby byl uvažován jako významný

časový úsek přelom LT C1/C2, kdy vývoj řemesel v tzv. industriálních zónách postupoval ke koncentraci výroby ve vybraných centrálních lokalitách. Je ovšem skutečností, že kounovská industriální zóna, typový příklad lokality založené na hutnění železa a zpracování švartny, byla aktivní nejen v LT C1, ale již od LT B2 (Venclová 2001, s lit.). Bylo také známo, že první sklářské dílny laténského období musely, soudě podle nejstarších skleněných artefaktů, začít pracovat již v LT C1, byly však lokalizovány jen přibližně na základě koncentrací nálezů skel do několika málo regionů v Evropě; stojí za zmínku, že jeden z těchto sklářských regionů byl kladen někam do východostředoevropského prostoru, kam patří i němčická aglomerace (Venclová 1990a, 143, map 9). Vzhledem k úrovni specializované výroby v této době bylo tedy možné očekávat existenci významných výrobních areálů (resp. sídelních a výrobních aglomerací) nejspíše v LT C1, ne-li dříve.

Předběžně zveřejnění nálezového potenciálu z Němčic obrátilo pozornost k podobným soudobým lokalitám. Výrobní aglomerace jako nový fenomén s počátky již ve 3. stol. př. Kr. lze identifikovat na více místech ve střední Evropě. Je zastoupen lokalitami jako Roseldorf a Etzersdorf v Rakousku, Nowa Cerekwia v Horním Slezsku, Eggfling v Bavorsku, patří sem patrně také nehrzená sídliště předcházející pozdějším aktivitám na Manchingu a snad i na Dürrnbergu (Sievers 1999; Uenze 2000; 2005; Karwowski 2004a; Salač 2005; Holzer – Karwowski 2007; Venclová 2009).

Na tomto místě se budeme zabývat jedním z výrobních odvětví zastoupených v Němčicích, a to sklářskou výrobou. Na úvod je třeba poznamenat, že nejde o výrobu surového skla, jaká ostatně není v době železné doložena nikde v Evropě, ale o jeho zpracování, tj. zhotovování skleněných artefaktů z dodaného surového skla. Výjimečnost souboru skla z lokality spočívá v tom, že obsahuje nejen stovky finálních produktů, ale také v hojné míře sklářský odpad, polotovary, zmetky a kusy surového skla, které jednoznačně dokládají existenci sklářské dílny na místě, a to nejspíše v LT C1, ne-li dříve. Je to dosud nejstarší zjištěná konkrétní sklárna v laténské Evropě, zhotovující artefakty označované obvykle jako „keltské sklo“ (předběžně Venclová et al. 2007). Jiné dílny, či spíše dílenské okruhy, byly v tomto období předpokládány jen podle distribuce a kvantity skleněných předmětů. Ostatní potenciální místa laténské sklářské výroby byla dosud spojována s nalezišti lépe či hůře datovaného či chemicky analyzovaného surového skla, která obvykle také poskytla nejbohatší kolekce skel období LT C2-D1 (Venclová 1990a, 143–154, map 9; srov. Wagner 2006, 36–39, 147–153).

Ještě poznámku k termínu „keltské sklo“. Toto označení se běžně používá pro skleněné předměty mladší doby laténské, LT C1-D1, které charakterizuje kvalitní, málo korodující průsvitné sklo určitých barevných odstínů, zejména kobaltově modré, fialové, popř. medově hnědé nebo zcela bezbarvé, dále specifická výrobní technika (roztáčení) a sortiment výrobků odjinud neznámý. Tento sortiment zahrnuje kruhový šperk – bezešvé náramky, prstencové korály, prsteny a kroužky, a jak dále uvidíme, zřejmě i několik dalších typů předmětů včetně korálek, zhotovených jinými technikami. Předpokládá se, že tyto předměty byly vyrobeny v dílnách laténské Evropy. Termín „keltské sklo“ má tedy kulturně-chronologický význam a nevypovídá nic bližšího o příslušných sklářských mistrech nebo spotřebitelích. V dalším textu označujeme toto sklo jako laténské.

Série vzorků němčických a několika dalších evropských skel byla podrobena chemickým analýzám. To je vhodnou příležitostí k přehlednutí dosavadních výsledků analýz laténských, popř. pravěkých skel obecně, provedených u nás i jinde a k zamyšlení nad jejich potenciálem

při řešení otázek spojených s výrobou skla v době laténské. Samostatně oddíly jsou pak věnovány výsledkům analýz němčického souboru skel z hlediska chemického a archeologického.

## Kolekce skla z Němčic

Soubor skla z Němčic byl získán, stejně jako ostatní nálezy odtud, dvěma způsoby. Prvou část shromáždili zejména místní občané běžným povrchovým sběrem, opakovaným po několik let. Skla pocházejí, na rozdíl od kovových předmětů, výhradně z vizuálního sběru, protože detektory na tento materiál nereagují. Je pozoruhodné, že sběrači byli schopni nalézt takové množství skel, a to i velmi malých rozměrů, a že sbírali i nepříliš atraktivní zlomky skloviny a výrobního odpadu. Druhá část pochází z analytického sběru profesionálních archeologů, kteří byli již informováni o nálezovém potenciálu lokality a věděli, čemu je třeba věnovat zvláštní pozornost. V obou případech je třeba vyzvednout kvalitu sběračů, protože některé minuciózní skleněné artefakty by bylo nesnadné bez plavení najít i při pečlivém archeologickém terénním výzkumu. Jakkoli je množství skla z Němčic vysvětlitelné existencí místní sklářské dílny, domnívám se, že hlavní podíl na získání tak velkého souboru má cílený sběr prováděný poučenými osobami. Je-li sklářská dílna v Němčicích typická, pak to znamená, že v laténských sklárnách musíme počítat převážně (výhradně?) s velmi drobným odpadem (protože větší kusy stály za recyklaci). Pak je dobře možné, že další dílny nám unikají pro malou viditelnost příslušných výrobních relikvů.

Soubor z Němčic s celkovým počtem více než 2000 ks laténských skel nemá v Evropě obdoby. Největší podíl tvoří korálky a náramky, následují polotovary korálků, resp. výrobní relikty obecně. Na tomto místě se nebudeme zabývat detailně jednotlivými typy skleněných předmětů, ale podáme obecnou charakteristiku celého souboru a podrobněji si všimneme jeho výrobní komponenty.

### Finální výrobky

**Skleněné náramky.** Soubor je pozoruhodný svým počtem přes 500 zlomků náramků, jímž se Němčice v současnosti řadí na druhé místo v Evropě po Manchingu (616 ks: *Gebhard 1989*). Zároveň je třeba upozornit, že kolekce čítající přes stovku náramků jsou dnes dosti početné a ani soubory o více než 200 ks již nejsou žádnou výjimkou (*obr. 1*). Náramky vnímají archeologové jako diagnostický a poměrně nápadný artefakt, a jsou proto registrovány v daleko hojnějším počtu než ještě před deseti lety. Mají význam z hlediska chronologického, protože obliba jednotlivých typů se během LT C1-D1 měnila a relativní chronologie náramků je již dobře vypracována, byť s dílčími problémy (*Venclová 1980; 1990a; Gebhard 1989; Rissanen 1999; Karwowski 2004a; 2004b; Stork 2007*).

V Němčicích jsou zastoupeny typy zhotovované v LT C1 (některé modré exempláře typu 3, dále typy 5ab, 6b, 8ab, 9, 11, 14, 15), LT C2 (typy 7cd, 8cd, 10, 12b), průběžné typy trvající v LT C1-C2 i déle (typy 7ab, 13, 6a) a typy LT C2-D1 (typ 16). Do LT D1 náleží ojedinelé medově hnědé náramky (typy 3a a 7d), typ 2a a fialový náramek typu 3. Mohou tam ovšem patřit také některé modré náramky tohoto typu. Je totiž třeba podotknout, že chronologická pozice typu 3 není zcela jasná, protože se dělí do dvou formálně málo odlišných skupin, z nichž jedna byla vyráběna v LT D, zatímco druhá v LT C1 (*Venclová 1990a, 116–117; Březinová 2007, 36*). Těžišti němčické kolekce v LT C1-C2 odpovídá také barev-

nost náramků, kde dominuje kobaltově modrá barva, zastoupeno je i světle modré, světle zelené a bezbarvé sklo a jen jednotlivými kusy sklo medově hnědé a fialové.

Kruhový skleněný šperk, kam se řadí vedle náramků také prstencové korály a kroužky/prsteny, byl vyráběn technikou tzv. roztáčení.

**Prstencové korály.** Velké masivní korály (*Ringperlen*) jsou zastoupeny jen 14 kusy. Jsou to typy, které mají počátek v LT C2. Jejich malý počet může být zdůvodněn chronologicky (tyto korály začaly být vyráběny až v průběhu LT C2, a potenciálně tedy až po zániku němčické dílny), ale i jinak (korály nemusely patřit k sortimentu zdejší dílny).

**Kroužky/prsteny.** Donedávna málo známé kroužky, označované obvykle jako prsteny, jsou evidovány v počtu 19 ks, čímž se Němčice dostaly na druhé místo v Evropě po Etzersdorfu ve vých. Rakousku. Dosud byly datovány do LT C1b-C2 (rozšíření, klasifikace a chronologie: *Karwowski 2004a*, 44–45, 49–51, 79, Abb. 25).

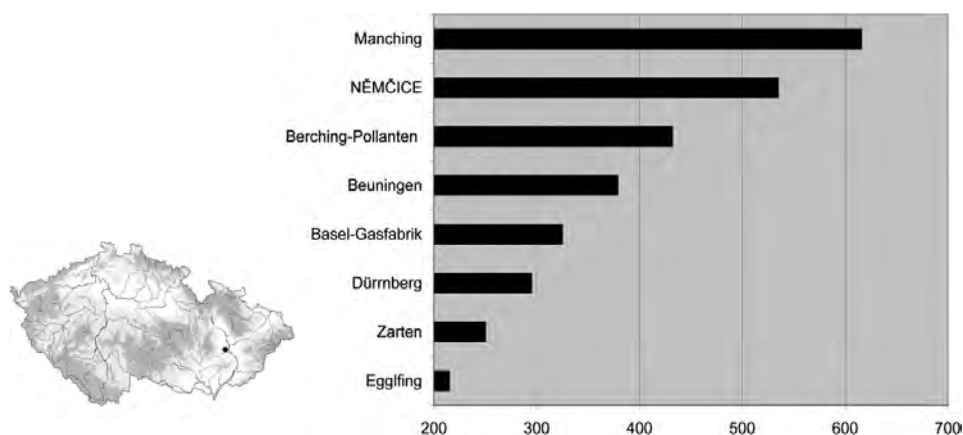
**Rozdělovače náhrdelníků.** Rozdělovače se 2–3 otvory představují svými 9 ks třetí největší známý soubor těchto součástí náhrdelníku, používaných v LT C1b-C2 (*Karwowski 2004b*, s lit.).

**Korálky.** Počtem přes 700 ks patří korálky k nejpočetněji zastoupenému druhu předmětu. Většinu z nich tvoří korálky monochromní, malý soubor tvoří exempláře polychromní. Pokud to bylo možné zjistit, byly ve všech případech zhotoveny navíjením na jádro, jímž byla tyčinka, pravděpodobně kovová, obalená hlinou.

Monochromní korálky v celkovém počtu 673 ks, v naprosté většině kobaltově modré, ale několikrát i v jiných modrých odstínech, a dále ojedinělé korálky zelené, žluté a bezbarvé, mají až na výjimky jednoduché tvary kulovité až čočkovité nebo kroužkovité. Náleží asi 20 typům podle klasifikace *N. Venclové (1990a; 1990b)*. V souboru z Němčic převažují nad náramky a představují největší kolekci svého druhu v laténské Evropě. Na tomto místě pomíjíme soubor několika set korálků z Entremont v jižní Francii, který leží již na okraji takto vymezeného území a o jehož nálezovém kontextu, složení a přesném datování nejsou k dispozici dostatečné informace (*Feugère 1992*, 156; *Wuillaume 1993*, 133, 135).

Jednobarevné, zejména modré korálky nemají příliš velkou chronologickou hodnotu; je to standardní typ korálu, jaký byl v Evropě oblíben nejpozději od mladší doby bronzové, s těžištěm v Ha D – LT A (např. *Venclová 1990a*, s lit.; *1994*). Dalším obdobím běžného výskytu byla zřejmě mladší doba laténská, nejpozději od LT B2, soudě především podle souborů z hrobů (srov. mj. Jenišův Újezd, Tursko, Manching-Steinbichl, Münsingen-Tägermatten, Vevey: *Venclová 1990a*, 55–56, s lit.; *Zepezauer 1993*, 81), i když vzhledem ke zmenšující se velikosti a absenci plavení většina korálků dříve nejspíš unikala registraci. V novějších nálezích jsou drobné modré korálky již evidovány ve větším počtu (*Gebhard 1989*, 172, 177, Taf. 47, 48; *Ofer – Uenze 2003*, Abb. 2; *Uenze 2005*, Taf. 5: 46–50).

Polychromní korálky (celkem 52 ks) představují malý podíl celé kolekce. Patří více než dvěma desítkám typů, které jsou zastoupeny jen jednotlivými exempláři. Starší z nich (např. korálky s vrstvenými očky, snad některé korálky zdobené vlnicí) se řadí k typům vyráběným v Ha D – LT A. Mohou být indicií osídlení lokality v tomto období, svědectvím o dlouhém používání starších výrobků (jaké dokumentují jejich občasné nálezy v hrobech LT B), nebo výsledkem náhodného sbírání starších kuriózních předmětů. Mladší typy patří k inventáři období LT B2-C1, popř. i C2-D1, nebo jde o průběžné typy; některé z nich se považují za laténské výrobky (např. korálky se spirálovou výzdobou, srov. *Zepezauer 1993*), jiné byly zřejmě dovezeny.



Obr. 1. Kolekce laténských skleněných náramků obsahující více než 200 ks. Podle: *Gebhard 1989; van den Broeke 2005; Rissanen 1999; Brand 1995; Wagner 2006; Uenze 2000; 2005; informace A. Schäffera.*  
 Fig. 1. Collections of La Tène glass bracelets containing more than 200 pcs. After: *Gebhard 1989; van den Broeke 2005; Rissanen 1999; Brand 1995; Wagner 2006; Uenze 2000; 2005; A. Schäffer pers. com.*

**Jiné předměty.** Ojediněle se vyskytly kuličky a další ozdoby (hlavice jehlice, závěsek). Kolekce obsahuje také několik zlomků skleněných nádob, které však lze z formálního a optického hlediska považovat za mladší výrobky. Potvrdila to analýza jednoho zlomku, jenž se svým složením zcela lišil od laténských skel, jak ještě uvidíme.

### Výrobní komponenta

Druhou část skleněné kolekce z Němčic představují předměty související se zpracováním skla, tj. se zhotovováním finálních produktů. Je třeba zdůraznit, že nejde o výrobu skla ze surovin, jejíž doklady laténská Evropa neposkytuje, resp. nelze ji prokázat v žádné známé sklozpracující dílně. Výrobní relikty představují následující kategorie předmětů (*obr. 2*):

**Surové sklo.** Nevelké kusy průsvitného kobaltově modrého, ojediněle i světle zeleného skla různých tvarů, zpravidla s ostrými lomy, v počtu 36.

**Sklovitá struskovitá hmota.** Přes desítku oblých kusů nehomogenní, bublinaté, průsvitné až opakní skloviny, příp. s hlinitými vrstvami, v modré barvě.

**Polotovary oblých korálků.** Svitky skleněných vláken, vícenásobně navinuté na jádro tak, že každý svitek má přibližně velikost a tvar budoucího korálu, vlákna však nejsou stavena a zahlazena. Průsvitné sklo má kobaltově modrou, tmavě modrou či světle zelenou barvu. Polotovary v počtu 133 ks patří zejména korálům typů 117, 119 a 122 (všechny typy korálů podle klasifikace *N. Venclové 1990*).

**Polotovary kroužkovitých korálků.** Vlákná průsvitného kobaltově modrého skla svinutá do vyšší spirálky/trubičky až o 8 závitů. Rozsekáním trubičky na jednotlivé závitky a stavením jejich konců pak vznikly drobné kroužkovité korálky. 55 těchto polotovarů patří korálkům typu 155.

**Zmetky oblých korálků.** 84 zmetků patří kobaltově modrým korálům typu 117. Korálky mají excentrický otvor; v důsledku toho se tělo korálu na jedné straně zeslabilo tak, že se jeho obvod přerušil a téměř dohotovený korál odpadl od osy/tyčinky, na kterou byl navíjen.

**Zmetky kroužkovitých korálků.** Několik kusů jednotlivých závitů s nespojenými konci patří kobaltově modrým korálům typu 155.

**Skleněná vlákna.** Vlákna z průsvitného kobaltově modrého skla, směrem k jednomu konci zeslabená, jsou zastoupena téměř 60 ks.

**Kapky skla.** Bylo nalezeno 18 kapek průsvitného kobaltově modrého skla. Nejde o skutečné kapičky vznikající při tavbě, ale o nepravidelně kulovité reliktky.


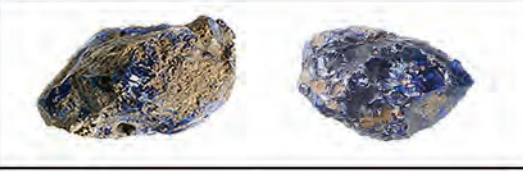
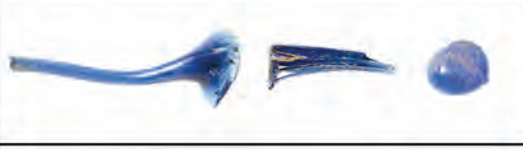


Kromě surového skla jsou všechny ostatní výrobní reliktky v laténské Evropě dosud unikátní, jen s ojedinělými výjimkami. Jedna spirálka, tj. polotovar kroužkovitého korálku, se uvádí z Dürnbergu (*Brand 1995*, 59, Taf. 111: 13); k výrobnímu odpadu však nepatří občas se vyskytující korálky s patrnou spirálovitou strukturou nebo s nezataveným koncem vlákna, které se řadí jen k nepříliš pečlivě zhotoveným výrobkům. Zmetek modrého oblého korálku s excentrickým otvorem a nedověšenými konci je znám z lokality Nowa Cerekwia (*Karwowski 1997*, 65, Abb. 14c). V těchto případech sice může jít o indicie místní výroby, ale zatím evidujeme jen ojedinělé předměty, jež mohly být na místo přineseny (jako kuriozity?).

Všechny typologicky určitelné polotovary a zmetky z Němčic patří korálkům; žádný z nich nelze jednoznačně uvést do spojitosti s náramky, prstencovými korály nebo kroužky/prsteny. Výrobní pozůstatky těchto předmětů nejsou ostatně známy odnikud, pravděpodobně proto, že muselo jít o poměrně velké kusy skla, které se vyplatilo recyklovat. Vzniká ovšem otázka, proč nebyly v Němčicích recyklovány také stovky zde nalezených zlomků hotových výrobků, zejména náramků. Důvody pro to mohly být různé: 1. v době, kdy byly náramky nošeny a rozbíjeny, už tu sklářská dílna nepracovala; 2. velká většina náramků byla zdobena bílým či žlutým opakním sklem, které by při recyklaci sklo znečistily antimonem nebo cínem; ty jsou však v průsvitných sklech z Němčic i jiných souborů obsaženy jen v nepatrném množství. *J. Henderson (1987a; viz níže)* vyloučil z téhož důvodu recyklaci zdobených skel v lokalitě Hengistbury Head.

Občas nacházené ne zcela dokonalé náramky jsou spíše výsledkem nedbalosti při tvarování při výrobě o velkém objemu. Bez dalších dokladů je nelze považovat za výrobní odpad, i když tak byly označeny např. v bavorských souborech z Egglfingu a Steinebachu (*Uenze 2000; 2005; Ofer – Uenze 2003*). Otázku, zda se v Němčicích mohly vyrábět také náramky a další předměty, by proto měly řešit chemické analýzy skla výrobních reliktů ve srovnání s jednotlivými druhy hotových výrobků.

## Chemické analýzy pravěkých skel

Potřeba archeologie získat pro své nálezy informace z oblasti přírodních věd se přirozeně týká také skla. Studium skla jako nejstaršího syntetického materiálu vyvolalo potřebu seznámit se s jeho chemickým složením. Z něho lze soudit na zdroje surovin, použité technologie a – přímo či nepřímo – také na dílny nebo alespoň dílenské okruhy, kde bylo surové sklo vyráběno. Co se týče evropského pravěkého skla, jsou data přispívající ke stanovení jeho původu o to významnější, že sklářské dílny byly odkryty zcela výjimečně. Pokud je vůbec známe, pak jde zpravidla o dílny sekundární, tj. zpracovávající surové sklo, nikoli o dílny primární, ve kterých se tavitelo sklo ze surovin. Primární dílny jsou doloženy historickými i archeologickými prameny na Předním východě a v Egyptě (např. *Stern 1999*, s. lit.),

VÝROBNÍ KOMPONENTA	
SUROVÉ SKLO	
STRUSKOVITÁ HMOTA	
VLÁKNA, KAPKY	
POLOTOVARY OBLÝCH KORÁLKŮ	
POLOTOVARY DROBNÝCH KROUŽKOVITÝCH KORÁLKŮ	
ZMETKY OBLÝCH KORÁLKŮ	

Obr. 2. Němčice nad Hanou (okr. Prostějov). Sklářská výrobní komponenta. Foto H. Toušková, grafika E. Čepeláková.

Fig. 2. Němčice nad Hanou (distr. Prostějov). The glass-working component.

ale v mladší a pozdní době bronzové také v Evropě (Frattesina v severní Itálii: *Henderson 1988a; 1988b; Angelini et al. 2004*). Obchod s produkty primárních skláren, tj. se surovým sklem, dokládají skleněné ingoty. Ztroskotané lodi, jejichž náklad je obsahoval, jsou známy ze Středomoří ze střední a mladší doby bronzové, ale také z doby laténské. Do tohoto období patří vrak objevený u Sanguinaires u Korsiky datovaný do konce 3.–2. stol. př. Kr. a jeden či dva o něco mladší vraky (*Dannheimer – Gebhard 1993, 287; Parker 1992; Foy – Vichy – Picon 2000, s lit.*). Další podobné nálezy pocházejí z období po přelomu letopočtu (*Radić – Jurišić 1993; Jurišić 2000*).

Pravěká skla patří až na výjimky k sodno-vápenatým sklům. Zdroj sodíku mohl být minerální natron nebo popel pouštních či přímořských rostlin, zdroj vápníku představují zlomky mušlí v přímořských píscích nebo vápenec (*Henderson 1985; 2000*, s lit.). Pro rozlišení natronového a popelového sodno-vápenatého skla je rozhodující obsah MgO a současně K<sub>2</sub>O. Vysokým obsahem draslíku se vyznačuje samostatná skupina skel mladší a pozdní doby bronzové (tzv. *mixed-alkali glasses*). Jednou z hlavních komponent může být také olovo, a to nejen v opakních sklech. Původ skla by pomohlo rozřešit složení jeho nejvýznamnější části, a to písku. Doprovodné minerály v písku používaném na tavení skel (obsahující např. Cl, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) mohou určit blíže jeho původ (mořský nebo vnitrozemský). Z barvicích komponent byly nejčastěji používány Cu, Co, Mn, v opakních sklech případně také Sb a Sn, někdy spolu s Pb. Barvicí schopnost má Fe, zpravidla přítomné jako nečistota, ale zřejmě i jako záměrná příměs. Mn a Sb působily také jako odbarvující komponenty. Stopové prvky mohou identifikovat konkrétní zdroje některých surovin (zejména písky). *J. Henderson (1985, 282)* uvažuje, že zdrojem barvicích prvků mohl být v některých případech záměrně přidávaný bronz.

Chemické analýzy archeologických skel mají dlouhou tradici. Prvotní kvalitativní výsledky byly nahrazeny kvantitativními, a kromě hlavních prvků je dnes možné změřit více či méně přesně také některé prvky stopové. Původně byly prováděny tzv. chemické analýzy mokrou cestou, velmi pracné a zdouhavé a často s nejistým výsledkem. Dnes patří k používaným metodám zejména spektroskopické metody jako neutronová aktivační analýza (NAA), rentgenfluorescenční analýza (XRF) a rentgenová mikroanalýza (EPMA a SEM-EDS). Jednotlivé typy analýz mají své výhody, ale i omezení (*Henderson 2000, 13–20*). Možnostem aplikace analytických metod při studiu archeologických skel se věnovali *V. Hulínský* a *E. Černá (2007, 147–149)*. S vývojem a globalizací přístrojové techniky je možné se stále vyšší spolehlivostí srovnávat analytické výsledky provedené v různých laboratořích; v případě starších analýz to ovšem může být problematické.

Pro pravěká skla, jejichž sortiment tvoří většinou drobné předměty, je významné množství vzorku potřebné pro analýzu. Z tohoto hlediska je velmi výhodná rentgenová mikroanalýza (SEM-EDS), které postačuje naleštění mikroplošky na analyzovaném předmětu; je to tedy vlastně metoda lokální a nedestruktivní. I všem ostatním spektrálním analýzám obvykle dostačují vzorky o rozměrech v řádu milimetrů. Pro všechny analýzy platí zásada odběru vzorku nebo příprava povrchu skleněného předmětu k měření tak, aby šlo o sklovinu nezasazenou korozí, která působí změny v chemickém složení skla.

Analýzy pravěkých skel (včetně sklovitých materiálů, které se v terminologii pravěkého sklářství označují jako fajáns) se provádějí ve větším měřítku již od 1. pol. 20. století. V 60. letech byly sepsány a byl učiněn pokus o jejich vyhodnocení a klasifikaci chemických typů skel (srov. *Sayre – Smith 1961; Caley 1962; Ankner 1965*). Rozvoj analýz spadá do 60.–80. let 20. stol.; patří sem např. početné analýzy fajánsových korálků doby bronzové z Británie (*Aspinall et al. 1972; Harding – Warren 1973; Harding 1984*, s lit.) či analýzy egyptské fajánsy a dalších starověkých materiálů (*Kaczmarczyk – Hedges 1983; Bimson – Freestone eds. 1987*). Významným počinem byla série analýz vzorků korálků doby halštatské z jižní a střední Evropy (*Braun 1983*).

V téže době započala analytická činnost v Corning Museum of Glass v USA, kde byly provedeny stovky analýz skel včetně pravěkých evropských a také analýzy surovin, resp. písků, natronu a vápnitých materiálů (*Brill 1999*). Od 80. let se pravěkému sklu a jeho analýzám i po metodické stránce věnuje *J. Henderson (1985; 1988a; 1988b; 2000 ad.; Raftery – Henderson 1987)*. Souběžně se rozvíjela ruská a polská analytika usilující o poznání provenience skel podle poměru prvků a o rozpoznání jednotlivých



„sklářských škol“ či tradic, např. egyptské, předovýchodní či italské (*Bezborodov 1969; Dekówna 1980; Ščapova 1983*, s lit.; *1990; Stawiarska 1984*). Obecnými otázkami výrobních technologií a potenciálních surovin použitelných při výrobě antických, pravěkých a středověkých skel se zabýval *K. H. Wedepohl (2003)* na základě různých předchozích analýz i pomocí vlastních RTG mikroanalýz. Podle obsahu hlavních i vedlejších prvků stanovil obecný chronologický vývoj skel od pravěku až do středověku a rozdělil je do několika chemických typů. Specifické chemické typy skel doby bronzové v Itálii jsou aktuálně analyzovány (*Angelini et al. 2004*). Od 80. let jsou analyzována pravěká skla také v ČR, kde se o to zasloužila aplikace neutronové aktivační analýzy jako vhodného nástroje ke studiu archeologických materiálů. Díky *J. Fránovi* a *A. Maštalkovi* byla zkoumána skla doby bronzové až laténské z Čech (*Frána – Maštalka – Venclová 1987*) a Polska (*Frána – Maštalka 1990b; Venclová 1990b*).

## Analýzy laténských skel: metody, výsledky a otázky

V současnosti jsou analýzy samozřejmou součástí studia pravěkého i středověkého skla. Z rozsáhlého výzkumu na tomto poli vybereme jen ten, který se týká laténského skla, a má tedy vztah k problematice skla z Němčic.

Prvé analytické pokusy poskytovaly výsledky spíše orientační a kvalitativní. Tak byla provedena klasická „mokrá“ chemická analýza skleněného náramku ze Starého Hradiska (Biochemická sekce Zemského výzkumného ústavu v Brně; *Skutil 1939*; srov. *Olczak 2005*, tab. 1), analýza náramku ze Stradonic (Výzkumný ústav sklářský v Hradci Králové; *Břeň 1966*, 120–121) nebo spektrální semikvantitativní analýzy laténského skla ze severozápad. Čech (Sklounion Teplice; *Broul 1977*).

Zkoumání velkých sérií laténských náramků a prstencových korálů z celé Evropy včetně Stradonic zahájily v 50. letech 20. stol. spektrochemické analýzy *P. Hahn-Weinheimer (1960)*, publikované spolu s archeologickým zpracováním (*Haevernick 1960*). Analýze bylo podrobeno 150 artefaktů, přičemž kvantitativní data se vztahovala jen k barvicím komponentám a kvalitativní údaje k několika stopovým prvkům. Potvrdilo se, že různé barevné odstíny skla byly výsledkem působení oxidů kobaltu, mědi a železa (tmavě až kobaltově modrá barva), manganu (fialová barva), antimonu nebo manganu (bezbarvé sklo). Porovnání složení skel jednotlivých formálních typů předmětů nebo souborů z jednotlivých lokalit nepřineslo jednoznačné výsledky. Spektroskopicky byl analyzován také soubor 16 náramků z Polska (*Girdwoyn 1986*), s použitím metodiky interpretace ve smyslu výše uvedené ruské školy. V této studii je za významnou třeba považovat snahu o zjištění zdrojů surovin. Podle vztahu prvků Na – K – Ca – Mg – Al – Si byly náramky rozděleny do tří skupin, z nichž u dvou byla jako zdroj alkálií označena přírodní soda – natron, u třetí se předpokládá zdroj jiný; podle vztahu Ca : Mg označuje autorka za zdroj vápníku u většiny náramků vápenc. Stejnou metodikou analyzoval a hodnotil *J. Olczak (2005)* také pět vzorků surového skla a odpadu (?) z oppida Staré Hradisko, jejich složení však porovnal jen se *Skutilem (1939)* publikovanou analýzou skleněného náramku z téže lokality.

Novější analýzy používají nejen nové analytické metody, ale také klastrovou analýzu a jiné matematické a statistické postupy k vyhodnocení výsledků. *J. Henderson (1987a)* použil rentgenfluorescenční analýzu a rentgenovou mikroanalýzu ke zkoumání vzorků několika laténských náramků, prstencových korálů a také surového skla z lokality Hengistbury Head na jihových. pobřeží Británie a z několika kontinentálních nalezišť. Stanovením rozdílů v obsahu sklotvorných a některých barvicích prvků rozlišil pomocí poměru  $Fe_2O_3 : MnO$  dvě skupiny fialových skel z Hengistbury a ještě další skupiny skel z laténských lokalit ve Francii (Aulnat) a Německu (Manching); jednotlivé skupiny by podle jeho výkladu mohly pocházet z různých taveb, snad chronologicky odlišných. Další barvici a stopové prvky nebyly měřeny. Významné bylo zjištění, že přinejmenším žlutě zdobené náramky nebyly podle autorova názoru v Hengistbury používány k recyklaci, protože surové sklo z téže lokality neobsahovalo příměs žádného ze žlutě barvicích prvků, tj. antimonu nebo cínu (je ovšem otázkou, zda přesnost a rozsah analyticky zjištěných prvků byly dostatečné). Žlutě opakní sklo, používané k výzdobě laténských artefaktů, bylo možné chronologicky rozlišit na starší skla barvená antimonem (před 2. stol. př. Kr.) a mladší skla barvená cínem. Henderson zmiňuje možnost,

že (importované) bezbarvé sklo bylo na místě barveno, např. pomocí recyklovaného sytě zbarveného skla, podle výsledků analýz je to však nepravděpodobné. Různé typy jím analyzovaných modrých korálů patří podle poměru  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CoO}$  různým skupinám skel pocházejícím zřejmě z různých taveb, nebo by stejný recept musel být striktně dodržen v různých dílnách, což se nezdá být pravděpodobné (*Henderson 1987b*). Autor také uvažuje o změně používaného zdroje kobaltu někdy ve 2. stol. př. Kr. (*Henderson 1991*, 128–131). Je pozoruhodné, že v Británii pravděpodobně pracovaly v době laténské další dílny (Meare a Glastonbury), zhotovující specifickými technikami skleněné korálky místních typů, formálně zcela odlišných od korálů kontinentálních; podle rentgenfluorescenční analýzy bylo sklo jejich matrice sodno-vápenaté, sklo žlutého a bílého dekoru vykazovalo obsah antimonu a vysoký obsah olova (*Henderson – Warren 1981; Henderson 1987c*); od skla kontinentálního kruhového šperku se tato skla tedy podstatně nelišila.

Největší sérií 377 analýz disponuje kolekce laténských skel z oppida Manching v Bavorsku, která vznikala již od 50. let; výsledky všech analýz souhrnně vyhodnotil *R. Gebhard (1989)*. Jednotlivé skupiny analyzovaného souboru byly zkoumány různými metodami – NAA, rentgenovou fluorescencí, atomovou absorbní analýzou (AAS) a emisní spektrometrií; ne všechny výsledky byly ovšem kompatibilní. Složení všech skel ukazuje jen poměrně úzký rozptyl základních component nezávisle na barvě skla nebo na formě a chronologické pozici finálního produktu/artefaktu, a tyto sklotvorné prvky nebyly detailně studovány. Hodnoceny byly barvicí složky základního skla (matrice) předmětů (nikoli sklo použité k výzdobě). Potvrzena byla sekvence barev laténských skel, odrážející chronologický význam aplikace např. kobaltu (nikoli od počátku, ale teprve v průběhu LT C1) a manganu (k barvení do fialova až od LT D1).

Aplikace neutronové aktivační analýzy s jejími přesnějšími kvantitativními výsledky přinesla možnost systematického studia větších sérií vzorků. Toho bylo využito také pro soubory laténských skel z Čech. Bylo je také možné porovnat se skly doby bronzové, halštatské a římské (*Frána – Maštalka 1984*; srov. *Venclová 1984; Frána – Maštalka – Venclová 1987*) a zjistit rozdíly nejen v barvicích prvcích, ale i v obsahu některých sklotvorných prvků. Jedna hrudka surového skla ze Stradonic byla shledána složením shodná s laténskými předměty z téže lokality. Zkoumání dalších vzorků, u nichž bylo použito nejen NAA, ale k přesnějšímu měření vybraných prvků také rentgenfluorescenční analýzy, pak potvrdilo značnou uniformitu ve složení laténských skel z Čech. Co se týče použitých surovin, byl vysloven názor, že alkálie těchto sodno-vápenatých skel nemohly být rostlinného původu, a že tedy jde o skla natronová. Potvrzeny byly barvicí komponenty zjištěné již dříve. V bezbarvých sklech byla pozorována chronologická změna v odbarvujících prvcích od antimonu k manganu, a to na přelomu LT C1/C2, a změna v kolorantech ve žlutých opakních sklech, použitých k výzdobě náramků a prstencových korálů, od antimonu k cínu na konci LT C2; mangan ve vysokých koncentracích používaný jako barvicí prvek k dosažení fialové barvy byl přidáván patrně od LT D1, jak vyplývá z analýz souborů skel z Lovosic, Stradonic a z jižních Čech (*Frána – Maštalka 1990a*; srov. *Venclová – Salač 1990; Frána – Maštalka 1994*; srov. *Michálek – Venclová 1994*). Výsledky zkoumání laténských skel v ČR shrnul *J. Frána (2005)*, který také zveřejnil obsahy některých prvků ve vybraných sklech ze Starého Hradiska.

Laténské skleněné výrobky, kusy surového skla, snad i výrobního odpadu z nehrané osady Aulnat – Le Patural ve Francii zkoumal *Ch. Robinson (2003)* pomocí rentgenové fluorescenční analýzy a rentgenové difrakční analýzy 32 vzorků. Na rozdíl od některých autorů se zabýval obsahem základních prvků a potenciálními surovinami; za zdroj alkálií označil minerál typu natron a sklo charakterizoval jako typ *low magnesium – soda – lime – silica*. Neshledal podstatné rozdíly v základním složení ve srovnání se sklem importovaných římských nádob. Vylučuje dolomitický zdroj vápníku a domnívá se, že vápník byl do skla vnášen jako příměs spolu s alkálií nebo ještě spíše s křemíkem (tj. jako součást sklářského písku?). Barvicí příměši ukazují zajímavé rozdíly v souborech z různých lokalit v západní Evropě; naopak poměr Mn : Co byl shledán jako velmi podobný v modrých sklech z Aulnat – Grande Borne a z Čech. Ještě větší variabilitu vykazují fialová skla, kde ke dvěma rozdílným typům skel zjištěným v Hengistbury Head (*Henderson 1987a*, viz výše) přibývají ještě další dva typy: Aulnat – Le Patural a Manching/Stradonice.

Nový srovnávací materiál poskytla série 186 vzorků náramků, prstencových korálů, prstenů a jiných předmětů z východního Rakouska, Dürnbengu a několika dalších lokalit, zkoumaná metodou rentgenové fluorescence (*Wobrowski et al. 2000; Karwowski 2004a*). Studovány byly především barvicí komponenty, kde se rýsují tři skupiny skel obsahujících kobalt, a to podle obsahu manganu, mědi, antimonu a železa,

Obr. 4. Naleziště analyzovaných skel (1–4) a využitých srovnávacích souborů (5–9). 1 Němčice; 2 Odiijk (Nizozemsko); 3 Geldermalsen (Nizozemsko); 4 Sanguinaires – vrak lodi (Korsika); 5 Lovosice; 6 Stradonice u Berouna; 7 Staré Hradisko; 8 Nitra (Slovensko); 9 Manching (Bavorsko). Mapový podklad: © Kartografie Praha, a.s.

Fig. 4. Provenance of analysed glasses (1–4) and compared glass collections analysed earlier (5–9). 1 Němčice (Moravia); 2 Odiijk (The Netherlands); 3 Geldermalsen (The Netherlands); 4 Sanguinaires – shipwreck (Corse); 5 Lovosice (Bohemia); 6 Stradonice (Bohemia); 7 Staré Hradisko (Moravia); 8 Nitra (Slovakia); 9 Manching (Bavaria).



resp. podle poměru těchto prvků. Tyto skupiny byly korelovány s formálními typy skleněných náramků, přičemž nepřekvapuje, že obsahu kobaltu a manganu přibývá směrem k mladším typům náramků. Takový vývoj je zřejmý již z vizuálního posouzení skel od modrozelených odstínů nejstarších náramků přes kobaltově modrou až k fialové barvě nejmladších typů. Významné je ovšem studium obsahu stopových prvků, kde se nejstarší skla (LT C1a) vyznačují zcela obráceným poměrem stroncia a zirkonu, než je tomu u náramků mladších. Demonstrováno bylo odlišné složení povrchové (korodované) vrstvy skla.

Z obsáhlé kolekce skleněných náramků a prstencových korálků výhradně z období LT C2-D1 z hornorrýnské sídlištní lokality Zarten bylo analyzováno 343 artefaktů (nehlédě k několika dalším předmětům), a to metodou rentgenfluorescenční analýzy (Burkhardt 2006; srov. Wagner 2006). Podle základního složení bylo sklo označeno jako sodné (Na-Ca-Si) a vzhledem k nízkému obsahu fosforu se předpokládá anorganický zdroj sody, tedy nikoli popel přímořských rostlin. Sumarizovány byly barvicí příměsi v matrici i zdobícím skle. Význam některých stopových prvků (např. titanu, vanadu, chromu a zinku) pro výrobu a barvení skla je popírán, vliv dalších při barvení je považován za nejistý. Sledovány byly rozdíly ve složení vzorků z povrchu a zevnitř zkoumaných předmětů. Vyhodnocení celého souboru analýz však nebylo provedeno.

Ke sklářským produktům patří také email, který byl používán ke zdobení latěnských kovových předmětů. Jde o opakní natronové sklo (vyrobené pomocí minerální sody) s vysokým obsahem olova a barvené mědí do jasně červené barvy. Známe je i jeden ingot takového skla z lokality Tara v Irsku. Mezi 40 vzorky z různých částí latěnské Evropy, analyzovanými metodou rentgenové mikroanalýzy, byly rozeznány 3 skupiny s poněkud odlišným obsahem PbO, přičemž nejvýrazněji se lišila pozdně latěnská skupina pocházející z oppida Mt. Beuvray (Brun – Pernot 1992). Autoři zvažovali původ červeného skla: dovozem z dílny mimo latěnskou Evropu, místní produkcí skla ze surovin (což by ale znamenalo dovoz natronu), nebo místním barvením dovezeného (?) surového skla. Protože základní sklo emailu se příliš neliší od skla latěnských předmětů, soudí autoři, že by nebylo obtížné vyrobit email přidáním oxidů mědi a olova, s nimiž se v bronzských dílnách běžně pracovalo, do latěnského skla. Výrobu červeného skla nicméně považují za velmi sofistikovaný technologický proces.

Uvedený přehled analytických metod, jejich výsledků a způsobů hodnocení ukazuje hlavní problémy studia latěnského skla. Základní složení tohoto sodno-vápenatého skla se v průběhu latěnského období příliš nemění na celém území latěnské Evropy, a zůstává pro-

to mimo zájem badatelů. Přitom zcela zásadní je otázka, odkud pocházejí příslušné suroviny. Lze-li analyticky doložit, že soda v laténských sklech byla minerálního původu a že jediným takovým zdrojem byl v daném období natron vyskytující se výhradně ve Středomoří (Egypt), pak není pravděpodobné, že by se odtud, z tradičních sklářských oblastí, tato surovina dovážela do záalpské Evropy a teprve tady se sklo vyrábělo. Barvicí substance, které jsou v laténských sklech po chemické stránce velmi dobře poznány, se ovšem mění v prostorově i časově definovaných souborech a jejich zdroje byly dostupné na řadě míst včetně Evropy. Odtud pochází myšlenka, že mohlo být dováženo sklo nebarvené a že se barvicí komponenty dodávaly teprve na místě. Tuto alternativu zdánlivě podporují geograficky vymezené a případně i formálně odlišné skupiny skel s různým obsahem či poměrem barvicích prvků, popř. i časový vývoj používání barvidel. Dosavadní poznatky lze však interpretovat také opačně. Variabilita barevných odstínů skla může odrážet změny poptávky, kterým by pak nutně odpovídaly importy skla v příslušně pozměněné barevnosti; chemicky pozorovatelné rozdíly v obsahu barvicích prvků v různých skupinách skel mohou odrážet rozdíly vsázek v jedné či více primárních dílnách. Neopominutelné jsou také časové změny receptur, k nimž muselo docházet vzhledem k poměrně dlouhému období používání laténského skla v LT C1 až D1, tj. po dobu kolem 200 let. Náklady z vraků lodí, které v této době ztroskotaly ve Středozemním moři, obsahovaly až dosud vždy ingoty barveného skla (kobaltově modrého; lit. výše). Konečně chybí také archeologický doklad laténské sklářské dílny, která by se zabývala barvením skla, i když její identifikace v terénu by asi byla obtížná. Podle V. Hulínského není z technologického hlediska pravděpodobné, že by poměrně náročný proces barvení byl aplikován na místě na dovezené skleněné ingoty (viz níže).

Soubor skla z dosud jedině jednoznačně doložené sekundární (zpracovatelské) sklářské dílny v Němčicích, pracující nejpozději od 3. stol. př. Kr., byl proto analyzován jak s ohledem na základní sklotvorné prvky, jejich obsah a původ, tak se záměrem posoudit vývoj a význam barvicích a jiných komponent.

### Charakteristika zkoumaného souboru skel a provedené analýzy

Soubor skel z Němčic k analýze obsahoval 61 předmětů. K tomu bylo získáno ještě 6 srovnávacích vzorků z evropských nálezů (viz níže). Vzorky byly zkoumány dvěma metodami. Neutronová aktivační analýza (NAA) měla k dispozici těchto 67 vzorků, zatímco rentgenová mikroanalýza (SEM-EDS) zkoumala navíc ještě 5 vzorků žlutého výzdobného skla, které byly odebrány z předmětů z Němčic v rámci analyzované série, a pracovala tedy se 72 vzorky. Popis zkoumaných skel podává *obr. 3*.

Výběr vzorků z Němčic usiloval o zastoupení obou základních kategorií nálezů, tj. finálních výrobků i výrobní komponenty. Výrobní komponenta zahrnuje předměty následujících kategorií: surové sklo (3), sklovitá hmota či slitky (2), polotovary – svitky velkých korálků (5), polotovary malých korálků – spirálky (2), zmetky velkých korálků (1), skleněná vlákna (7). Z finálních výrobků byly analyzovány náramky (24), prstencové korály (2), prsteny (5), rozdělovače (2), korálky monochromní (2), korálky polychromní (5), nádobka (1). Z typologického hlediska obsahoval soubor předměty formálně různorodé, náležející různým chronologickým horizontům v rámci doby laténské (LT B2-C1, C1, C2, D). Několik srovnávacích vzorků bylo jiného stáří (některé z polychromních korálků, např. pozdně hal-

štatský žlutý korálek s modrobílými očky, a jako pravděpodobně nelaténská byla zvažována skleněná nádobka). Zastoupeny byly všechny základní barvy skla, tj. kobaltově modrá, tmavě modrá, fialová, světle zelená, medově hnědá, žlutá a bezbarvé sklo, jedenkrát bezbarvé sklo s nafialovělým odstínem.

Srovnávací vzorky skel pocházejí ze tří evropských lokalit (*obr. 4*). Kobaltově modré surové sklo bylo součástí nákladu lodi ztroskotané u Sanguinaires u Korsiky ve 3. stol. př. Kr. (vzorek poskytl R. Gebhard; srov. *Dannheimer – Gebhard 1993, 287*). Ostatní vzorky byly odebrány z nálezů ve dvou sídlištních lokalitách doby železné z Nizozemska (doba laténská až starší doba římská ve středoevropské chronologii), a to fialové surové sklo a fialový náramek z Odijk (*Schuuring 2007*) a tři fialové náramky z Geldermalsen-Hondsgemet (vzorky poskytla I. Schuurin).

Cílem analýz bylo ověřit následující teze: 1. skla z Němčic patří svým složením mezi laténská („keltská“) skla; výjimkami mohou být žlutý pozdně halštatský korál, příp. také kobaltově modrá nádobka; 2. některé typy finálních výrobků, tj. monochromní korálky i kruhový šperk (s výjimkou nejmladších náramků), příp. také rozdělovače, byly vyrobeny v němčické dílně; 3. některé z polychromních korálků mohly být rovněž vyrobeny zde, jiné pocházejí z jiných dílen; 4. typologicky starší a mladší předměty v rámci LT C1-C2 byly vyrobeny na místě, ale jejich sklo pochází z různých taveb (z různých ingotů); 5. srovnávací vzorky z jiných částí Evropy pocházejí z předmětů vyrobených v jiných dílnách. Tyto teze budou testovány porovnáním archeologických dat s výsledky analýz skel.

### Rentgenová mikroanalýza – SEM-EDS (Václav Hulínský)

V letech 2005–2006 bylo v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha analyzováno celkem 72 skel. Z toho 61 vzorků pocházelo z matrice a 5 ze žlutého výzdobného skla laténských předmětů z Němčic, další 2 vzorky ze surového skla a 4 z náramků z různých evropských lokalit.

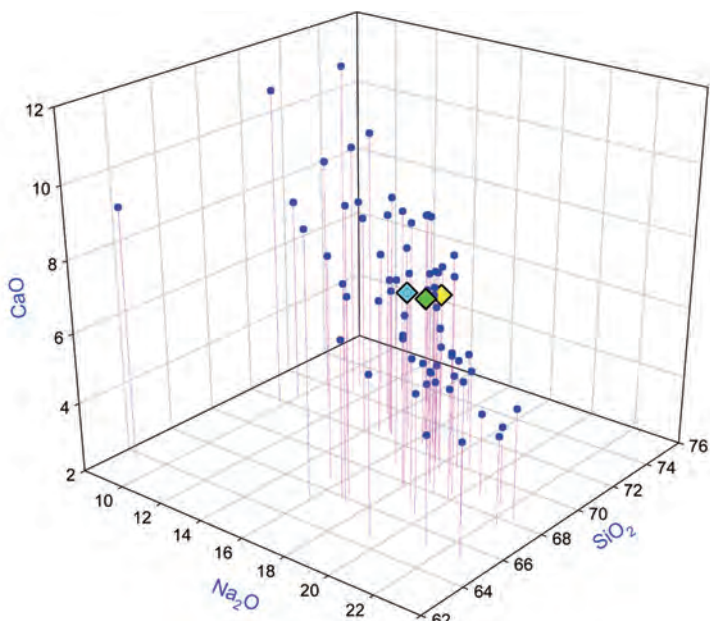
Analýzy byly provedeny metodou SEM-EDS (kvantitativní rastrovací mikroskopie s polovodičovým detektorem). Použitý mikroskop Hitachi S4700 byl vybaven EDS spektrometrem Thermo NORAN D 6823.

Analýza byla prováděna na vyleštěných ploškách o průměru ca 0,5–1 mm na vhodném místě zkoumaného předmětu (popis metodiky: *Černá – Hulínský – Gedeon 2001*), aby se odstranila korozní vrstva z povrchu a přesně se definovaly geometrické podmínky mikroanalýzy jako je výstupní úhel spektrometru a skutečně hladký povrch. Bez toho by byla analýza v nejlepším případě orientační a bylo by těžké ji pokládat za kvantitativní. Měření spekter se uskutečnilo na nejméně třech místech vyleštěné plošky a spektrum bylo snímáno po dobu 300 sekund.

Kvantifikace naměřených spekter získaných rastrováním plošky o rozměrech 100 x 100 mikrometrů byla provedena iteračním programem ZAF za pomoci standardu referenčního skla Corning Glass B, který jsme získali díky laskavosti R. Brilla z Corning Museum of Glass, Corning. Výsledné analýzy jsou kvantitativní, s přesností ca 5 % relativně pro každý prvek. Výjimkou je přesnost stanovení antimonu pomocí EDS spektrometru, která je nízká vzhledem ke koincidenci linií Sb L $\alpha$  a Ca K $\alpha$ .

### Vyhodnocení obsahu hlavních a barvicích prvků

Obrazy analýz 3 hlavních složek skel Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> jsou představeny na 3D diagramu (*obr. 5*). Kromě jednoho vzorku s nejnižší koncentrací Si a Na, ležícího v diagramu výrazně vlevo a představujícího žlutý halštatský korálek (vz. 53) ze sodno-vápenáto-olovnatého skla, a kromě dalších žlutých výzdobných skel (*tab. 4*) a modré nádobky (vz. 36) vyrobené ze skla sodno-draselného (*tab. 5*; v diagramu na *obr. 5* nejsou tato skla obsažena) jde o natro-



Obr. 5. 3D-diagram obsahu hlavních komponent laténských skel analyzovaného souboru. Pro srovnání je uvedeno průměrné složení 10 skel z Manchingu (podle: *Gebhard 1989*, 288, Tab. 3b, vz. 327–336) a 781 skel 1.–6. stol. po Kr. (podle: *Wedepohl 2003*, 180, tab. 5A). Modré body: váhová procenta  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  v analyzovaném souboru; žlutý symbol: Manching; zelený symbol: skla 1.–6. stol.; světle modrý symbol: průměrné složení 68 skel z analyzovaného souboru.

Fig. 5. 3D-diagramme of the contents of main components in the analysed La Tène period glasses. Average composition of 10 glasses from Manching (after *Gebhard 1989*, 288, Tab. 3b, samples 327–336) and 781 glasses of the 1<sup>st</sup>–6<sup>th</sup> cent. A. D. (after *Wedepohl 2003*, 180, tab. 5A) is given for comparison. Blue points: weight percents of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  in the analysed assemblage; yellow symbol: Manching; green symbol: glasses of the 1<sup>st</sup>–6<sup>th</sup> cent. A. D.; light blue symbol: average composition of 68 glasses from the analysed assemblage.

nová skla, jejichž většina leží na ploše ohraničené v diagramu těmito koncentracemi tří hlavních oxidů:  $9\% \text{hm.} < \text{Na}_2\text{O} < 22\% \text{hm.}$ ,  $4\% \text{hm.} < \text{CaO} < 11\% \text{hm.}$ ,  $65\% \text{hm.} < \text{SiO}_2 < 73\% \text{hm.}$

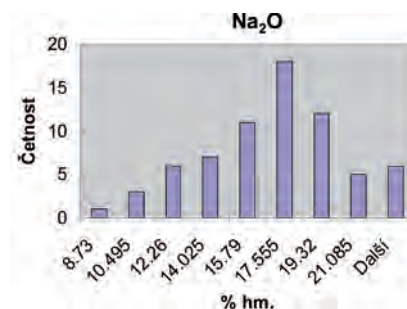
Průměrná hodnota všech stanovení činí 16,2 %hm.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6,6 %hm.  $\text{CaO}$  a 69,8 %hm.  $\text{SiO}_2$ . Tomuto složení odpovídá dle fázového diagramu teplota *liquidus* ca 900 °C. Tato skla patří svým typem k modernímu obalovému sklu, mají ale vyšší obsah alkálie a nižší obsah vápníku. To poněkud snižuje jejich korozní odolnost, která je však stále ještě vynikající, jak to potvrzují nalezené laténské skleněné artefakty.

Z obr. 5 lze soudit na jistou korelaci mezi obsahem Ca a Na (pokles koncentrace  $\text{CaO}$  s rostoucím obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Obtížněji tavitelná jsou tedy skla v rohu 3D diagramu (vzorky 28, 32, 20, 42, 59, 37), tj. s výjimkou jednoho náramku sklářský odpad nebo polotovaru, a nejnáze tavitelná skla směrem k ose  $\text{SiO}_2$  (vzorky 35, 13, 45, 5, 12, 9, 10), tj. s výjimkou jednoho vlákna finální výroby.

Koncentraci menší než 10 %hm.  $\text{Na}_2\text{O}$  mají vzorky 56, 25 a 20 (polotovar korálu, korál a náramek). Koncentraci vyšší než 20 %hm.  $\text{Na}_2\text{O}$  mají vzorky 35, 13, 45, 5, 12, 9, 10 (jedenkrát vlákno, ostatní náramky). Obsah  $\text{K}_2\text{O}$  vyšší než 2 %hm. vykazují dva polotovary korálů (56, 57), odhlédneme-li od výše uvedeného sodno-draselného skla nádoby (vzorek 36) zřejmě jiného stáří než ostatní vzorky. Žádný vzorek však nemá obsah  $\text{MgO}$  vyšší než 1,5 %hm., takže zkoumaný soubor nezahrnuje zástupce tzv. popelových skel.

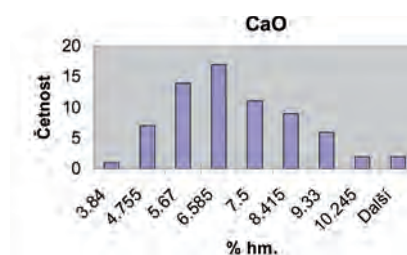
Obr. 6. Křivka četnosti analyzovaných vzorků v závislosti na hmotnostním zlomku  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Fig. 6. Frequency curve of analysed samples in relation to the  $\text{Na}_2\text{O}$  mass fraction.



Obr. 7. Křivka četnosti analyzovaných vzorků v závislosti na hmotnostním zlomku  $\text{CaO}$ .

Fig. 7. Frequency curve of analysed samples in relation to the  $\text{CaO}$  mass fraction.



Oba zmíněné polotovary korálů mají vysoký obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kolem 3 %hm., což platí také o vzorcích polotovarů korálů a slitku 55, 54 a 37. V případě hliníku by mohlo jít o kontaminaci materiálem tavicího kelímku.

Křivka četnosti vzorků z celého analyzovaného souboru v závislosti na hmotnostním zlomku  $\text{Na}_2\text{O}$  (obr. 6) ukazuje, že četnost vyšší než 5 vykazují vzorky v rozmezí koncentrací 12,26 %hm. až 22 %hm.  $\text{Na}_2\text{O}$ , tj. 9 %hm. až 16 %hm. Na, přičemž maximum rozdělovací křivky se nachází u koncentrace 17,55 %hm.  $\text{Na}_2\text{O}$ , tj. 13 %hm. Na. Tato hodnota je prakticky totožná s výsledky analýz 202 vzorků z Mančingu (Gebhard 1989, 154, Abb. 57).

Křivka četnosti vzorků z celého analyzovaného souboru v závislosti na hmotnostním zlomku  $\text{CaO}$  (obr. 7) vykazuje ještě užší interval koncentrací. Četnost vyšší než 5 vykazují vzorky skel v rozmezí koncentrací 4,7 %hm.  $\text{CaO}$  až 9,3 %hm.  $\text{CaO}$ , tj. 3,4–6,6 %hm. Ca se zřetelným maximem u 6,6 %hm.  $\text{CaO}$ , tj. 4,7 %hm. Ca. Tyto hodnoty jsou rovněž téměř totožné s hodnotami analýz skel z Mančingu (Gebhard 1989, 155, Abb. 58). Také tvar rozdělovacích křivek je téměř shodný. To je pozoruhodné zjištění, které indikuje zřejmě stejný zdroj surového skla skleněných artefaktů z obou lokalit.

Je téměř jisté, že u tohoto typu natronových skel byl vápník přidáván do sklářského kmene záměrně, neboť působí jako významný stabilizátor a zlepšuje korozní i optickou kvalitu skla. Na to bezpochyby přišli sklářští mistři, když asi v první třetině posledního tisíciletí př. Kr. změnili recepturu ze skel popelových, kde byl vápník přirozenou součástí popela přidávaného do sklářského kmene, na skla natronová, kde natron žádný vápník neobsahuje. Jakým způsobem vnášení Ca do kmene prováděli nebo jak případně hledali písky bohaté na Ca, zůstává zatím v oblasti dohadů (Wedepohl 2003, 46).

Obsah hliníku, draslíku a hořčíku ve sklech pravděpodobně pochází z přírodních příměsí minerálů doprovázejících použité písky.

Vzorek	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
3 prsten bezbarvý	19,74	0,68	2,60	68,32	0,14	0,11	0,65	1,12	5,42	0,12	0,10	0,06	0,00	0,00	0,98	0,00
5 N bezbarvý	21,55	0,38	2,32	68,76	0,22	0,19	0,81	0,56	4,24	0,26	0,16	0,08	0,14	0,07	0,30	0,00
8 N kobaltový	18,24	0,94	2,27	68,80	0,75	0,55	0,57	0,94	5,08	0,23	0,88	0,20	0,00	0,03	0,47	0,09
9 N kobaltový	21,35	1,18	2,70	65,15	0,21	0,19	0,73	1,02	5,13	0,25	0,77	0,44	0,00	0,06	0,86	0,00
10 N kobaltový	20,60	0,50	2,62	68,80	0,08	0,44	0,42	0,53	4,38	0,21	0,51	0,31	0,00	0,50	0,00	0,00
12 N kobaltový	21,35	0,48	1,04	66,92	0,34	0,36	0,88	0,54	6,02	0,00	0,43	0,31	0,34	0,00	0,84	0,13
13 N kobaltový	22,64	0,15	1,23	68,15	0,35	0,35	0,99	0,10	5,19	0,00	0,34	0,22	0,00	0,34	0,00	0,00
23 rozděl. kobaltový	18,09	0,72	2,57	70,11	0,25	0,22	0,93	0,81	5,21	0,24	0,68	0,21	0,00	0,30	0,00	0,00
30 vlákno kobaltové	18,58	0,33	2,51	69,90	0,04	0,32	0,84	0,55	5,14	0,18	0,56	0,06	0,48	0,00	0,34	0,21
33 prsten kobaltový	13,86	0,93	2,96	72,21	0,28	0,20	1,06	1,11	4,17	0,89	0,84	0,02	0,46	0,33	0,44	0,25
45 prsten kobaltový	22,55	0,38	2,40	67,37	0,00	0,28	0,80	0,41	4,65	0,08	0,23	0,02	0,00	0,10	0,63	0,14
54 K polotovar sv. zelený	16,64	0,71	4,48	70,95	0,29	0,18	0,74	0,40	4,29	0,02	0,93	0,00	0,14	0,00	0,22	0,00
63 surové sklo kobaltové	18,81	0,55	2,07	69,27	0,22	0,56	0,73	0,75	5,51	0,26	0,27	0,51	0,32	0,09	0,11	0,02
35 vlákno kobaltové	22,85	0,94	2,72	65,15	0,14	0,04	0,72	0,71	5,29	0,25	0,36	0,02	0,08	0,05	0,72	0,00
64 surové sklo kobaltové	19,86	0,25	2,41	67,97	0,11	0,11	0,61	0,62	5,18	0,18	0,71	0,11	0,69	0,24	0,95	0,05
58 K polotovar kobaltový	18,91	0,47	2,61	70,21	0,08	0,43	0,74	0,58	4,81	0,07	0,41	0,09	0,02	0,00	0,57	0,12
21 K tm. modrý	16,37	0,58	2,28	70,52	0,12	0,15	0,93	0,65	4,42	0,93	1,78	0,01	0,27	0,06	1,14	0,04
72 Sanguinaires sur. sklo	16,53	0,42	1,87	72,87	0,50	0,01	0,87	0,59	4,04	0,11	0,85	0,04	0,51	0,17	0,43	0,16
55 K polotovar sv. zelený	16,55	0,79	4,87	70,54	0,25	0,01	0,75	0,57	3,84	0,17	0,96	0,00	0,13	0,00	0,53	0,08
Průměr	19,09	0,60	2,64	69,17	0,22	0,24	0,77	0,67	4,78	0,25	0,63	0,13	0,18	0,11	0,48	0,06

Tab. 1. První klastř analyzovaných skel. Obsahy v %hm.

Tab. 1. First cluster of analysed glasses. Contents in %wt.

Vzorek	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
11 N kobaltový	18,74	0,98	2,61	67,31	0,00	0,31	0,67	1,15	5,99	0,11	0,63	0,08	0,00	0,00	1,37	0,11
14 N kobaltový	16,61	0,55	0,97	71,89	0,13	0,18	0,95	0,40	6,60	0,07	0,80	0,26	0,16	0,27	0,16	0,05
16 N kobaltový	16,05	0,41	2,02	71,09	0,17	0,43	0,83	0,83	6,33	0,39	0,41	0,07	0,00	0,24	0,69	0,25
24 rozdělovač-výzdoba žlutá	17,75	0,20	2,42	68,49	0,22	0,34	0,37	1,34	5,53	0,15	0,49	0,06	0,00	0,00	1,04	1,46
32 vlákno kobaltové	12,14	0,15	2,40	74,54	0,37	0,00	0,79	1,05	6,73	0,00	0,34	0,26	0,00	0,00	1,19	0,06
37 slítek tm. modrý	11,73	1,19	4,23	73,28	0,32	0,01	0,95	0,87	6,01	0,02	0,73	0,21	0,16	0,00	0,00	0,51
38 K zmetek kobaltový	17,14	0,37	2,41	70,35	0,11	0,45	0,44	0,71	6,24	0,06	0,99	0,37	0,20	0,23	0,00	0,00
39 K polotovar kobaltový	18,32	0,53	2,29	69,26	0,30	0,33	0,82	0,63	5,67	0,30	0,71	0,16	0,14	0,00	0,24	0,31
15 N kobaltový	17,53	0,11	0,92	69,78	0,91	0,00	1,16	0,59	7,02	0,03	0,71	0,33	0,91	0,37	0,99	0,41
31 vlákno kobaltové	14,18	0,46	2,71	72,05	0,24	0,13	0,53	1,18	6,95	0,66	0,54	0,06	0,15	0,11	0,00	0,07
27 rozdělovač žlutý	17,98	1,02	2,12	67,78	0,11	0,06	0,95	1,25	6,87	0,35	1,04	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00
61 N kobaltový	15,22	0,58	1,97	71,04	0,54	0,56	0,58	0,82	6,66	0,31	0,73	0,55	0,06	0,15	0,18	0,11
7 N kobaltový	19,42	1,22	2,43	64,52	0,05	0,36	1,12	0,82	6,53	1,15	0,71	0,11	0,09	0,22	1,05	0,24
2 N medově hnědý	16,81	0,94	5,81	65,92	0,00	0,11	0,71	0,81	6,51	0,00	0,71	0,21	0,06	0,00	0,00	1,49
68 Odijk N fialový	14,67	0,61	2,43	70,62	0,31	0,31	0,85	0,99	6,48	2,14	0,34	0,00	0,13	0,00	0,16	0,00
47 N sv. zelený	16,62	0,21	1,17	70,79	0,00	0,16	1,19	0,51	6,37	0,21	0,88	0,34	0,38	0,24	0,91	0,06
50 K prstencový nafialovělý	17,86	1,14	2,67	67,83	0,14	0,19	0,78	0,61	6,31	0,87	0,35	0,11	0,05	0,41	0,53	0,28
18 N kobaltový	15,06	0,61	1,31	73,01	0,26	0,09	1,04	0,44	6,31	0,15	1,01	0,05	0,28	0,09	0,35	0,00
52 prsten kobaltový	14,95	0,71	2,43	72,76	0,03	0,05	0,96	0,81	6,22	0,22	0,39	0,05	0,24	0,00	0,05	0,17
28 vlákno kobaltové	13,97	0,25	1,72	74,91	0,06	0,08	0,82	0,97	5,99	0,04	0,76	0,18	0,22	0,00	0,00	0,05
34 vlákno kobaltové	14,43	0,83	2,61	70,30	0,29	0,11	0,64	1,16	5,92	1,48	0,79	0,14	0,21	0,00	0,96	0,17
29 vlákno kobaltové	17,52	0,56	2,42	70,11	0,37	0,02	0,76	0,57	5,78	0,11	0,84	0,15	0,14	0,04	0,58	0,08
40 K kobaltový	19,65	0,51	2,08	66,51	0,39	0,16	1,27	0,72	5,46	2,96	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
71 Geldermalsen N fialový	18,62	0,57	2,51	68,42	0,31	0,21	1,02	0,76	5,24	1,84	0,21	0,07	0,26	0,00	0,00	0,00
70 Geldermalsen N fialový	19,15	0,84	2,37	68,05	0,16	0,31	0,97	0,62	5,20	1,89	0,41	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Průměr	16,67	0,62	2,31	69,90	0,24	0,20	0,84	0,81	6,19	0,60	0,63	0,18	0,16	0,09	0,43	0,23

Tab. 2. Druhý klastř analyzovaných skel. Obsahy v %hm.

Tab. 2. Second cluster of analysed glasses. Contents in %wt.

Mangan je přítomen jednak v důsledku přírodního znečištění, jednak byl do některých skel přidán záměrně; k nim patří všechna fialová skla z Nizozemska a dále němčické vzorky 40 (kobaltově modré sklo), 66 (fialové sklo), 50 (bezbarvé sklo s nafialovělým odstínem). U většiny vzorků z Němčic lze však konstatovat velmi nízký obsah Mn: dvě třetiny vzorků mají obsah MnO pod 0,3 %hm. a třetina vzorků dokonce pod 0,1 %hm.



Vzorek	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
2 N medově hnědý	14,97	0,71	2,42	70,40	0,08	0,13	0,77	0,99	8,91	0,06	0,48	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
20 N kobaltový	9,21	0,35	0,80	73,87	0,55	0,19	1,23	0,46	11,00	0,01	1,19	0,06	0,21	0,00	0,00	0,91
41 slítek kobaltový	11,30	0,00	1,31	72,20	0,00	0,22	1,24	0,80	9,33	0,86	1,11	0,33	0,18	0,00	0,66	0,46
42 surové sklo kobaltové	11,01	0,49	2,16	73,46	0,22	0,00	0,99	1,16	9,43	0,25	0,05	0,12	0,42	0,00	0,00	0,07
44 K kobaltový	11,12	0,29	2,52	72,74	0,19	0,39	0,82	0,92	7,60	0,10	1,50	0,03	1,21	0,61	0,00	0,00
66 K polotovar kobaltový	9,82	0,57	2,90	70,70	0,48	0,32	0,97	4,37	7,85	0,70	0,97	0,17	0,24	0,00	0,00	0,00
25 K kobaltový	9,76	0,21	1,98	69,81	0,31	0,19	0,97	1,18	11,16	0,02	1,89	0,04	1,66	0,00	0,77	0,08
69 Geldermalsen N fialový	15,86	0,49	1,91	65,28	0,15	0,38	0,93	0,56	9,42	2,63	0,73	0,11	0,03	0,00	0,35	1,22
67 Odijk ingot fialový	13,66	0,22	1,93	69,44	0,12	0,14	0,09	0,48	8,69	4,23	0,41	0,00	0,23	0,01	0,00	0,38
19 N kobaltový	16,18	0,48	1,03	70,85	0,35	0,00	1,22	0,17	8,51	0,11	0,83	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00
43 K kobaltový	15,52	0,47	2,39	66,67	0,07	0,20	0,18	0,25	8,31	0,21	0,64	0,31	0,00	0,00	0,00	3,81
1 N sv. zelený	13,95	0,43	1,46	70,01	0,34	0,11	0,94	0,72	8,25	0,20	0,67	0,00	0,26	0,13	2,15	0,45
68 N fialový	17,23	0,73	2,17	65,64	0,21	0,32	0,82	0,82	8,15	1,73	0,35	0,29	0,36	0,00	0,92	0,31
49 N kobaltový	13,76	0,28	2,29	71,49	0,03	0,05	0,81	0,63	7,96	0,64	0,89	0,17	0,37	0,47	0,00	0,21
17 N kobaltový	14,82	0,35	1,03	72,64	0,17	0,07	1,11	0,35	7,82	0,18	0,91	0,21	0,22	0,05	0,05	0,07
62 N kobaltový	14,35	0,23	0,81	72,98	0,21	0,43	1,06	0,25	7,72	0,00	0,94	0,27	0,58	0,00	0,09	0,12
51 K prstencový kobaltový	16,93	1,47	2,74	66,12	0,24	0,32	0,95	0,75	7,63	0,95	0,95	0,29	0,52	0,03	0,15	0,04
60 K kobaltový	17,75	0,21	1,07	69,71	0,08	0,14	0,98	0,44	7,49	0,18	0,94	0,00	0,26	0,00	0,78	0,00
59 K polotovar kobaltový	12,76	0,25	2,12	73,37	0,26	0,00	0,92	1,17	7,46	0,03	0,79	0,08	0,18	0,19	0,31	0,14
65 prsten kobaltový	16,72	0,93	2,31	68,75	0,41	0,00	0,91	0,93	7,35	0,34	0,67	0,23	0,00	0,02	0,47	0,00
46 N sv. zelený	16,79	0,19	1,07	70,36	0,05	0,00	1,05	0,31	7,12	0,27	0,35	0,03	0,19	0,00	1,94	0,32
57 K polotovar kobaltový	14,92	0,34	2,98	70,41	0,03	0,17	0,67	2,74	6,26	0,12	0,89	0,22	0,21	0,00	0,09	0,00
Průměr	14,34	0,44	1,85	70,17	0,21	0,18	0,89	0,91	8,24	0,59	0,81	0,14	0,35	0,07	0,42	0,38

Tab. 3. Třetí klastr analyzovaných skel. Obsahy v %hm.

Tab. 3. Third cluster of analysed glasses. Contents in %wt.

Vzorek	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
4 prsten - výzdoba žlutá	10,06	0,00	2,16	60,81	0,00	0,00	0,47	1,32	7,52	0,08	0,84	0,44	0,32	0,42	1,63	13,01
6 N - výzdoba žlutá	11,09	0,16	2,15	63,88	0,00	0,21	0,66	0,99	6,77	0,36	1,60	0,14	0,09	0,09	0,59	11,15
22 K - výzdoba žlutá	11,11	0,49	1,83	52,03	0,26	0,00	0,47	0,75	4,04	0,17	1,87	0,07	1,11	0,37	3,31	22,16
26 K - výzdoba žlutá	6,21	0,00	1,55	51,58	0,05	1,62	0,37	1,47	10,95	0,67	4,49	0,00	0,00	0,00	2,73	18,01
53 K - matrice žlutá	8,73	0,61	1,64	63,68	0,11	0,12	0,61	0,21	9,17	0,39	1,89	0,56	0,00	0,00	0,53	12,53
Průměr	9,44	0,25	1,87	58,40	0,08	0,39	0,51	0,95	7,69	0,33	2,10	0,24	0,30	0,18	1,65	15,37

Tab. 4. Čtvrtý klastr analyzovaných skel: opakní skla žluté barvy (matrice nebo výzdoba). Obsahy v %hm.

Tab. 4. Fourth cluster of analysed glasses: opaque glasses of yellow colour (matrix or decoration). Contents in %wt.

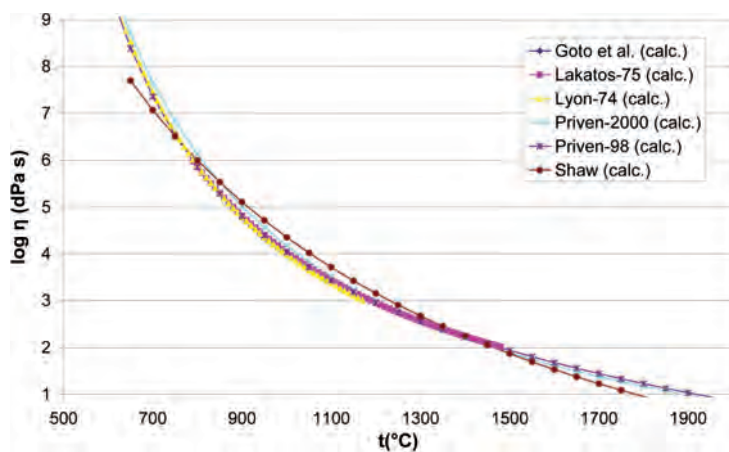
36 nádobka	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
průměr	10,53	0,23	0,38	71,59	0,19	0,30	0,36	6,64	8,94	0,06	0,04	0,17	0,16	0,00	0,42	0,00
st-dev	0,01	0,08	0,23	0,71	0,27	0,00	0,24	0,11	0,08	0,01	0,03	0,22	0,00	0,59	0,00	0,00

Tab. 5. Sodno-draselné sklo modré nádobky. Obsahy v %hm.

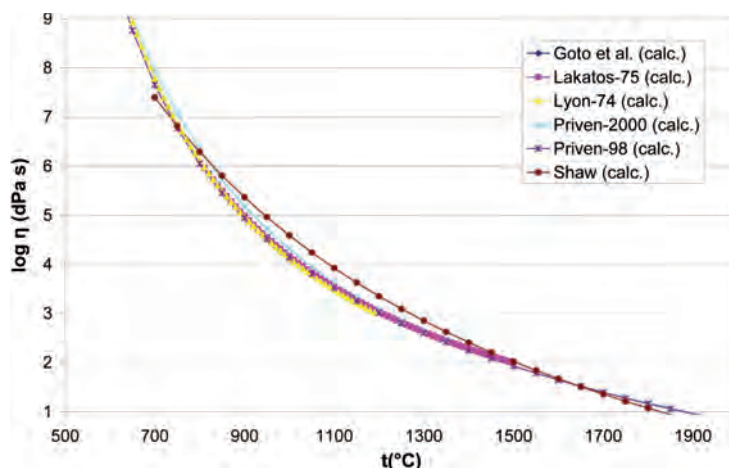
Tab. 5. Sodium-potassium glass of a blue vessel. Contents in %wt.

Obsah chlóru je poměrně vysoký; průměrná hodnota 0,8 %hm. svědčí o přítomnosti soli ve kmeni jako důsledek použití písku z mořského břehu k tavení skla. Použití kuchyňské soli k čerání laténských skel se nezdá příliš pravděpodobné, i když vyloučit ho zcela nelze.

Vyhodnocení analýz základních komponent přineslo několik významných poznatků. Kromě modré nádobky (vz. 36), která zastupuje (snad novověké) sklo sodno-draselné s mizivým obsahem Fe a Mn (tab. 5), a žlutých skel – at již matrice korálku (vz. 53), která představuje halštatské sklo sodno-vápenato-olovnaté, nebo výzdobných skel (tab. 4) – tvoří soubor zkoumaných skel natronová skla. Ta byla utavena podle tzv. antické receptury, dodržované během mnoha let v podstatě beze změn. Základní složení skel v souboru je nezávislé na formálních vlastnostech předmětů a na barvě skel.



Obr. 8. Průběh logaritmu viskozity na teplotě pro klastr 1.  
Fig. 8. The course of viscosity logarithm on temperature for Cluster 1.



Obr. 9. Průběh logaritmu viskozity na teplotě pro klastr 2.  
Fig. 9. The course of viscosity logarithm on temperature for Cluster 2.

### Klastrová analýza

Klastrová analýza zkoumaných skel poskytla 4 klastry různé velikosti, lišící se složením jen málo. Klastry byly vytvořeny na základě průměrného obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{CaO}$ .

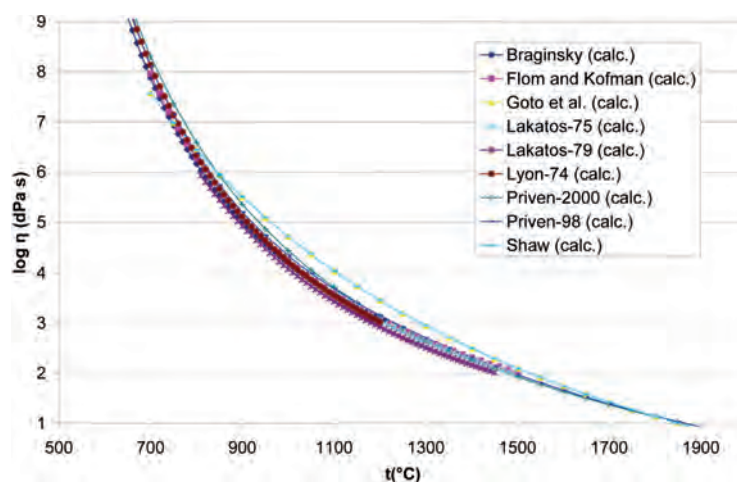
První klastr (*tab. 1*) zahrnuje skla sodno-vápenatá s nejvyšším obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$ , jehož průměrná hodnota činí 19,09 %hm., a s vyšším obsahem  $\text{CaO}$ , který činí 4,78 %hm. Skupina obsahuje 19 skel, a to 6 náramků, 1 korálek, 3 prsteny, 3 polotovary korálků, 3 ks surového skla, 1 rozdělovač a 2 vlákna.

Druhý klastr (*tab. 2*) tvoří skla sodno-vápenatá s nižším obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$ , o průměrné hodnotě 16,67 %hm., a s vyšším obsahem  $\text{CaO}$ , který činí 6,19 %hm. V této skupině je 25 skel, a to 12 náramků, 1 prstencový korál, 1 korálek, 1 prsten, 2 rozdělovače (1 matrice a 1 pupík z dalšího rozdělovače, oboje z citrónově žlutého skla), 1 zmetek korálku, 1 polotovar korálku, 5 vláken a 1 slítek.

Třetí klastr (*tab. 3*) obsahuje skla sodno-vápenatá s nejnižším obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  o průměrné hodnotě 14,34 %hm. a s nejvyšším obsahem  $\text{CaO}$ , jehož průměrná hodnota činí

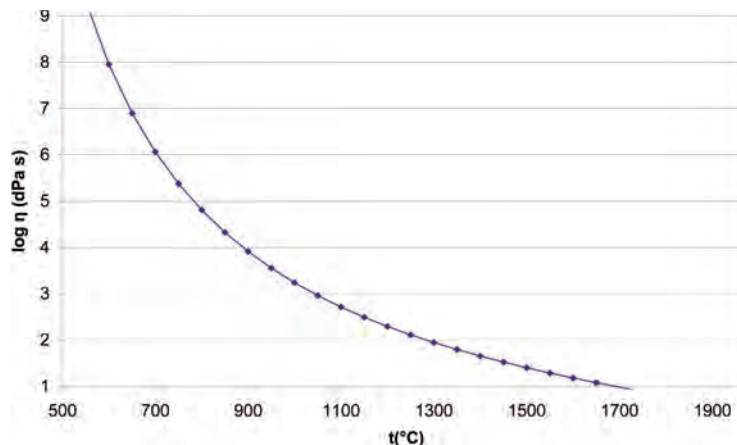
Obr. 10. Průběh logaritmu viskozity na teplotě pro klastr 3.

Fig. 10. The course of viscosity logarithm on temperature for Cluster 3.



Obr. 11. Průběh logaritmu viskozity na teplotě pro klastr 4.

Fig. 11. The course of viscosity logarithm on temperature for Cluster 4.



8,24 %hm. Skupina zahrnuje 22 skel, a to 10 náramků, 1 prstencový korál, 4 korálky, 3 polotovary korálků, 1 vlákno, 1 slitek, 2 surová skla.

Čtvrtý klastr (*tab. 4*) představují žloutkově žlutá opakní skla sodno-vápenato-olovnatá, použítá většinou k výzdobě, jednou jde o sklo matrice. Průměrná hodnota  $\text{Na}_2\text{O}$  činí 9,44 %hm. a  $\text{PbO}$  15,37 %hm. Do této skupiny patří 5 vzorků, z toho 2 žluté fólie náramků, 1 žlutá hřebenovaná výzdoba korálu, 1 žlutá vlnice korálu a 1 matrice halštatského žlutého korálu.

#### Tavení skla

Tavení je nejdůležitější etapou při výrobě skla. Je charakterizováno následujícími ději: 1. chemické reakce mezi složkami kmene; 2. rozpouštění pevných látek v tavenině; 3. odplynění (čeření) taveniny; 4. homogenizace taveniny. Při tavení a čeření má hodnota viskozity klesnout na  $10^2$  dPa.s. Této viskozitě odpovídá podle vypočtených křivek tavící teplota pro klastr 1 asi 1450 °C, pro klastr 2 asi 1500 °C a pro klastr 3 asi 1450 °C. Nevíme přesně, jaké teploty dosahovaly pece, kde se toto sklo vyrábělo. Protože však jde o sklo ne

zcela vyčěřeně, obsahující mikrobublinky a nehomogenity, lze předpokládat, že dosahované teploty byly sice nižší než výše vypočítané tavicí teploty, ale že převyšovaly 1100 °C. Při takové teplotě činí viskozita všech skel ca 10<sup>3</sup> dPa.s, kdy většina reakčních produktů taje a následuje rozpouštění zbytků pevných látek o vysoké teplotě tání (SiO<sub>2</sub>) v tavenině, jež je ovšem pomalejší. Prodlužuje se tak doba tavení a znesnadňuje vyčěření skel, což je u řady artefaktů patrné, neboť obsahují množství zejména malých bublinek. Předreagováním směsi (kmene), resp. fritováním při teplotě asi 850 °C, lze zkrátit dobu tavení o 13 %.

První tři klastry zahrnují sodno-vápenatá natronová skla, lišící se poněkud svým složením. Rozdíly odpovídají jen málo pozměněné nebo nepřesné receptuře (která možná odráží sklářům známou skutečnost, že malé nedodržení receptu není podstatné). Vzniká otázka, zda se tyto skupiny skel významně liší výší tavicí teploty a intervalem zpracovatelnosti. Na to dává odpověď teplotní závislost viskozity pro jednotlivé klastry, vypočtená podle komerčního programu SciGlass, Version 6.7, ITC, Inc. 1998–2007. Tato závislost je prezentována na grafech (*obr. 8–11*). Z viskozitních křivek pro klastry 1–3 (*obr. 8–10*) vyplývá, že tvarování těchto skel dané viskozitami 10<sup>3</sup>–10<sup>7</sup> dPa.s leží v intervalu 750–1100 °C. To umožnilo sklářům v laténské Evropě zpracovávat ingoty importovaného skla technologií podobnou zpracování kovů.

Skla čtvrtého klastru (*obr. 11*), sodno-vápenato-olovnatá, mají viskozitní křivku odlišnou od předešlých skel. Hodnoty 10<sup>2</sup> dPa.s je dosaženo již u 1300 °C, což je rozdíl téměř 150–200 °C od předchozích klastrů. Tato skla se tavila mnohem snadněji. Interval tvarování leží mezi teplotami ca 650–1000 °C, takže tato měkká skla byla velmi dobře použitelná jako skla zdobící.

#### Barvení skel

Podle barev se zkoumaný soubor dělí na skla modrá (49), fialová (7, z toho 1x jde jen o nafialovělý odstín bezbarvého skla), světle zelená (6), bezbarvá (2), medově hnědá (1) a žlutá (7, z toho žlutková 5, citrónová 2). Barvy jsou výsledkem přítomnosti barvicích oxidů nebo jejich kombinace.

Různé odstíny modré barvy jsou způsobeny přítomností tří oxidů v různých hmotnostních poměrech, a to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO a CoO. Je zajímavé, že více než 1 %hm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mají kromě modrých korálek také artefakty žluté, obsahující olovo. Pouze 17 vzorků (24 %) má koncentraci MnO vyšší než 500ppm: jsou to fialová, ale i některá modrá skla. Fialovou (purpurovou) barvu dodávají ionty Mn<sup>2+</sup>, ale také Co, který efekt zvětšuje. Světle zelená a medově hnědá (jantarová) barva nevykazují žádné zvláštnosti v obsahu barvicích prvků.

Opacita i barva žloutkově žlutých skel jsou způsobeny oxidy antimonu a olova, jejichž obsah souhlasí se žlutým sklem halštatských korálů s očky (*Frána – Maštalka – Venclová 1987*). Obsah cínu ve žlutých sklech je nepatrný a nelze jej ani zdaleka srovnávat s tím, který byl zjištěn v laténských žlutých zdobících sklech posledních dvou století př. Kr., např. ze Stradonic (*Frána – Maštalka 1994*, 592, tab. 3). Jiný odstín žlutého skla, označený jako citrónově žlutý (matrice rozdělovače a zdobící pupičky jiného rozdělovače v klastru 2), vděčí za své zbarvení rovněž obsahu SbO a PbO (vz. 24). V dalším vzorku (27) nebyla barvicí příměs zjištěna (analýza NAA však v tomto vzorku zjistila Sb a RFA stopy Pb: viz výsledky NAA; *tab. 10*). Sklo označené jako citrónové bylo totiž velmi nestejně probarvené a jeho sklovina se při bližším zkoumání jevila jako žlutě šliry v bezbarvém skle, takže obsah barvicích prvků závisel na místě odběru vzorku.

## Závěr

Jak ukazují analýzy provedené metodou SEM-EDS, patří všechna zkoumaná laténská skla (s výjimkou žlutkově žlutých opakních skel) do skupiny A1, tj. do skupiny sodno-vápenatých skel natronových podle předchozí klasifikace (Černá – Hulínský – Gedeon 2001). Svým chemickým typem jsou velmi podobná sklům z Manchingu (Gebhard 1989; Wedepohl 2003), snad i sklům z vých. části Rakouska (Wobrauschek et al. 2000; srov. Karwowski 2004a). Všechny analýzy těchto rakouských skel však udávají ve srovnání s výše uvedenými soubory příliš vysoký obsah  $\text{SiO}_2$  a nižší obsah  $\text{Na}_2\text{O}$ , což by mohlo být způsobeno přítomností korozních produktů v analyzovaných vzorcích. Srovnání chemického typu tohoto skla s ostatními skly by tedy bylo zkreslené.

I když jsme rozdělili zkoumaná skla podle složení do čtyř klastřů, jde ve skutečnosti pouze o dvě základní skupiny, a to o skla natronová a sodno-olovnatá. Vzhledem ke značné podobnosti ve složení natronových skel z různých laténských lokalit 3.–1. stol. př. Kr. se domnívám, že surové sklo bylo vyráběno v jedné dílenské oblasti, snad kdesi ve východním Středomoří, podle víceméně neměnné receptury a ze stejných surovin a ve formě ingotů bylo distribuováno do evropských dílen ke zpracování na drobné ozdobné předměty.

Nepředpokládám, že by skláři v laténské Evropě dodatečně barvili dovezená skla (tzv. barvení do hmoty). Teplota tavení musí převyšovat  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , aby došlo k tání reakčních produktů, rozpouštění zbytků pevných látek včetně barvicích příměsí a k čerění a homogenizaci skloviny. Teplota zpracování skel, která probíhala v dílnách laténské Evropy, je v intervalu  $750\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Rozpouštění barvicích příměsí a homogenizace skloviny není při této teplotě možná. Obvyklým a logickým postupem je probarvování skloviny během tavení skla z kmene. Barvy skla jsou nejen velmi citlivé na množství přidávaných barvicích směsí, ale i na vzájemný poměr barvicích oxidů a na atmosféru pece (redox potenciál). Z těchto důvodů se domnívám, že barvení dovezených skel teprve v místě, kde bylo surové sklo zpracováváno do podoby konečných výrobků, není pravděpodobné, i když teoreticky to nelze zcela vyloučit.

## Neutronová aktivační analýza – NAA (Jaroslav Frána – Marek Fikrle)

Cílem práce bylo získání informací o chemickém složení skleněných předmětů, vybraných z komplexu laténských nálezů z Němčic a z dalších evropských laténských lokalit, s ohledem na typy skel a způsoby jejich barvení. Celkem bylo analyzováno 67 vzorků.

## Metoda

Hlavní použitou metodou byla instrumentální neutronová aktivační analýza, dovolující stanovit nízké koncentrace mnoha prvků tvořících hlavní složky skla, barvicích přísad i náhodných příměsí ze surovin. Řadu prvků však tato analýza nedovede stanovit vůbec, nebo jen s velmi malou citlivostí (např. Si, B, Pb, P, S, Bi). K určení technologicky významných makrosložek tedy přispívá jen v omezeném měřítku, a v tomto ohledu může spíše potvrzovat nebo vyvracet společný charakter skel. Vysoce citlivé stanovení mnoha stopových prvků však skýtá užitečnou informaci při zkoumání možného původu použitých surovin a způsobů barvení skla. Jen doplňkově byla někdy metodou rentgenové fluorescence posuzována přítomnost olova v koncentracích větších než několik desetin procenta.

Vzorky pro analýzu byly odebírány odlomením malých kousků skloviny. Odběr byl uskutečněn archeologem. Vzorek pocházel z vnitřní hmoty předmětů bez povrchové vrstvy kvůli eliminaci vlivu povrchových chemických změn při uložení v zemi. Hmotnost použitých odběrů se pohybovala mezi 5–25 mg, takže se jednalo o objemovou analýzu přibližně  $2\text{--}10\text{ mm}^3$ , tedy poměrně reprezentativních vzorků. Pro krátkou

Skupina	Aa	Ab	B	C	SANG	D	E	Z	F	
Počet skel	10	3	20	15	1	5	4	2+1	6	
Barvy	modrá	sv. zelená	modrá	modrá	modrá	různé	různé	různé	fialová	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	1,20	1,41	2,59	2,50	2,08	2,55	4,88	2,57	2,28
As	ppm	6,4		13,4	12,2	8,5	13,9	10,0		2,3
Ba	ppm	115	131	266	304	173	319	175		328
CaO	%	8,67	9,07	7,83	7,79	5,58	8,18	6,84	6,40	8,12
Ce	ppm	13,4	9,0	12,4	12,7	8,9	13,9	21,5		11,1
Cl	%	1,05	0,99	0,84	0,82	0,97	0,71	0,84	1,18	0,98
Co	ppm	739	12	1140	963	596	6	180	560	26
Cr	ppm	11	32	9	10	7	33	14		10
Cu	ppm	875	96	1736	2306	1263	181	1540	1955	758
Dy	ppm	0,8	0,9	1,3	1,3	1,3	1,4	1,5	1,1	2,1
Eu	ppm	0,29		0,40	0,46	0,31	0,43	0,52		0,54
Fe	%	0,69	0,53	0,63	0,93	0,85	0,28	0,77	0,64	0,29
Hf	ppm	3,4	4,0	1,0	1,1	0,9	1,9	2,2		1,0
In	ppm	1,4		2,7	2,9	0,5		1,5	3,2	
K <sub>2</sub> O	%	0,44	0,75	0,90	0,90	0,69	0,98	0,90		
La	ppm	7,8	7,4	8,2	7,4	5,8	8,2	11,9	6,5	7,6
Lu	ppm	0,08		0,07	0,08	0,048		0,12		0,09
MgO	%	0,41	0,42	0,62	0,62	0,46	0,60	0,88	0,65	0,93
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	126	115	2542	4203	1180	4070	241	270	23058
Mo	ppm	3,2		4,1	5,7	5,6		2,8		9,1
Na <sub>2</sub> O	%	15,05	14,65	15,06	14,37	16,97	15,12	14,09	16,10	17,13
Nd	ppm	6,4		6,4	6,6	5,8		8,5		6,3
Rb	ppm			14,6	14,4	14,2		15,0		10,5
Sb	ppm	240	6813	53	252	4	4988	717	9500	39
Sc	ppm	1,3	1,3	0,8	0,9	0,6	1,0	2,3	0,9	0,9
Sm	ppm	1,3	1,1	1,4	1,5	1,2	1,2	1,8	1,1	1,4
Sn	ppm	145,5		94	149				1120	49
Sr	ppm	289	320	546	521	285		196		580
Tb	ppm	0,16		0,17	0,22	0,16		0,25		0,16
Th	ppm	1,4	1,2	0,8	1,0	0,6	1,0	3,1	2,2	0,7
Ti	ppm	567	488	391	350	367	361	1703	390	
U	ppm	1,0		1,0	1,4	1,4	0,8	1,5		0,7
V	ppm	9	7	10	15	7	14	18	7	27
Yb	ppm	0,49		0,59	0,71	0,43		0,70		0,57
Zn	ppm	54	62	84	74	25	20	54	340	33
Zr	ppm	93		150	195	70	195			69

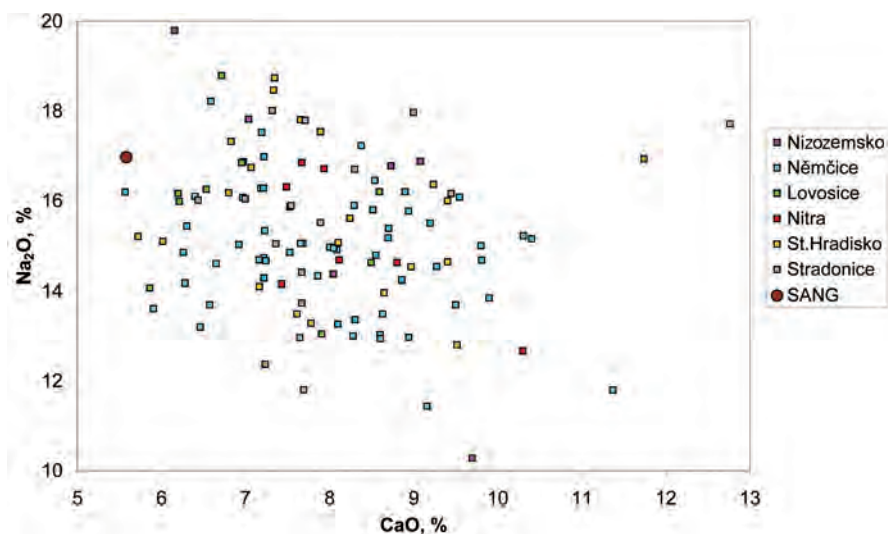
Tab. 6. Přehled průměrných obsahů prvků ve skupinách skel.

Tab. 6. Average contents of elements in groups of glass in the analysed assemblage.

a dlouhou aktivaci byly většinou použity samostatné navážky z téhož předmětu. Pokud byl některý prvek stanoven oběma způsoby, např. Na, Ca nebo Co, pak byl do výsledku zahrnut průměr z obou výpočtů.

Vzorky byly ozařovány v reaktoru LVR-15 Ústavu jaderného výzkumu Řež, a. s. S využitím pneumatického zařízení probíhala první aktivace částí každého zkoumaného vzorku po dobu 1 minuty, po níž následovalo gama spektrometrické měření v době ca 30 min. po ozáření. Kromě tohoto způsobu byla druhá část téhož vzorku podrobena ozařování neutrony po dobu 2–4 hodin a poté 2–3 měření během jednoho měsíce po aktivaci (společně s ca 25 dalšími vzorky a standardy), aby mohla být využita co nejširší škála vznikajících radioaktivních izotopů charakterizujících obsažené prvky. Srovnáním se spektry současně ozářených standardů, připravených nakápnutím roztoku sloučenin o známých hmotnostech hledaných prvků (Řanda *et al.* 1978), byly vypočteny obsahy jednotlivých prvků. Spektra gama byla měřena HPGe detektorem s relativní účinností 22 % vůči NaI(Tl).

Při analýzách je používán systém kontroly kvality spočívající v průběžném zaznamenávání tzv. aktivčních konstant, představujících velikost výsledné aktivity každého prvku na jednotku jeho hmotnosti za standardních ozařovacích podmínek. Tento způsob je používán již více než 35 let a popsali jej Frána a Maštalka (1976). Pro sodík vyplývá z posledních 41 aktivčních sérií relativní nejistota jeho stanovení 4,8 % (1 $\sigma$ ), pokud by se použily pouze aktivční konstanty bez konkrétního přiloženého standardu. Pro stanovení ob-



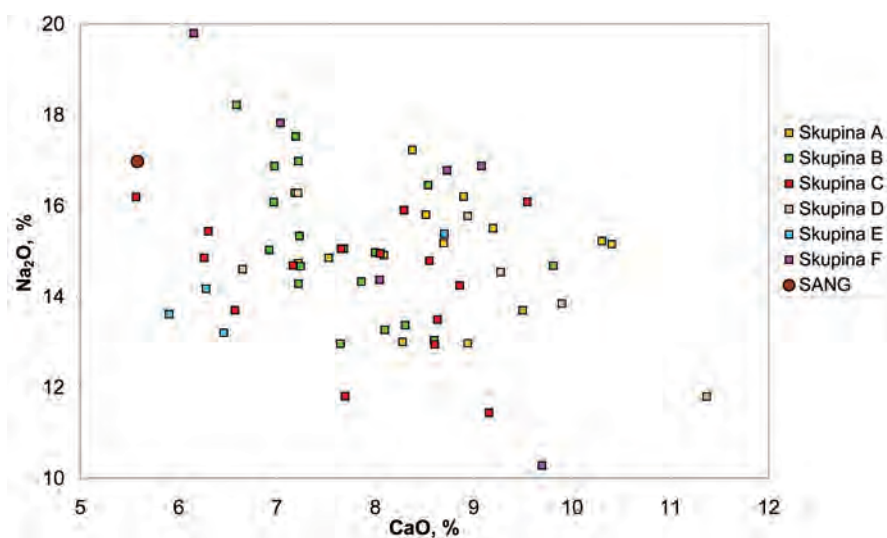
Obr. 12. Korelace mezi obsahem sodíku a vápníku v analyzovaných souborech skel z různých lokalit doby laténské. SANG = Sanguinaires.

Fig. 12. Correlation of Na and Ca contents in the analysed glass assemblages from different La Tène sites. SANG = Sanguinaires.

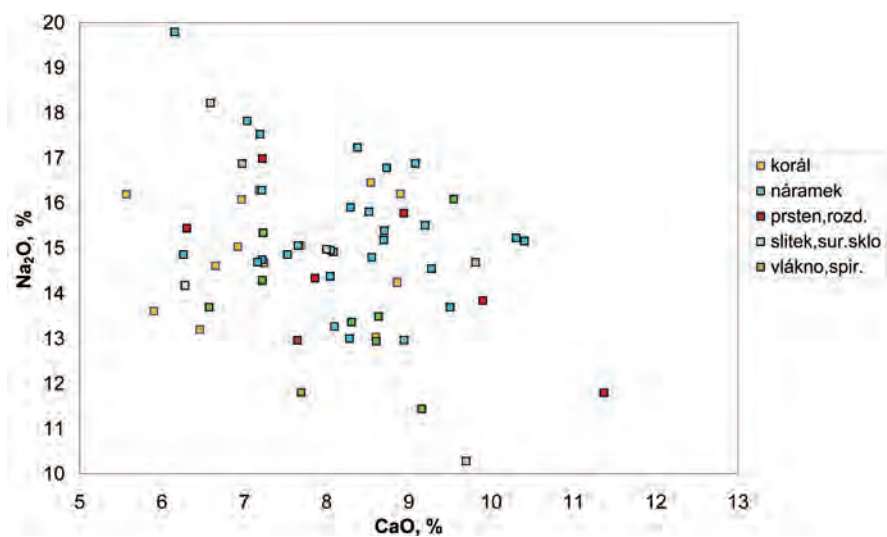
sahu ze tří izotopů produktů vápníku vyplývá z 32 aktivací relativní nejistota 4,5 % i bez přítomnosti konkrétního standardu (jako standard je běžně používáno navážené množství ca 5 mg sušeného uhlíčitanu vápenatého). Je třeba zdůraznit, že studované materiály i standardy jsou pro neutrony i vystupující záření gama téměř stoprocentně průzračné a výpočty obsahů nejsou zatíženy mezivprvkovými maticovými vlivy. V nedávné době byla správnost stanovení např. vápníku ověřována při analýzách profilů čistých vápenců (Hladil *et al.* 2006; 2009) nebo při analýzách silikátových hornin uskutečněných společně s kontrolní analýzou mezinárodního referenčního standardu USGS AGV-1 (Řanda *et al.* 2008).

Ve vzorcích bylo možné metodou NAA stanovit až 40 prvků hlavních složek a stopových příměsí. S relativní přesností do 5 % byly ve všech vzorcích určeny obsahy prvků Al, Ca, Ce, Cl, Co, La, Mn, Na, Sb, méně přesně Ba, Fe, Hf, Mg, Sc, Sm, Th a V. S hodnotami blízkými detekčním limitům byly ve více než polovině vzorků stanoveny As, Au, Br, Cr, Cu, Dy, Eu, K, Lu, Mo, Nd, Sr, Ti, U, Yb a Zn. Ojedinele byly určeny In, Rb, Tb, Cs, Ni, Sn, Ta a Zr. Ke zkoumání podobnosti nebo odlišnosti skel bylo pak použito 27 prvků, kvantitativně zjištěných nejméně v polovině vzorků. V příložených tabulkách jsou hlavní prvky z konvenčních důvodů přepočteny na příslušné oxidy.

Z rozptylu hodnot koncentrací lze vyvodit závěr, že většina prvků vykazuje v celém souboru obsahy s rozptylem v pásmu 10–20 % kolem jejich střední hodnoty. Celý soubor je tedy v tomto ohledu dosti homogenní a vzhledem k vysokým obsahům sodíku a vápníku a nepatrným množství draslíku odpovídá tzv. antické receptuře sodno-vápenatých skel. Výjimku tvořilo žluté sklo korálu s očky a jen ojedinele analyzovaná žlutá výzdobná skla, u nichž však nikdy nebyla možná dokonalá separace od materiálu podkladu; dalo se pouze odhadnout, že jejich složení odpovídá žlutým sklům běžným již v halštatském období (Henderson 1985; Frána – Maštálka – Venclová 1987; Frána – Maštálka 1990b). Velké rozptyly vykazovaly hlavně koncentrace prvků, které jsou známy jako přísady ovlivňující optické vlastnosti skla, zejména Co, Cu, Mn a Sb. Ty však nejsou vhodné pro studium příbuznosti jednotlivých předmětů z hlediska receptury celkového složení.



Obr. 13. Korelace mezi obsahem sodíku a vápníku v různých skupinách skel v analyzovaném souboru.  
Fig. 13. Correlation of Na and Ca contents in different groups of glass within the analysed assemblage.

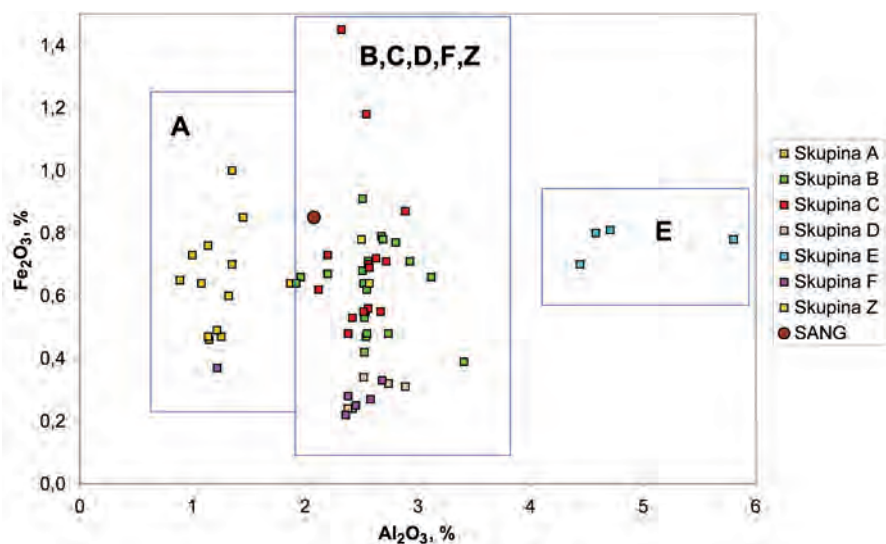


Obr. 14. Korelace mezi obsahem sodíku a vápníku v různých předmětech v analyzovaném souboru. Rozd.: rozdělovač, spir: spirálka = polotovár drobného korálku.  
Fig. 14. Correlation of Na and Ca contents in different artefacts in the analysed assemblage.

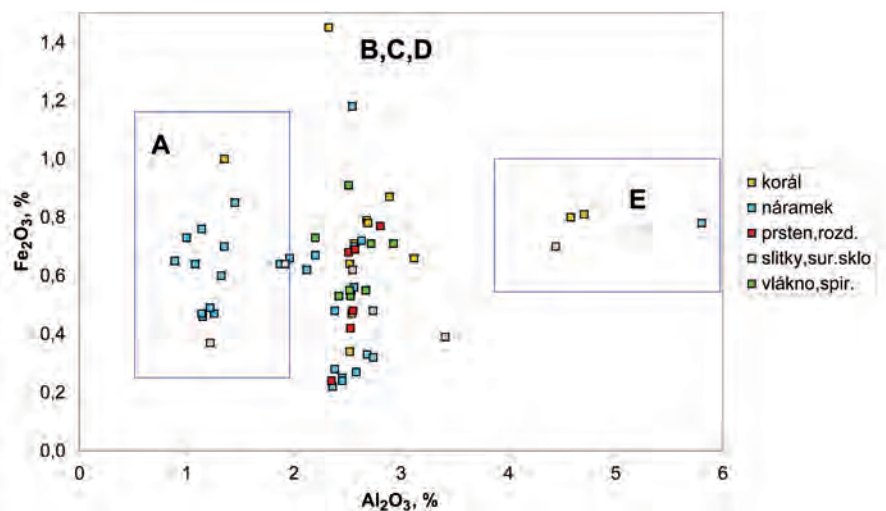
#### Skupiny skel v analyzovaném souboru

Pro účely klastrové analýzy bylo při porovnávání příbuznosti využito 27 prvků (včetně barvotvorných) a testovány jejich různé kombinace. Z procesu různých nastavení parametrů shlukování a jeho grafického zobrazení ve formě dendrogramů byly do jisté míry





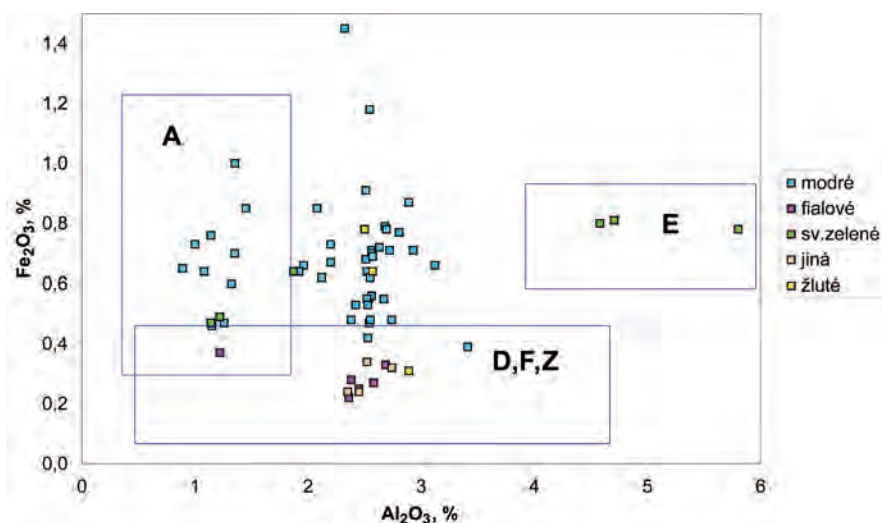
Obr. 15. Korelace mezi obsahem železa a hliníku v různých skupinách skel v analyzovaném souboru.  
 Fig. 15. Correlation of Fe and Al contents in different groups of glass in the analysed assemblage.



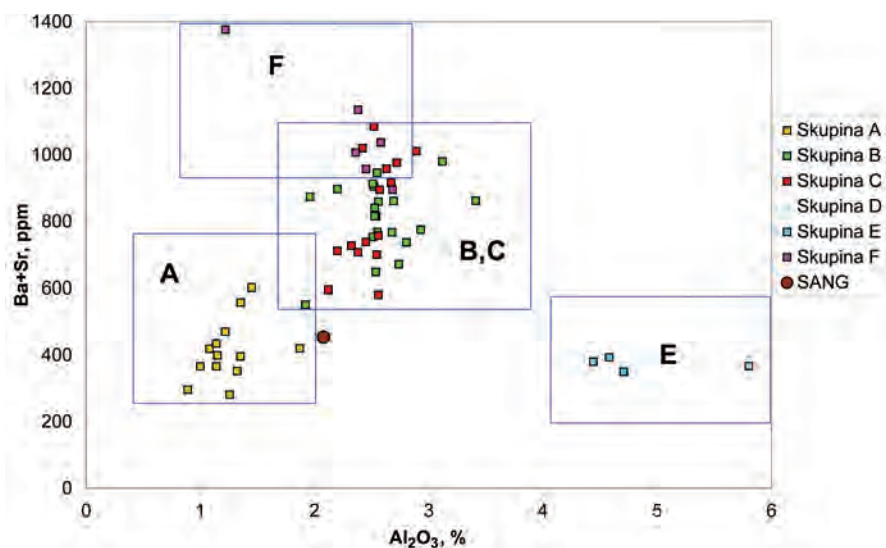
Obr. 16. Korelace mezi obsahem železa a hliníku v různých předmětech v analyzovaném souboru. Rozd.: rozdělovač, spir.: spirálka = polotovar drobného korálku.  
 Fig. 16. Correlation of Fe and Al contents in different artefacts in the analysed assemblage.

subjektivně odvozeny skupiny A, B, C, D, E, F a Z. Průměrné obsahy prvků jednotlivých skupin v rámci německého souboru uvádí *tab. 6*, rozpis obsahů prvků v jednotlivých skupinách je obsažen v *tab. 7–13*.

Nejdříve byla vyčleněna skupina modrých skel, odlišující se výrazně od ostatních podstatně nižším obsahem hliníku. Tato skupina, která je v následujícím výkladu a v *tab. 7*

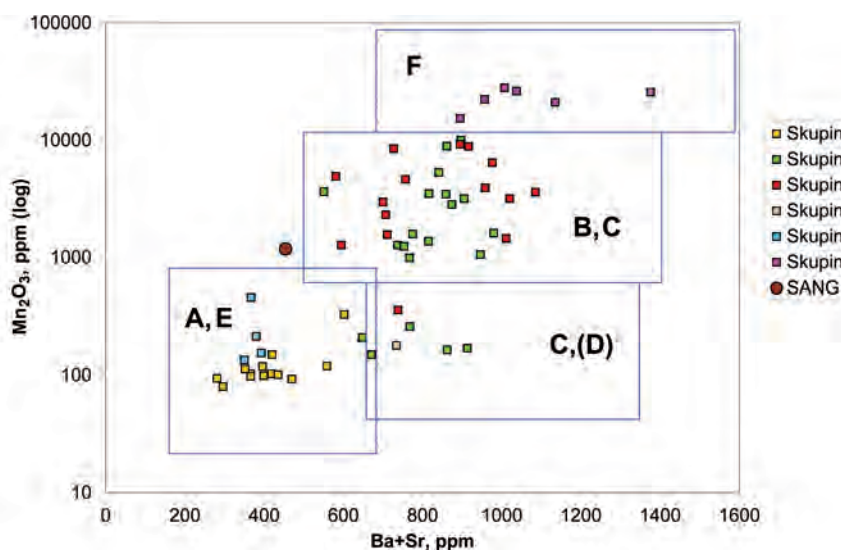


Obr. 17. Korelace mezi obsahem železa a hliníku ve sklech různých barev v analyzovaném souboru.  
 Fig. 17. Correlation of Fe and Al contents in glasses of different colours in the analysed assemblage.

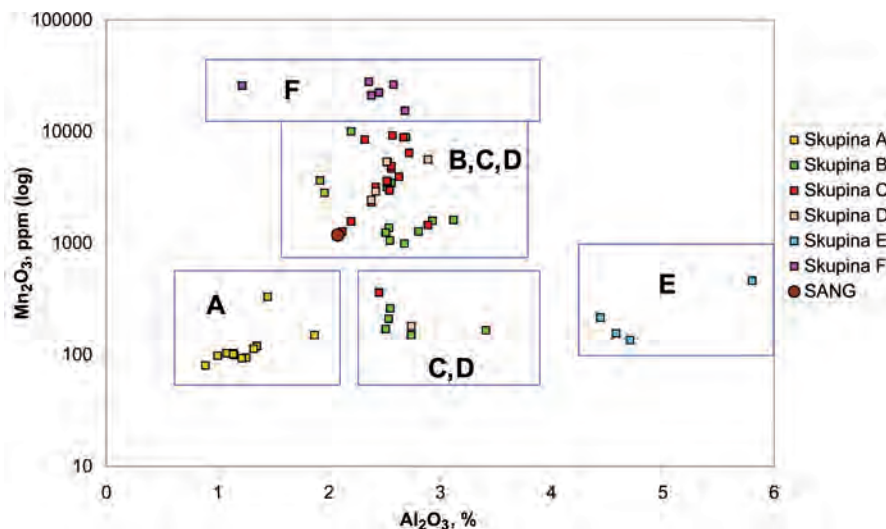


Obr. 18. Korelace mezi součtem Ba+Sr a hliníkem ve skupinách v analyzovaném souboru.  
 Fig. 18. Correlation of Ba+Sr and Al in different groups of glass in the analysed assemblage.

označena jako Aa, zahrnuje 9 náramků a 1 korál, k nim byly ještě jako podskupina Ab přiřazeny tři světle zelené náramky. Důvod tohoto sloučení bude patrný z další diskuse. Odlišení ostatních skel se ukázalo jako málo výrazné, do značné míry subjektivní a závislé na výběru uvažovaných prvků (podle toho, zda byly využity jen makrosložky skloviny, jen barvotvorné či stopové prvky, nebo všechny zastoupené prvky). Výsledkem bylo

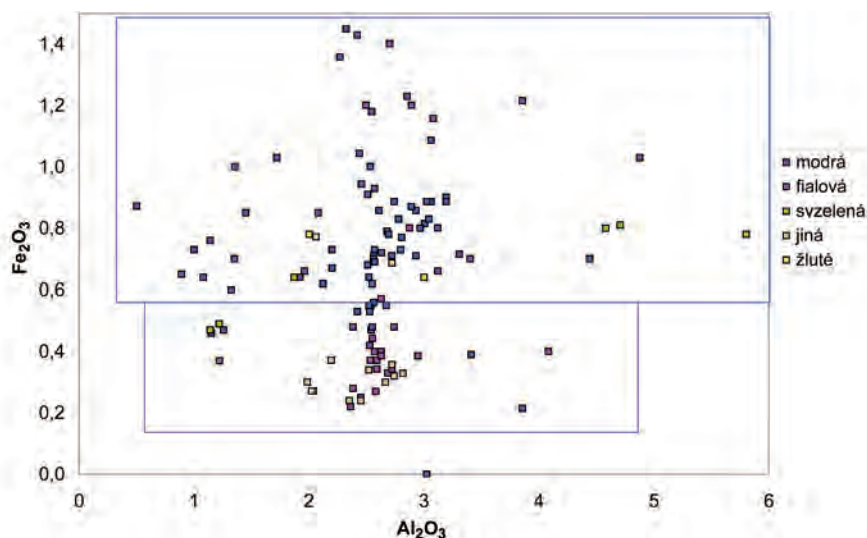


Obr. 19. Korelace mezi obsahem manganu a součtem Ba+Sr ve skupinách v analyzovaném souboru.  
 Fig. 19. Correlation of Mn and Ba+Sr in different groups of glass in the analysed assemblage.



Obr. 20. Korelace mezi obsahem manganu a hliníku ve skupinách v analyzovaném souboru.  
 Fig. 20. Correlation of Mn and Al in different groups of glass in the analysed assemblage.

(i s ohledem na typ předmětu) vyčlenění skupiny B (tab. 8), složené z 20 modrých předmětů, zahrnující většinu korálů, slítek a surových skel, prsteny, rozdělovač a jen dva náramky, oba typu 15. Zbytek modrých skel, tvořený 15 vzorky, uvádíme jako skupinu C (tab. 9), sestávající zejména ze zbývajících náramků a vláken. Ve čtyřech vzorcích této skupiny (vz. 21, 31, 34, 61) byla rentgenovou fluorescencí zjištěna významná přítomnost až něko-



Obr. 21. Korelace mezi obsahem železa a hliníku ve sklech různých barev v analyzovaných souborech skel z různých lokalit doby laténské (výčet lokalit na obr. 12).

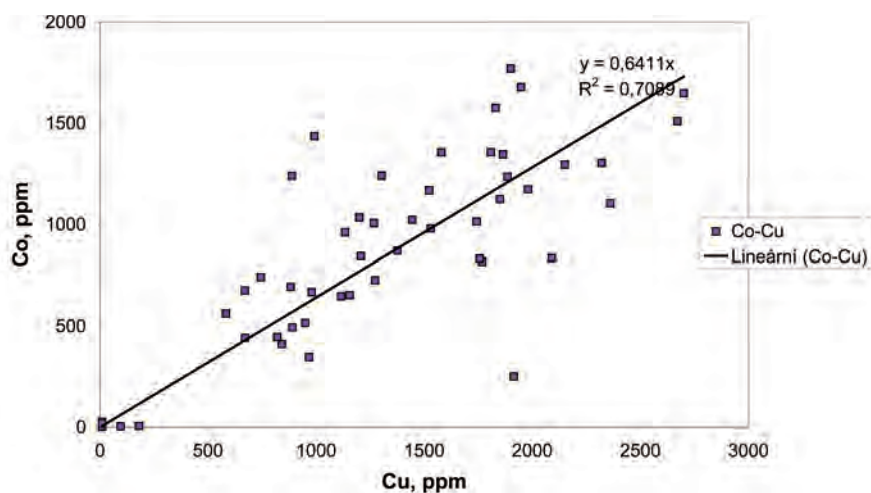
Fig. 21. Correlation of Fe and Al contents in glasses of different colours in the analysed glass assemblages from different La Tène sites (see fig. 12 for the list of sites).

lika procent olova, které mohlo v případě vz. 61 pocházet ze žlutého a bílého zdobícího skla, v ostatních případech snad z kontaminace zdobícím sklem v dílně. V ostatních vzorcích je přítomnost Pb pod úroveň pozorovatelnosti, tj. méně než 0,1 % Pb.

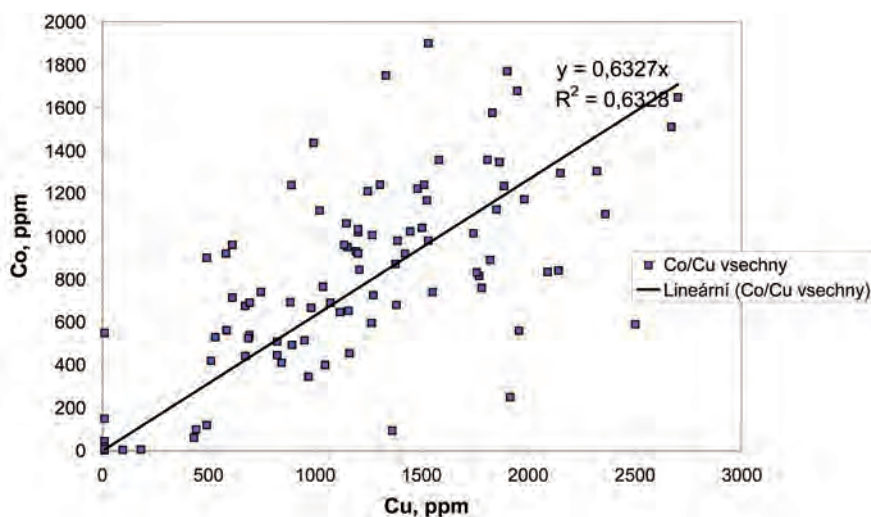
Skla různých barev byla zařazena do skupin D, E a Z, skla fialová do skupiny F. Ve skupině D (tab. 10) jsou žluté sklo rozdělovače (vz. 27), bezbarvý náramek se žlutou fólií (vz. 5; pokus o oddělení jeho žluté výzdoby se nezdařil, uvedeny jsou jen průměry obsahu skla matrice), bezbarvý nafialovělý prstencový korál (vz. 50), bezbarvý prsten (vz. 3) a medově hnědý náramek (vz. 2). Zjištěnými obsahy hlavních složek se tato skla neliší od modrých skel skupin B a C, avšak mají vysoké obsahy manganu a antimonu, s výjimkou medově hnědého náramku. Kobalt a měď jsou přítomny jen minimálně s obsahy na požadované hodnotě jednotek ppm u Co a do stovek ppm u Cu. Velmi nízkých hodnot dosahuje i železo.

Zvláštní postavení zaujímají světle zelená skla skupiny E (tab. 11). Od podobně zbarvených skel skupiny Ab se odlišují zhruba čtyřnásobným obsahem hliníku a proti ostatním sklům i výrazným přibližně trojnásobným obsahem titanu. I vzhledem k vyšším obsahům železa je možné, že použitý písek obsahoval příměsi ilmenitů.

Skupina Z (tab. 12) obsahuje pouze tři vzorky, výrazněji se lišící od ostatních skel z Němčic. Vzorek 53 pochází ze žlutého opakního korálu analogického halštatským korálům s očky, studovaným již dříve (Frána – Maštalka – Venclová 1987). Vzorek 43 (modrý korál s bílou vlnicí) obsahuje výrazný podíl antimonu a je možné, že v něm je zahrnut velký podíl bílého skla výzdoby. Velmi odlišný charakter má modré sklo nádoby (vz. 36), které je sodno-draselného typu. Podle archeologického posouzení jde patrně o předmět jiného stáří než ostatní analyzovaná skla.

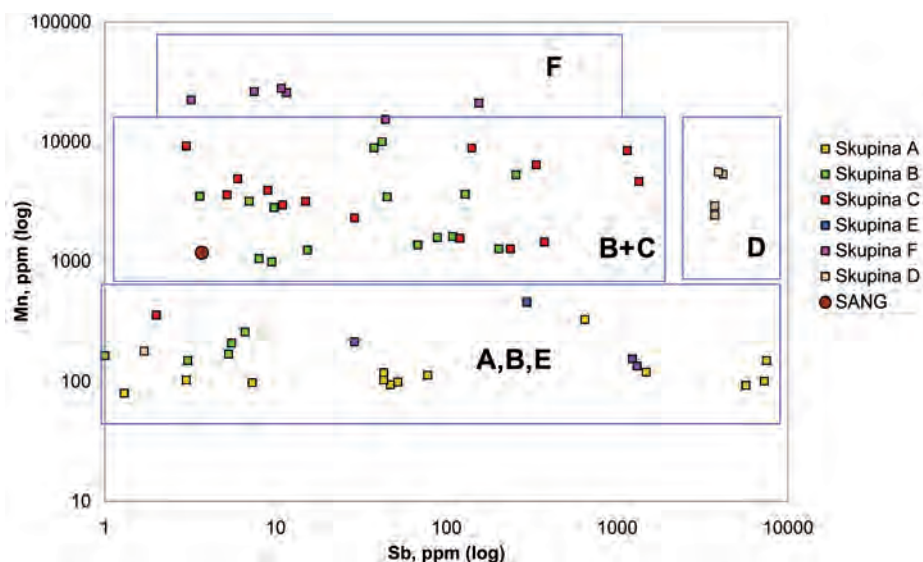


Obr. 22. Souběh kobaltu a mědi v modrých sklech z němčického souboru.  
 Fig. 22. Correlation of Co and Cu in blue glasses from Němčice.

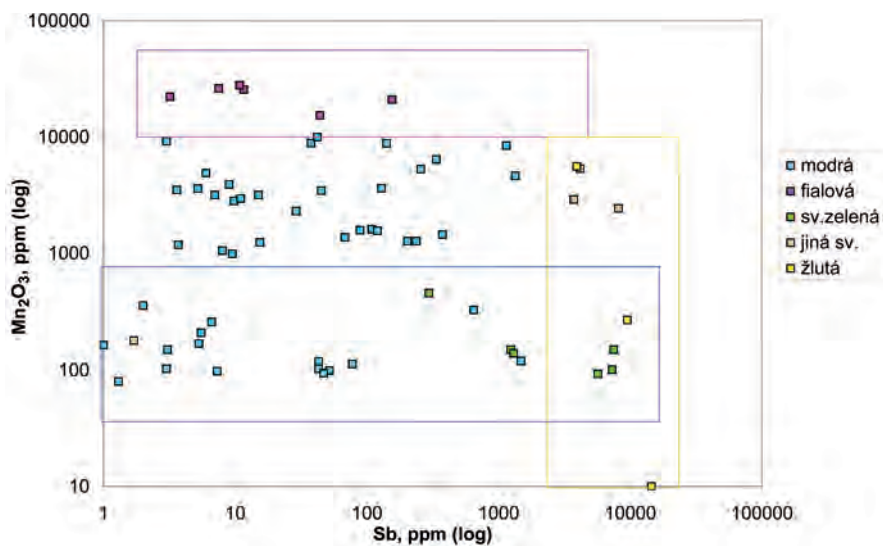


Obr. 23. Souběh kobaltu a mědi v analyzovaných souborech skel z laténských lokalit (výčet lokalit na obr. 12).  
 Fig. 23. Correlation of Co and Cu in the analysed glass assemblages from different La Tène sites (see fig. 12 for the list of sites).

Modré surové sklo ingotu ze středomořského vraku (Sanguinaires u Korsiky, vz. 72, tmavé kolečko v grafech) se svým celkovým složením výrazně neliší od jiných modrých skel z Němčic. Ani obsahy stopových příměsí se významněji neodchylují od průměrných hodnot ostatních vzorků. Údaje o jeho složení jsou připojeny k tabulce skupiny B (tab. 8). Lze konstatovat, že tento vzorek leží mezi skupinou A a skupinami B a C.



Obr. 24. Vztah manganu a antimonu ve skupinách z němčického souboru.  
 Fig. 24. Correlation of Mn and Sb in different groups of glass in the analysed assemblage.



Obr. 25. Vztah manganu a antimonu v různě zbarvených sklech z němčického souboru.  
 Fig. 25. Correlation of Mn and Sb in glasses of different colours in the analysed assemblage.

Souběžně s němčickými skly byly provedeny analýzy pěti fialových skel – surového skla a náramků z Nizozemska (vz. 67–71), k nimž byl do skupiny F připojen také fialový náramek z Němčic (vz. 66). Skla skupiny F (*tab. 13*) mají kromě barvotvorných složek obsahy hlavních složek i stopových prvků srovnatelné se skly modrými. Fialové barvy

bylo dosaženo silnou přísadou manganu, zatímco obsahy mědi, kobaltu a železa jsou nízké (v případě Fe podstatně nižší než u kobaltově modrých skel), antimon nebyl zjištěn. Jde tedy o stejnou základní recepturu a pravděpodobně i výchozí surovinu jednoho typu, kde odlišnosti jsou dány jen technologií barvení. Pouze surové sklo z Odijk v Nizozemsku (vz. 67) se poněkud liší nižším obsahem hliníku, odpovídajícím skupině A modrých skel; v dalších vzorcích skupiny F má Al obsah srovnatelný se skly ostatních skupin.

#### Vztahy vybraných prvků

Vztahy mezi prvky obsaženými ve sklech vzhledem k jednotlivým skupinám, jednotlivým typům předmětů a jejich barevnosti budou v dalším výkladu posuzovány na základě dvojrozměrných grafických zobrazení (*obr. 12–25*).

Z hlavních recepturních prvků bylo možné pomocí NAA spolehlivě změřit pouze sodík a vápník. Z *tab. 6* je patrná shoda jejich průměrných hodnot ve všech skupinách.

Vztahy mezi oběma prvky a jejich obsahy jsou dokumentovány grafy na *obr. 12–14*. První z nich uvádí přehled vzorků z několika již dříve analyzovaných latěnských souborů z Čech (*Frána – Maštalka – Venclová 1987; Frána – Maštalka 1990a; 1994*), dosud nepublikované analýzy latěnských skel z Nitry a Starého Hradiska a nové analýzy předmětů z Němčic a z Nizozemska v celkovém počtu 124 analyzovaných vzorků (lokality mapovány na *obr. 4*). Tyto analýzy byly prováděny v průběhu posledního čtvrtstoletí. Pro porovnání jsou zvlášť uvedeny závislosti Na-Ca pro nyní uskutečněné analýzy z Němčic s odlišením podle lokalit a podle typu předmětů. Jednotlivé vzorky jsou v grafu vztahu Na-Ca (*obr. 12*) rozloženy v oblaku kolem společného středu prakticky nezávisle v určité lokalitě. Patrná je pouze tendence zvyšování množství vápníku při klesajícím podílu sodíku, způsobená zřejmě drobnými odchylkami od přesné receptury. S ohledem na tyto dvě složky nelze nalézt zásadní časové a místní rozdíly v receptuře použití základních surovin.

Různě velké odlišnosti lze vystopovat u zřejmě záměrně přidávaných prvků, ovlivňujících barvu a transparentnost skloviny, a také u prvků, které by mohly naznačovat znečištění použitých surovin, totiž písku a vápence.

Pro výrobní technologický recept představuje zdánlivě bezvýznamnou složku hliník. Ten se mohl dostávat do skloviny částečným natavením keramické hmoty tyglíku, nebo se mohl vyskytnout v podobě příměsi zrníček silikátových horninových minerálů v písku. Opět jsme proto použili dvojrozměrné znázornění souvislosti Al s jinými prvky. Na *obr. 15–17* jsou znázorněny vztahy hliníku a železa (které představuje další potenciální součást znečištění v písku). Nad sebou jsou znázorněny tři projekce závislosti Al-Fe pro předpokládané materiálové skupiny, pro typy předmětů a pro barvy skla. Na *obr. 15* jsou naznačeny oblasti, ve kterých se nacházejí vzorky jednotlivých skupin. Těžiště skupiny A leží přibližně v polovině rozpětí obsahu Fe hlavní masy předmětů a v oblasti nízkého obsahu Al. V oblasti skupiny A se nachází i ingot fialového skla z Nizozemska. Většina vzorků však leží v blízkosti svislé osy oblasti B-C-D-F-Z. Směrem k značně vyšším obsahům hliníku vybočuje skupina E. *Obr. 16* ukazuje, že skupina A je převážně tvořena náramky, ve střední části grafu jsou zastoupeny všechny typy předmětů (pro přehlednost byly jako stejný typ zařazeny prsteny a rozdělovače, stejně tak společně slitky a surové sklo, sloučena byla vlákna a polotovary drobných korálků). Zajímavé závěry naznačuje projekce do roviny barevnosti skla (*obr. 17*). Většina modrých skel leží přibližně nad úrovní 0,5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jen ojediněle pod ní. Naproti

tomu světle zbarvená skla se rozkládají pod touto úrovní s těžištěm u 0,3 % (bezbarvé, nafialovělé, medově hnědé, světle zelené sklo). Podporuje to tezi, že do modrého skla bylo záměrně přidáváno kromě obvykle uváděného kobaltu také železo, a to i v mnohem větší koncentraci než samotný kobalt. Tento závěr podporuje graf závislosti koncentrace železa na hliníku (*obr. 21*), získaný z celkem 124 dosud v ČR analyzovaných laténských skel.

Pro další podporu myšlenky kontaminace skloviny horninovými minerály byla mapována závislost obsahů baria a stroncia jako významných minoritních součástí silikátových hornin. Graf na *obr. 18* znázorňuje závislost součtu složky Ba+Sr v jednotlivých skupinách. Zde se jasně vyčleňují skupiny A a E a také fialová skla skupiny F, zatímco promíšeny jsou skupiny B a C. Další projekce vzorků jednotlivých skupin je patrná na *obr. 19*, znázorňujícím závislost manganu na součtu baria a stroncia, a na *obr. 20*, prezentujícím vztah manganu a hliníku. Z této konfrontace je patrné, že u obsahů manganu existují dvě kvalitativní rozhraní: těsně pod úrovní 0,1 % Mn v přepočtu na  $Mn_2O_3$ , a na úrovni přibližně 1 % Mn, kdy se tato přísada začíná projevovat jako intenzivní fialové zbarvení. Pod první úrovní leží všechny vzorky skupin A a E, stejně jako část skupin C a D. V tomto spodním pásu koncentrací se vyskytuje jen jeden vzorek zařazený dosud do skupiny B. Zajímavá je situace světle zelených skel skupiny E, která se vzhledem k hliníku nachází v oblasti značně vysoké koncentrace Al, zatímco součtem Ba+Sr se chová stejně jako světle zelená skla skupiny A.

Poněkud rozporné je srovnání analýz skel z Němčic s výsledky analýz laténských skel z území Rakouska. V tabulkách a grafech *M. Karwowského (2004a)* a *C. Jokubonise et al. (2003)* jsou uváděny vysoké obsahy stroncia zhruba od 400 do více než 1500  $\mu\text{g/g}$  a zirkonia téměř do 800  $\mu\text{g/g}$ , které nemají v našich analýzách obdobu. Důvod může spočívat v odlišném časovém zařazení (v analyzovaném souboru z Němčic se na rozdíl od rakouského souboru téměř nevyskytovala nejmladší pozdně laténská skla), v lokálních odlišnostech, nebo i v metodice. Pokud by měly zmíněné rozdíly časový původ, mohlo by to naznačovat postupné zhoršování čistoty surovin, konkrétně asi písku.

Modrá barva laténských skel byla vždy spojována s použitím kobaltu. Z analýz však vyplývá, že zbarvení nezpůsobovala jen samotná sloučenina Co. Jak vyplynulo z předchozího rozboru, modrá skla téměř vždy obsahují zvýšené množství železa oproti bezbarvým, slabě zbarveným nebo i fialovým sklům. V modrých sklech poskytují analýzy údaje o mědi, jež je vždy přítomna současně s kobaltem a jejíž obsahy jsou také většinou vyšší než u samotného kobaltu. *Obr. 22* a *23* představují výskyt Co souběžně s Cu ve sklech z Němčic na jedné straně a tutéž závislost v souboru všech námi dosud analyzovaných 124 laténských skel na straně druhé. Fitovaná lineární směrnice této závislosti je v obou případech překvapivě shodná:  $Co = 0,64 \times Cu$ , tzn. přibližně 2 díly kobaltu a 3 díly mědi. Odhadem z *obr. 17* je třeba uvažovat i přítomnost ca 4 dílů Fe.

Podstatnou technologickou složkou laténských skel jsou antimon a mangan. Mohou sloužit dvěma účelům: v malých množstvích k odstraňování zelenavého zbarvení způsobeného stopami železa, ve velkých množstvích k výrazným barevným efektům. Antimon může vytvářet ve sklovinách sytě žluté sraženiny způsobující opacitu. Trojmocný mangan ve vysokých koncentracích dodává sklu sytou fialovou barvu, jejíž vznik leží podle *obr. 20* nad úrovní 1 %, obvykle mezi 2–3 %  $Mn_2O_3$ .

Úlohy antimonu a manganu jsou znázorněny na *obr. 23* v projekci na skupiny a na *obr. 24* v projekci barev sklovin. *Obr. 24* dosvědčuje, že skupina A spadá bez výjimek do nízkého koncentračního rozpětí Mn, avšak se značným rozpětím obsahu Sb. V pásu nízkého obsa-



hu Mn jsou zastoupeny i všechny vzorky skupiny E a čtvrtina vzorků skupiny B. Ve střední části jsou až na jediný všechny vzorky skupiny C a tři čtvrtiny vzorků skupiny B. V této oblasti jsou také skla skupiny D s vysokými obsahy antimonu. V nejvyšší úrovni obsahu manganu se nacházejí všechna nizozemská fialová skla i němčický fialový náramek (viz. 66). Podle umístění na obr. 25 leží v nejnižší úrovni Mn všechna světle zelená skla a menší část modrých. Z obou zobrazení vyplývá nepatrné množství antimonu ve fialových sklech.

### Závěr

Na základě výsledků současných i dříve prováděných analýz laténských skleněných artefaktů se přikláníme k názoru, že jejich surové sklo pocházelo pravděpodobně z centrálního zdroje s velkou homogenitou používaných surovin a s velkou stálostí receptury v čase. Podle menšího podílu železa v nemodrých sklech lze usuzovat, že barvicí složku ve všech modrých sklech tvořily nejen zcela jednoznačně kobalt a měď, nýbrž také železo, dokonce v absolutně větších koncentracích než kobalt. I tato skutečnost nasvědčuje společnému zdroji nejen základních surovin, ale i receptu získávání nebo míchání minerálů pro barvení skla.

Značná podobnost složení hlavních prvků i způsobů barvení laténských skel spíše podporuje lokální výrobu surového skla v evropských dílnách, ale nevylučuje jeho použití k produkci místních specifických výrobků. Variabilita složení skla vzhledem k technologickým podmínkám v pravěku či starověku není velká a stěží se dá očekávat, že by se podařilo jednoznačně prokázat spojitost mezi konkrétními kusy surového skla a finálními sklářskými výrobky.

## Archeologické zhodnocení

Archeolog nemůže řešit případné rozdíly v měření prvků v jednotlivých typech analýz, které vycházejí z nehomogenity skla, ze způsobu odběru vzorku, a zejména z rozdílné metodiky měření. Může však zaujmout stanovisko k výsledkům analýz z archeologického hlediska a porovnat je s archeologickými poznatky a předpoklady.

V. Hulínský klasifikoval metodou SEM-EDS skla z analyzovaného souboru jako natronová (s výjimkou nádobky a žlutých opakních skel z klastru 4). Žádné nepatří k popelovým sklům (kde by byl sodík získán z popela rostlin). Vysoký obsah chlóru se vysvětluje pravděpodobným vnesením z písku na mořském pobřeží. Obojí ukazuje na původ skla nejspíše ve Středomoří, což by znamenalo, že surové sklo bylo odtud do laténské Evropy dovezeno.

Klastry podle SEM-EDS nejsou chronologicky homogenní. Jsou to skupiny technologicky (chemickým složením, hlavně co se týče hlavních a barvicích prvků) podobných skel, sdružující chronologicky odlišné typy výrobků. Výjimku představuje klastr 1, který neobsahuje nejstarší typy náramků ani fialové sklo a snad může být úžeji chronologicky vymezen do LT C1b–C2 (jako skup. C podle analýzy NAA, srov. výsledky NAA). Znamená to, že chemicky stejný typ skla, příp. v různých barvách, byl používán ke zpracování na finální artefakty v průběhu celé doby laténské v různých lokalitách/dílnách. Předvádí to zejm. klastr 2, kde jsou přítomny náramky LT C1a, ale také fialové náramky LT D1 z Nizozemska; naopak různé typy předmětů (z různých klastrů) byly používány souběžně v těchto chronologických horizontech.

Malé rozdíly ve složení skla nebyly zřejmě významné; ostatně interval teplot pro tvarování skla byl ve všech třech klastrech sdružujících průsvitná skla podobný. Významné je, že výrobní relikty se vyskytovaly ve všech těchto klastrech, a mají tedy řádově shodné složení s finálními výrobky.

Složení zdobícího žloutkově žlutého skla barveného antimonem se nezměnilo po celou dobu od pozdní doby halštatské (kam patří žlutá matrice korálku s očky, vz. 53) až nejméně do LT C1; v LT C2 pozorujeme v některých vzorcích žlutého dekoru (fólie náramků, výzdoba korálku) obsah cínu (klastr 4 podle analýzy SEM-EDS; srov. dřívější analýzy Frána – Maštálka 1984, vz. 5; 1994, 590). Žádný specifický způsob barvení citrónově žlutých skel (dekoru či matrice rozdělovačů, vz. 24 a 27) nebyl zjištěn (podle NAA obsahoval vzorek 27 antimon a podle RFA olovo, tj. stejné barvicí prvky jako žloutkově žluté sklo).

Podle analýzy provedené metodou NAA lze konstatovat, že výsledné skupiny vytvořené na základě všech zjištěných prvků odrážejí v některých případech chronologické postavení výrobků. Skupina A obsahuje nejstarší kobaltově modré náramky typu 14 a 6b, datované do LT C1a; snad sem patří také korál a světle zelené náramky typů 5a a 6a (z podskupiny Ab), zřejmě rovněž vyráběné v LT C1. Tuto skupinu chemicky charakterizuje nízký obsah Co, Cu, Al, Mn, Sr, Ba, Ti, K. Odpovídá zhruba klastrům 2 a 3 podle SEM-EDS. Pozoruhodná je absence výrobních relikvů v této skupině. Skupiny B a C se vyznačují zvýšeným obsahem manganu a obsahují typy výrobků o větším chronologickém rozptylu, tj. se začátkem někdy v průběhu LT C1 a s trváním do LT C2 (patří sem většina korálků, prsten, prstencový korál, rozdělovač, náramky typu 3a, 11a, 13, 14, 15, 16). Tyto skupiny zahrnují i výrobní relikty. To by bylo lákavé interpretovat v tom smyslu, že ke sklozpracující výrobě v Němčicích došlo až v průběhu stupně LT C1, nikoli nutně hned na jeho začátku (v LT C1a). Světle zelené výrobky byly v Němčicích zhotovovány nejen v nejstarším výrobním období (náramky skupiny A), ale snad i později (náramek typu 3a a polotovary korálků ze skupiny E).

Modrý ingot z vraku lodi ztroskotané u Sanguinaires (vz. 72) se výrazně neliší od němčických modrých skel, a to ani stopovými prvky, a podle výsledků NAA se řadí někam mezi skupiny A a BC. Souhlasí to s datováním vraku do 3. stol., což odpovídá časovému úseku LT (B2-)C1. Fialová skla z Nizozemska i Němčic (vz. 66 až 71) se v zásadě neliší od modrých; rozdíl spočívá hlavně v technologii barvení. Vyšší obsah Mn a nižší obsah Sb je přiřazuje k řádově mladším sklům. Nádobka se od laténských skel výrazně liší.

Výsledky analýz, jejich vzájemné porovnání a konfrontace s archeologickými daty vedou k podpoře či odmítnutí archeologických tezí, které jsme uvedli výše; některé otázky ovšem zodpovězeny být nemohly.

**Teze 1: Skla z Němčic patří mezi laténské sklo.** Přináležitost skel z Němčic k tomuto typu skla se potvrdila. Shodují se průměry i limity sklotvorných prvků, barvicí i odbarvující komponenty či kalidla. Platí to o finálních výrobcích, tj. o náramcích, prstencových korálech, prstenech, rozdělovačích a až na výjimky také o korálech, ale také o výrobní komponentě. Dle očekávání k tomuto sklu nepatří žlutý korál s modrobílými očky a nádobka. Korál (vz. 53) byl zhotoven ze skla s vysokým obsahem olova a antimonu a tímto složením, a ostatně i typologicky, se shoduje se žlutými korály typickými pro pozdní dobu halštatskou až starší dobu laténskou. Nádobka (vz. 36) z kobaltově modrého průsvitného skla nezjištěné výrobní techniky, bez analogií v laténském období, se podle složení jednoznačně liší od laténského skla a svým sodno-draselným sklem se řadí k mladším sklářským výrobkům, pravděpodobně novověkým.

**Teze 2: Různé typy finálních výrobků bez ohledu na barvu – korálky, kruhový šperk a rozdělovače – patří k produktům němčické dílny.** Surové sklo, skleněná vlákna, polotovary a zmetky korálů mají v zásadě shodné složení s většinou finálních výrobků. Místní výroba je doložena (chemicky i konkrétními polotovary a zmetky) v případech monochromních modrých a světle zelených korálků typu 117, 119, 122, 155. Shodné složení s výrobními relikty mají náramky bez ohledu na barvu, určitá pochybnost by snad mohla vzniknout u dvou z typologicky nejstarších typů náramků v rámci LT C1a, totiž u bradavkovitých náramků typu 14, příp. u náramků typu 6b se třemi žebry, které se zařadily do skupiny A podle NAA, neobsahující výrobní relikty. Jde sice chemicky jistě o sklo laténské, jak to ukazují analýzy SEM-EDS, ale právě detaily ve skladbě stopových prvků mohou indikovat původ v jiné tavbě (a jiné dílně?). Světle zelené náramky rovněž typologicky starých typů 5a a 6a (resp. starší varianta v rámci typu 6a) vykazují vizuálně velkou podobnost se sklem stejně zbarvených polotovarů korálků, chemicky se nijak neliší a jejich místní výrobě nic neprotiřečí. Z těchto zjištění by vyplývalo, že některé z nejstarších náramků nemusejí pocházet z němčické dílny. Nevíme ovšem, zda příčina byla typologická (nebyly tu vyráběny některé typy náramků), nebo chronologická (sklářská výroba tu má počátek až poté, co již některé typy – typ 14? – nebyly vyráběny). Složením se zásadně neliší ani fialové sklo, v Němčicích zastoupené velmi slabě zřejmě z chronologických důvodů: fialové výrobky patří k nejmladším a jsou kladeny nejdříve do LT D1, kdy už jsou aktivity v Němčicích prokázány jen zcela okrajově a nepředpokládá se, že by tu ještě fungovala sklářská výroba. Podobné složení mají i fialová skla z Nizozemska (datovaná do LT D). To znamená, že skla z různých dílen mohou mít shodné složení, což ukazuje na shodný původ surového – dovezeného – skla. Zároveň to oslabuje tezi, že by všechny finální výrobky z němčické kolekce musely být zhotoveny v této dílně. Validovat chemické výsledky pomocí výrobních relikty je v případě náramků, prstenů, prstencových korálů, rozdělovačů a polychromních korálků nemožné, protože formálně identifikovatelné polotovary či zmetky k těmto druhům předmětů nemáme k dispozici, resp. nedovedeme je identifikovat. Protože je dosud neznáme z žádného archeologického nálezu, je velmi pravděpodobné, že příslušné relikty, většinou nejspíše poměrně hmotné, byly recyklovány.

**Teze 3: Polychromní korálky mají různý původ.** Jak jsme již uvedli, z polychromních korálů má pozdně halštatský žlutý korál s vrstvenými modrobílými očky (vz. 53), produkt dílen 6.–5. stol. př. Kr., jiné složení než laténská skla, a v Němčicích zřejmě zhotoven nebyl. Je však nutné si povšimnout, že vizuálně shodné žloutkově žluté opakní sklo dekoru (fólie) náramku typu 7a (vz. 6) a prstenu typu 26/2 (vz. 4), tedy výrobků typologicky patřících nejdříve LT C1b až LT C2, a také žluté zdobící sklo korálů s vlnicí (vz. 26) a s hřebenováním (vz. 22), méně chronologicky výrazných, je chemicky podobné. Totéž bylo již pozorováno dříve u žlutého skla korálků s očky s vysokým obsahem antimonu (*Frána – Maštalka – Venclová 1987, 74–77, tab. 1; fólie náramku typu 7a z Lovosic: Frána – Maštalka 1990a, 658–660, vz. 71*). Žluté opakní sklo se zřejmě v nezměněném složení vyrábělo a vyváželo po delší dobu, jako zdobící sklo se tak mohlo dostat i do Němčic. Žluté sklo s pozměněnou barvicí recepturou, která používala cín, známe až od 2. stol. př. Kr. nejen z dekoru skleněných předmětů, ale také jako surové sklo z nálezu v Hengistbury Head v Británii (*Henderson 1987a, 183–185; srov. Frána – Maštalka – Venclová 1987, 75; Frána – Maštalka 1994, 592*).

Korál příbuzný maskovitým (vz. 60) typu 2 podle Karwowského se chemickým složením řadí obecně k laténskému sklu, podle NAA byl však začleněn do (nejstarší?) skupiny A,

u níž jsme uvažovali o eventuálně jiném původu než v němčické dílně. V analýzách latěnských skel z Polska se maskovitý korál uvedeného typu rovněž řadil svým složením k nejstarším náramkům (*Braziewicz – Karwowski – Jaskóta 1996, 55*). Nicméně rozšíření těchto korálů na středním Dunaji, na záp. Slovensku a v Polsku (*Karwowski 1997, 54–56; 2005, 165–169, fig. 5*) i jejich časový výskyt v LT C1-C2, tj. shodně s předpokládaným trváním sklářské dílny v Němčicích, by zdejší původ nevylučovaly. Ostatní modré korálky, ať se žlutou vlnicí či hřebenováním (viz výše), nebo s bílou vlnicí (vz. 43), se ze souboru němčických skel nevymykají, ale jinou indicii o lokálním původu postrádáme.

**Teze 4: Typologicky starší i mladší předměty v rámci LT C1-C2 byly vyrobeny na místě, pocházejí ale z různých taveb.** Finální produkty v rámci LT C1-C2 nemají řádově odlišné složení, s výjimkou předmětů vyčleněných NAA do skupiny A, lišící se obsahy některých stopových prvků. Jde o náramky typu 14 a 6b, které patří k vůbec nejstarším ze samého počátku LT C1, náramek typu 11d a korál příbuzný maskovitým. Rozdíly mezi staršími a mladšími předměty, jak je prezentují klastry podle SEM-EDS, mohou indikovat sklo víceméně totožné receptury, ale pocházející z různých taveb (skla mají různou viskozitu). Platí to i pro výrobní relikty. Znamená to tedy, že výroba skleněných předmětů probíhala v Němčicích jistě v LT C1 a LT C2. Podle analýz (resp. podle velmi podobného složení skla) nelze vyloučit ani zdejší výrobu fialových artefaktů v LT D, nepodporují ji však žádné výrobní relikty v této barvě. Soudě podle typologie výrobků by mohla zdejší sklárna začít pracovat již v LT B2, kam se řadí počátky běžnějšího nošení monochromních, zejména modrých oblých korálků.

**Teze 5: Srovnávací vzorky z jiných částí Evropy pocházejí z jiných zpracovatelských dílen.** Tuto tezi nemohou dosavadní chemické analýzy podpořit, protože všechna latěnská skla mají velmi podobné složení, odhlédneme-li od barvicích komponent. Jak ukazuje analyzovaný modrý ingot ze Sanguinaires (vz. 72) ze 3. stol. př. Kr., což odpovídá LT B2-C1, a fialové surové sklo z nizozemské lokality Odijk (vz. 67) z LT D, jejich složení se v zásadě neliší od výrobních reliktnů a výrobků z Němčic. Je to vysvětlitelné jednotnou a po dlouhou dobu neměnnou recepturou, používanou v jedné dílně nebo dílenském okruhu při výrobě skla ze surovin. Ingoty takového skla byly pak dováženy do latěnské Evropy po dobu asi dvou století.

Shrneme-li získané poznatky, můžeme konstatovat, že archeologická i chemická data jednoznačně kvalifikují Němčice jako dílnu zpracovávající latěnské („keltské“) sklo. Byly zde s jistotou zhotovovány monochromní korálky několika typů z kobaltově modrého a světle zeleného průsvitného skla. Také další finální produkty z Němčic mají v zásadě shodné složení s výrobními relikty, chemicky patří k témuž typu latěnského sodno-vápenatého skla tzv. antické receptury. Typologicky a chronologicky odpovídají období latěnských výrobních aktivit v lokalitě, jak je kromě skel datují také produkty místního mincování (LT C1-C2) a bronzové předměty (LT B2-C2; *Čížmář – Kolníková 2006*). Protože se však latěnské sklo vyznačuje značnou homogenitou chemického složení v čase i prostoru, nelze dosud, pokud nemáme k dispozici příslušné výrobní relikty, s jistotou odlišit místní výrobky od výrobků jiných zpracovatelských sklářských dílen. Kvantita, formální, chronologická a distribuční charakteristika těch předmětů z Němčic, k nimž výrobní polotovary či zmetky chybějí, tj. zejména náramků, prstenů, rozdělovačů atd., nicméně indikuje vznik většiny z nich v němčické dílně nebo v současné dílně v téže části Evropy. Skladba kolekce skla z Němčic koresponduje s nálezy LT C1-C2 z přilehlé části Rakouska a z jihozáp. Slovenska (*Karwowski*

2004a; 2004b; Holzer – Karwowski 2007; Březinová 2004). Otázkou je, zda sklozpracující dílna začala v Němčicích pracovat až v průběhu LT C1 (C1b?), jak by ukazovaly skleněné náramky a rozdělovače náhrdelníků, nebo již v LT B2, odkdy se v evropských kontextech hojněji vyskytují drobné monochromní korálky. Tyto korálky, které byly s jistotou v Němčicích vyráběny, nejsou chronologicky dostatečně diagnostické.

Nezměněná základní receptura po dobu několika set let podporuje představu o původu surového skla v jedné dílně nebo dílenském okruhu kdesi ve Středomoří, odkud bylo do Evropy importováno. Otázku barvení skel jinde než v primární dílně nebylo dosud možné zodpovědět.

Jaký je tedy přínos použitých chemických analýz a co od nich může archeolog očekávat? Analýza SEM-EDS je schopna určit základní chemický typ skla. Protože sklo laténského kruhového šperku, korálků atd. bylo vyrobeno podle tzv. antické receptury sodno-vápenatého skla, používané snad již od Ha D (Braun 1983, 157) nejméně do závěru doby římské, nemohou tyto analýzy přinést data k rozlišení jednotlivých dílen či časových úseků v rámci celého tohoto dlouhého období. Mají význam především z hlediska technologického. V tomto ohledu je zajímavé, že v rámci analyzovaného souboru se technologické detaily (viskozita skla) mírně měnily, ale napříč chronologickými a formálními skupinami, tj. bez ohledu na datování a typy skleněných artefaktů. To ukazuje na dodržování technologického postupu při výrobě surového skla, který mírně kolísal spíše při jednotlivých tavbách než v jednotlivých dílnách. Tento typ analýzy je tedy vhodný pro odlišení skel technologicky (chemicky) zásadně rozdílných, jako je sklo sodno-vápenaté, sodno-draselné, draselno-olovnaté, sodno-olovnaté atd. (srov. Frána – Maštalka 1990b; Ščapova 1990; Venclová 1990b; Černá – Hulínský – Gedeon 2001) nebo typy tzv. *mixed-alkali-glass* (Henderson 1988a; 1988b). Pro pravěká skla to znamená možnost rozlišit skupiny výrobků zpravidla charakteristických pro jednotlivá období: starší dobu bronzovou, mladší až pozdní dobu bronzovou, dobu halštatskou, celý úsek pozdní doby halštatské až doby římské. Teprve někdy v průběhu doby římské a stěhování národů je možné očekávat existenci a rozpoznání větší variability chemismu skel, která pak charakterizuje sklářství raného středověku.

Analýza NAA přináší poznatky jiného typu. Nedokáže stanovit některé z hlavních sklo-tvorných prvků, ale měří prvky stopové, na jejichž základě lze uvažovat o příměsích v použitých surovinách a o způsobu barvení skla. V němčickém souboru se tak např. pomocí železa a hliníku (které mohou být součástí silikátových hornin, pokud nebyly přidávány záměrně) a také baria a stroncia zřetelně vymezuje skupina A. Obsahy a poměry barvicích prvků mají význam chronologický, což je pro laténské sklo již dlouho známo (postupné zvyšování obsahu manganu, obsah cínu v mladších žlutých sklech atd.). V rámci základního typu skla tak málo proměnlivého složení, jakým se vyznačuje např. sklo laténské, tak NAA může zjistit vnitřní rozdílnosti, projevující se v chronologicky, někdy i typologicky definovaných skupinách skel. Zda takové rozdíly odrážejí vznik předmětů v různých sklozpracujících dílnách, nebo proměnlivé složení surového skla dováženého, třeba i jen do jedné dílny, je ovšem obtížné rozpoznat.

*Náš dík patří M. Čižnářovi za možnost studia skel z Němčic a odebrání vzorků. R. Gebhardovi a I. Schuurin-  
g děkujeme za poskytnutí vzorků k analýze. Za grafickou úpravu tabulek vděčíme E. Čepelákové.  
Práce vznikla v rámci projektů GA ČR reg. č. 404/07/0786 a GA AV reg. č. IAA800020903.*

## Literatura

- Angelini, I. – Artioli, G. – Bellintani, P. – Diella, V. – Gemmi, M. – Polla, A. – Rossi, A. 2004: Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy. *Journal of Archaeological Science* 31, 1175–1184.
- Ankner, D. 1965: Chemische und physikalische Untersuchungen an vor- und frühgeschichtlichen Gläsern I. In: *Technische Beiträge zur Archäologie II*, Mainz: Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, 74–101.
- Aspinall, A. – Warren, S. E. – Crummett, J. G. – Newton, R. G. 1972: Neutron activation analysis of faience beads. *Archaeometry* 14, 27–40.
- Bezborodov, M. A. 1969: *Chimija i tehnologija drevnich stekol*. Minsk: Nauka i tehnika.
- Bimson, M. – Freestone, I. C. eds. 1987: *Early vitreous materials*. British Museum Occasional Paper No. 56. London: British Museum.
- Brand, C. 1995: Zur eisenzeitlichen Besiedlung des Dürrnberges bei Hallein. *Internationale Archäologie* 19. Espelkamp: Verlag Marie Leidorf.
- Braun, Ch. 1983: Analysen von Gläser aus der Hallstattzeit mit einem Exkurs über römische Fenstergläser. In: O.-H. Frey Hrsg., *Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit I*. Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte 5, Mainz am Rhein: Philipp von Zabern, 129–178.
- Braziewicz, J. – Karwowski, M. – Jaskóła, M. 1996: Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej do określania stężenia pierwiastków w szkle zabytków celtyckich z Polski. *Archeologia Polski* 41, 39–63.
- Brill, R. H. 1999: Chemical analyses of early glasses 1, 2. Corning: The Corning Museum of Glass.
- van den Broeke, P. 2005: Blacksmiths and potters, material culture and technology. In: L. P. Louwe Kooijmans et al. eds., *The prehistory of the Netherlands II*, Amsterdam: University Press, 603–625.
- Broul, J. 1977: *Keltské sklo a jeho výrobní technologie*. Interní tisk. Teplice: Sklo-Union.
- Brun, N. – Pernot, M. 1992: The opaque red glass of Celtic enamels from continental Europe. *Archaeometry* 34, 235–252.
- Břeň, J. 1966: *Třísov*. Keltské oppidum. Praha: Národní muzeum v Praze.
- Březinová, G. 2004: Keltské sklo v severnej časti Karpatskej kotliny. Územie Slovenska. In: *Okres lateńskí i rzymski v Karpatach Polskich*, Krosno, 137–151.
- 2007: Glass rings decoration of the La Tène period from Slovakia. *Archeologia Polona* 45, 35–40.
- Burkhardt, A. 2006: Analytischer Bericht. In: *Wagner 2006*, 323–336.
- Caley, E. R. 1962: Analyses of ancient glasses 1790–1957. Corning: The Corning Museum of Glass.
- Černá, E. – Hulínský, V. – Gedeon, O. 2001: Výpověď mikroanalýz vzorků skel z raného středověku. *Archeologické rozhledy* 53, 59–89.
- Čižmář, M. – Kolníková, E. 2006: Němčice – obchodní a industriální centrum doby laténské na Moravě. *Archeologické rozhledy* 58, 261–283.
- Dannheimer, H. – Gebhard, R. 1993: *Das keltische Jahrtausend*. Mainz am Rhein: Philipp von Zabern.
- Dekówna, M. 1980: *Szkło w Europie wczesnośredniowiecznej*. Wrocław etc.: Ossolineum.
- Drda, P. – Rybová, A. 1997: Keltská oppida v centru Boiohaema. *Památky archeologické* 88, 65–123.
- Feugère, M. 1992: Le verre préromain en Gaule méridionale : acquis récents et questions ouvertes. *Revue Archéologique de Narbonnaise* 25, 151–176.
- Foy, D. – Vichy, M. – Picon, M. 2000: Lingots de verre en Méditerranée occidentale (III<sup>e</sup> siècle av. J.-C. – VII<sup>e</sup> siècle ap. J.-C.). In: *Annales du 14<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Lochem: AIHV, 51–57.
- Frána, J. 2005: Chemie a technologie laténského skla. In: *Historie sklářské výroby v českých zemích I*, Praha: Academia, 43–51.
- Frána, J. – Maštálka, A. 1976: Experience with using activation constants in INAA. *Radiochemical and Radioanalytical Letters* 24, 151–156.
- 1984: Neutron activation analysis of some glasses from Závist. *Památky archeologické* 75, 458–462.
- 1990a: Neutronová aktivační analýza laténských skel z Lovosic. *Archeologické rozhledy* 42, 657–660.
- 1990b: The neutron activation analysis. In: T. Malinowski ed., *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian culture from Poland*. *Archeologia Interregionalis* 12, Słupsk: Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 37–85.
- 1994: Analýzy laténských skel z jižních Čech a z oppida Stradonice. *Archeologické rozhledy* 46, 584–593.

- Frána, J. – Maštálka, A. – Venclová, N. 1987: Neutron activation analysis of some ancient glasses from Bohemia. *Archaeometry* 29, 69–89.
- Gebhard, R. 1989: Der Glasschmuck aus dem Oppidum von Manching. Stuttgart: Steiner Verlag.
- Girdwoyń, A. 1986: Celtic glass bracelets from excavations in Poland. A technological study. *Archaeologia Polona* 25/26, 199–208.
- Haevernick, Th. E. 1960: Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittel- und Spätlatènezeit auf dem europäischen Festland. Bonn: Habelt.
- Hahn-Weinheimer, P. 1960: Die spektrochemische Untersuchung von Glasarmringen und Ringperlen der Mittel- und Spätlatènezeit. In: *Haevernick 1960*, 266–278.
- Harding, A. 1984: The Mycenaean and Europe. London – Orlando: Academic Press.
- Harding, A. – Warren, S. E. 1973: Early Bronze Age faience beads from Central Europe. *Antiquity* 47, 64–67.
- Henderson, J. 1985: The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology* 4, 267–291.
- 1987a: Glass. Glassworking. In: B. Cunliffe, Hengistbury Head, Dorset. Vol. I. The prehistoric and Roman settlement, 3500 BC – AD 500. OUCA Monograph 13, Oxford: Oxford University, 160–163, 180–186.
- 1987b: Chemical and archaeological analysis of some British and European prehistoric glasses. In: *Annales du 10<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Amsterdam: A.I.H.V., 13–22.
- 1987c: The archaeology and technology of glass from Meare Village East. In: M. Coles, Meare Village East. Somerset Levels Papers 13, Somerset: University of Cambridge, 170–182.
- 1988a: Glass production and Bronze Age Europe. *Antiquity* 62, 435–451.
- 1988b: Electron probe microanalysis of mixed-alkali glasses. *Archaeometry* 30, 77–91.
- 1991: Industrial specialization in late Iron Age Britain and Europe. *The Archaeological Journal* 148, 104–148.
- 2000: The science and archaeology of materials. London – New York: Routledge.
- Henderson, J. – Warren, S. E. 1981: X-ray fluorescence analyses of Iron Age glass: beads from Meare and Glastonbury Lake Villages. *Archaeometry* 23, 83–94.
- Hladil, J. – Gerstl, M. – Strnad, L. – Frána, J. – Langrová, A. – Spisiak, J. 2006: Stratigraphic variation of complex impurities in platform limestones and possible significance of atmospheric dust: a study with emphasis on gamma-ray spectrometry and magnetic susceptibility outcrop logging (Eifelian-Frasnian, Moravia, Czech Republic). *International Journal of Earth Sciences* 95, 703–723.
- Hladil, J. – Koptíková, L. – Galle, A. – Sedláček, V. – Prunel, P. – Schnabl, P. – Langrová, A. – Bábek, O. – Frána, J. – Hladíková, J. – Otava, J. – Geršl, M. 2009: Early Middle Frasnian platform reef strata in the Moravian Karst interpreted as recording the atmospheric dust changes: the key to understanding perturbations in the punctata conodont zone. *Bulletin of Geosciences* 84, 75–106.
- Holzer, V. – Karwowski, M. 2007: Glasfunde der Grabungen 2001 bis 2007 aus der keltischen Zentralsiedlung in Roseldorf, Niederösterreich. *Fundberichte aus Österreich* 46, 153–172.
- Hulínský, V. – Černá, E. 2007: Současný stav a perspektivy archeometrického výzkumu skel raného středověku. In: *Historické sklo 4*. Sborník pro dějiny skla, Čelákovice: Městské muzeum, 145–151.
- Jokubonis, C. – Wobrauschek, P. – Zamini, S. – Karwowski, M. – Trnka, G. – Stadler, P. 2003: Results of quantitative analysis of Celtic glass artefacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta – Part B* 58, 627–633.
- Jurišić, M. 2000: Ancient shipwrecks of the Adriatic. Maritime transport during the first and second centuries AD. BAR International Series 828. Oxford: Archaeopress.
- Kaczmarczyk, A. – Hedges, R. E. M. 1983: Ancient Egyptian faience. Warminster: Aris and Phillips.
- Karwowski, M. 1997: Keltische Glasfunde im Polnischen Gebiet. *Przegląd Archeologiczny* 45, 33–71.
- 2004a: Latènezeitlicher Glasringschmuck aus Ostösterreich. *Mitteilungen der Prähistorischen Kommission* Bd. 55. Wien: Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.
- 2004b: Latènezeitliche Glasschieber aus Niederösterreich. *Acta Archaeologica Carpathica* 39, 123–133.
- 2005: The earliest types of Eastern-Celtic glass ornaments. In: H. Dobrzańska – V. Megaw – P. Poleska eds., *Celts on the margin*, Kraków: Institute of Archaeology and Ethnology of the Polish Academy of Sciences, 163–171.
- Michálek, J. – Venclová, N. 1994: Laténské sklo ze Strakonicka. *Archeologické rozhledy* 46, 558–583.
- Ofer, M. – Uenze, H. P. 2003: Zur Glasproduktion in der jüngerlatènezeitlichen Grosssiedlung von Steinebach (Steinebach-Süd), Gemeinde Wörthsee, Lkr. Starnberg. *Bayerische Vorgeschichtsblätter* 68, 65–78.
- Olczak, J. 2005: W sprawie wytwórczości szklarskiej w certyckim oppidum w Starym Hradisku na Morawach. *Folia Praehistorica Posnaniensia* 13/14, 215–229.

- Parker, A. J. 1992: Ancient shipwrecks of the Mediterranean and the Roman provinces. BAR International Series 580. Oxford: Archaeopress.
- Radić, I. – Jurišić, M. 1993: Das antike Schiffswrack von Mljet, Kroatien. *Germania* 71, 113–138.
- Raftery, B. – Henderson, J. 1987: Some glass beads of the later Bronze Age in Ireland. In: *Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit II. Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte* 9, Marburg: Hitzeroth Verlag, 39–48.
- Rissanen, H. 1999: Die Glasfunde aus der spätlatènezeitlichen Siedlung Basel-Gasfabrik. *Jahrbuch der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte* 82, 149–161.
- Robinson, Ch. 2003: Size does not matter – the nature of Celtic bead-making sites. In: I. C. Glover – H. Hughes Brock – J. Henderson eds., *Ornaments from the past – bead studies after Beck*, London: Bead Study Trust, 79–91.
- Řanda, Z. – Vobecký, M. – Kuncíř, J. – Benada, J. 1978: Multielement standards in routine reactor neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 46, 95–107.
- Řanda, Z. – Frána, J. – Mizera, J. – Kučera, J. – Novák, J. K. – Ulrych, J. – Belov, A. G. – Maslov, O. D. 2008: Instrumental Neutron and Photon Activation Analysis in the Geochemical Study of Phonolitic and Trachytic Rocks. *Geostandards and Geoanalytical Research* 31, No.3, 275–283.
- Salač, V. 2005: Vom Oppidum zum Einzelgehöft und zurück – zur Geschichte und dem heutigen Stand der Latèneforschung in Böhmen und Mitteleuropa. *Alt-Thüringen* 38, 279–300.
- Sayre, E. V. – Smith, R. W. 1961: Compositional categories of ancient glass. *Science* 133, 1824–1826.
- Schuuring, I. 2007: Glas. In: M. Schurmans – E. Verhelst et al., *Oudheden uit Odiijk. Bewoningssporen uit de Late IJzertijd, Romeinse tijd en Merovingische tijd aan de Singel West/Schoudermantel*, Amsterdam: ACVU, 125–131.
- Sievers, S. 1999: Manching – Aufstieg und Niedergang einer Keltenstadt. *Bericht der Römisch-Germanischen Kommission* 80, 5–24.
- Skutíl, J. 1939: Skleněné náramky ze Starého Hradiska. *Ročenka musea v Prostějově* 16, 110–119.
- Stawiarska, T. 1984: Szkła z okresu wpływów rzymskich z północnej Polski. *Studium technologiczne. Wrocław etc.: Ossolineum*.
- Stern, E. M. 1999: Ancient glass in Athenian temple treasures. *Journal of Glass Studies* 41, 19–50.
- Stork, I. 2007: Die spätkeltische Siedlung von Breisach-Hochstetten. Stuttgart: Konrad Theiss Verlag.
- Ščapova, Ju. L. 1983: Očerki istorii drevnego steklodeliija. Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo Universiteta.
- 1990: Comments on chemical technology. In: T. Malinowski ed., *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*, Słupsk: Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 87–106.
- Uenze, H. P. 2000: Die jüngerlatènezeitliche Siedlung von Eggfling. *Bayerische Vorgeschichtsblätter* 65, 1–38.
- 2005: Neue Funde von Eggfling (Eggfling II). *Bayerische Vorgeschichtsblätter* 70, 57–94.
- Venclová, N. 1980: Nástin chronologie laténských skleněných náramků v Čechách. *Památky archeologické* 71, 61–92.
- 1984: On the problem of Celtic glass vessels. *Památky archeologické* 75, 445–457.
- 1990a: Prehistoric glass in Bohemia. Praha: Institute of Archaeology.
- 1990b: Glass of the Late Bronze to Early La Tène periods in Central Europe: archaeological and chemical evidence. In: T. Malinowski ed., *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*, Słupsk: Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 107–141.
- 1994: Skleněné korály z pohřebiště v Manětíně-Hrádku. In: E. Soudská, *Die Anfänge der keltischen Zivilisation in Böhmen*, Praha: Krystal OP, 89–125.
- 2001: Výroba a sídla v době laténské. Projekt Loděnice. Praha: Archeologický ústav AV ČR.
- 2009: Habitat, économie et environnement en Bohême et Moravie, LT B-C (IV<sup>e</sup>-II<sup>e</sup> s. avant notre ère). In: I. Bertrand – A. Duval – J. Gomez de Soto – P. Maguer, eds., *Habitats et paysages ruraux en Gaule et regards sur d'autres régions du monde celtique. Actes du XXXI<sup>e</sup> colloque international de l'Association Française pour l'Etude de l'Âge du Fer. Tome II*, Chauvigny, 281–297.
- Venclová, N. – Hulínský, V. – Frána, J. – Fikrle, M. 2007: Němčice nad Hanou – nová sklářská dílna doby laténské. In: *Historické sklo 4. Sborník pro dějiny skla*, Čelákovice: Městské muzeum, 9–16.
- Venclová, N. – Salač, V. 1990: Laténské sklo ze sídliště v Lovosicích. *Archeologické rozhledy* 42, 640–657.
- Wagner, H. 2006: *Glasschmuck der Mittel- und Spätlatènezeit am Oberrhein. Ausgrabungen und Forschungen 1. Remshalden*: Verlag Bernhard Albert Greiner.
- Wedepohl, K. H. 2003: *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung.



- Wobrauschek, P. – Halmetschlager, G. – Zamini, S. – Jokubonis, C. – Trnka, G. – Karwowski, M. 2000: Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of Celtic glasses. In: E. Selin Lindgren ed., Special Millennium Issue on Cultural Heritage. X-Ray Spectrometry 29, 25–33.
- Wuillaume, M. 1993: Les objets de la vie quotidienne. In: Archéologie d'Entremont au Musée Granet (2<sup>ème</sup> édition), Entremont: Association Archéologie Entremont, 107–141.
- Zepezauer, M.-A. 1993: Mittel- und spätlatènezeitliche Perlen. Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit III mit Unterlagen von Th. E. Haevernick. Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte 15. Marburg: Hitzeroth Verlag.

## Němčice and glass-working in La Tène Europe

The site of Němčice in central Moravia (Czech Republic), although recorded as early as 1892, has recently become the focus of attention thanks to abundant surface finds (*Čižmář – Kolníková 2006*). A considerable quantity of bronze, iron and glass artefacts as well as coins accompanied by evidence of on-site manufacture, were found within an open industrial settlement of some 30 hectares in area. The site dates to LT B2-C2 (3<sup>rd</sup>-2<sup>nd</sup> cent. B.C.), which makes it one of the earliest settlement and production agglomerations of La Tène Europe. Further sites of this type and date have recently come to light in Central Europe (Roseldorf and Etzersdorf in Lower Austria, Nowa Cerekwia in Upper Silesia, Eggfling in Bavaria, and possibly also the earliest (unenclosed) settlements at Manching and Dürrenberg (*Sievers 1999; Uenze 2000; 2005; Karwowski 2004a; Salač 2005; Holzer – Karwowski 2007; Venclová 2009*).

This paper concerns glass-working at Němčice and its products from the archaeological and chemical and technological point of view. The glass assemblage with its over 2000 items includes not only the second largest assemblage of glass bracelets in Europe (*fig. 1*) and the largest collection of La Tène beads, but also hundreds of fragments of glass-working waste (for an interim account: *Venclová et al. 2007*). This makes Němčice the earliest recorded glass workshop in La Tène Europe, in existence already in LT C1 (bracelets) if not earlier (beads). Other presumed glass manufacturing sites have been suggested as a result of the discovery of occasional lumps of raw glass and/or relatively rich find collections. A series of glasses from Němčice and three other European sites have been submitted to chemical analyses. Their results as well as a survey of analyses of La Tène glass in Europe (usually called “Celtic” glass, although this should be only understood as a conventional term) conducted so far, and their archaeological evaluation will be discussed.

Glass assemblage from Němčice. Glass from the site can be divided into two categories of artefacts – finished products and glass-working waste. The former is represented by ring ornaments: glass bracelets, of types characteristic for LT C1-C2, marginally also LT D1 (over 500 examples), ring-beads (14), small rings/fingerrings (19), in addition, spacers (9) and some other individual artefacts. Beads (over 700) form the dominant part of the whole assemblage. Most of the beads (673) are simple small, wound monochrome ring-formed or round beads, belonging to about twenty La Tène period types following the classification by *N. Venclová (1990a)*. The glass-working component (*fig. 2*) shows the following variety of artefacts, in cobalt blue or light green colour: lumps of raw glass (36), non-homogeneous glassy material (a few examples), semi-products of round beads and minute ring-formed beads (135 and 54 examples respectively) and their rejects (over 80), threads of glass, and glass droplets. Apart from raw glass, all the other evidence of manufacturing process is unique in a La Tène context. All typologically distinguishable semi-products and rejects belong to beads; none of them can be associated unequivocally to bracelets, ring-beads or rings/fingerrings. It should be stated that no rejects of La Tène ring ornaments have ever been found up to now; the reason could be that the relatively large pieces of glass would have probably been recycled. Local manufacture of these ring ornaments can be confirmed or rejected by chemical analyses.

Chemical analyses of Bronze Age and Hallstatt period glass. In European prehistory, data gained by chemical analyses are crucial for establishing glass manufacturing or glass-working sites. Archaeo-

logically, these have been only rarely recorded (for example at the Late Bronze Age site of Frattesina in Northern Italy). Chemical analyses of glass have a long history in European archaeology; the results of the earliest analyses were recorded and assessed in the mid-twentieth century (*Sayre – Smith 1961; Caley 1962; Ankner 1965*). Since then systematic analytical work concerning the earliest glass of the Bronze Age and Hallstatt period has been carried out, with different methods and approaches, by several researchers, namely *Henderson (1985; 1988a; 1988b etc.)*, *Braun (1983)*, Frána and Maštalka (*Frána – Maštalka – Venclová 1987; Frána – Maštalka 1990b; Frána 2005*), *Ščapova (1990)*, *Angelini et al. (2004)* and others.

Chemical analyses of La Tène (4<sup>th</sup>–1<sup>st</sup> cent. B. C.) glasses. First significant series of La Tène (“Celtic”) ring ornaments analyses were carried out by *Hahn-Weinheimer (1960)* soon followed by other scientists. It was demonstrated that major components of this Na-Ca-Si type of glass do not change much in time and that the source of alkali must have been natron. Further analyses have been mainly concerned glass colourants which show a distinct evolution in La Tène glass both in time and space. The chronology of colourants has been established to considerable details (*Frána – Maštalka 1984; 1990a; 1994; Frána – Maštalka – Venclová 1987; Gebhard 1989; Karwowski 2004a*) and differences in glasses from some sites or regions traced (*Henderson 1987a; 1987b; 1987c; Robinson 2003 etc.*).

The glass from Němčice was analysed from the point of view of technology and of raw materials, as well as colourants and trace elements.

Characteristics of the analysed assemblage. 61 samples from Němčice were taken from the main categories of finished glass products (bracelets, ring beads, rings, spacers, beads, a small vessel) as well as glass waste (raw glass, glassy material, fused glass, semi-products of round and small ring-formed beads, rejects of beads, and glass threads). A further six samples were obtained from a shipwreck sunk near the Sanguinaires isles on the western coast of Corsica (provided by R. Gebhard) and from the settlement sites of Odijk and Geldermalsen in Netherlands (provided by I. Schuurung). The samples belonged typologically to different time periods ranging from Late Hallstatt to Late La Tène with the exception of the vessel which was suspected to be of much later date; all the main glass colours were represented. Samples were analysed by two methods: SEM-EDS microanalysis – 72 samples (5 samples of yellow decorative glass on some of the above mentioned Němčice artefacts were also analysed by this method) and neutron activation analysis (NAA) – 67 samples. Description of samples is given in *fig. 3*, location of sites on *fig. 4*.

### SEM-EDS microanalysis

Analyses were conducted using a Hitachi microscope S4700 equipped with EDS spectrometer Thermo NORAN D 6823. Measuring was accomplished on at least three points of the polished area of 0.5–1 mm in diameter on the sampled glass. Corning glass standard “B” was used.

Contents of major components. Apart from some yellow glasses and the vessel, all the other samples are of the soda-lime-silica natron glass type (*fig. 5*). Similar frequency curves of Na<sub>2</sub>O and CaO (*fig. 6–7*) have been stated in the glass assemblage from Manching. The basic glass composition has no correlation to individual forms of artefacts or colours of glass.

Cluster analysis. Four clusters of glasses, based on Na<sub>2</sub>O and CaO average contents, do not show great differences with exception of cluster 4 comprising yellow opaque glasses with large contents of Pb (*tab. 1–4*). Clusters 1–3 contained both final products (bracelets, beads) and glass-working waste; glass from Sanguinaires was included in cluster 1, samples from the Netherlands in clusters 2 and 3.

Glass melting. Differences between clusters 1–3 possibly reflect only slight differences in the original glass recipe. The clusters do not differ significantly neither by their melting temperature, nor by the working range (*fig. 8–10*). The viscosity curve of cluster 4 (*fig. 11*) is different and the glasses concerned could have been melted much more easily.

Colouring of glass. The identification of colorants conforms to analyses results gained earlier for La Tène glass. Blue is due to contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO and CoO, violet (purple) colour is caused by Mn<sup>2+</sup> ions, while light green and honey brown do not contain any specific colorants. Opaque yellow glasses show the contents of Sb and Pb.

Glass from the analysed assemblage shows similarities to glasses from Manching (*Gebhard 1989; Wedepohl 2003*). It was, however, impossible to compare it with the recently analysed glasses from East Austria (*Wobrauschek et al. 2000; cf. Karwowski 2004a; 2004b*), where the Si and Na contents may be doubted. Similarities in the composition of glasses from the analysed assemblage, including Sanguinaires and glasses from the Netherlands, lead to the conclusion that raw glass was made in one glass-making territory using the same source of raw materials and adhering to the same recipe, perhaps in the Eastern Mediterranean, and in the form of ingots distributed to glass-working sites. Additional colouring of imported ingots of glass does not seem likely for technological reasons although it cannot be entirely excluded theoretically.

### NAA analysis

NAA is able to detect even low concentrations of elements, but is not suitable for detecting certain elements such as Si, B, Pb, P, S or Bi. Some of the trace elements however are most useful for establishing the origin of raw materials or colouring technology. As a complementary analysis, the XRF method was used for establishing the presence of Pb. Samples were exposed to radiation in the LVR-15 reactor in the Institute of Nuclear Research at Řež. From the distribution of element concentrations it can be concluded that the whole analysed assemblage is rather homogeneous with the exception of the opaque yellow glass which corresponds to Hallstatt period glass analysed earlier (*Henderson 1985; Frána – Maštalka – Venclová 1987; Frána – Maštalka 1990b*).

Groups of glass in the assemblage. 27 elements were used for cluster analysis which resulted in seven groupings (*tab. 6–13*). Group A (Aa blue glasses, Ab light green glasses) could be distinguished by its lower contents of Al and included only bracelets and a bead related to mask-beads (*tab. 7*). Other blue glasses occurred in groups B and C, were not too different each from the other and contained final products as well as glass-working waste (*tab. 8 and 9*). A significant presence of Pb was found by XRF analysis in four samples where it possibly represents contamination from the yellow or white glass used for decoration of glass artefacts. Group D (*tab. 10*) contains mainly colourless and lemon-yellow glasses and mainly differs from groups B and C by its contents of Mn and Sb. Light green glass of group E (*tab. 11*) differs from glasses of the Ab group of the same colour by the high contents of Al and Ti. Group Z is rather heterogeneous; glass of the vessel belongs to the Na-K type of glass and it is apparently later. Blue glass from the shipwreck of Sanguinaires (*tab. 8*) does not differ from other blue samples, not even in respect to its trace elements. Group F of violet glasses from the Netherlands and one specimen from Němčice (*tab. 13*) does not differ by their basic composition from blue samples, and was coloured by Mn. Only the raw glass from Odijk shows slightly lower contents of Al.

Correlations of elements. Correlations of Na and Ca (*fig. 12–14*) in the analysed assemblage are compared to assemblages from sites analysed earlier (124 analyses altogether). No relationship to individual sites or chronological phases were observed. Correlation of Al and Fe was stated (*fig. 15–17, 21*) and coincidence of Ba+Sr and Mn (*fig. 18, 19*) and Mn with Al (*fig. 20*) studied. Correlation of Co:Cu seems to be constant in blue glasses not only at Němčice, but in the sum of 124 La Tène glasses analysed until now; presence of Fe was also stated (*fig. 17, 22, 23*). Sb and Mn contents are related to glass colours (*fig. 20, 24, 25*).

Following the NAA analyses of all the La Tène glass artefacts conducted by us so far, it can be concluded that raw glass for their manufacture originated in one glass-making area where the same raw materials and recipe were used continually; this is valid also for the colouring of glass. According to the rather low variability of composition of La Tène glasses it is hardly to be expected that individual artefacts could be related to actual lumps of raw glass.

### Archaeological comments

The above results of analyses were related to their archaeological context. Clusters resulting from the SEM-EDS analysis are groups of technologically similar glasses comprising chronologically different finished artefacts together with manufacturing waste. The groups created according to the

NAA analysis are different and in some cases do reflect chronological aspects. Group A contains the earliest types of glass bracelets of LT C1a date; at the same time, there is no glass waste in this group. Glass waste appears in groups B and C, dated by finished artefacts to LT C1-C2 which could mean that local glass working did not start earlier than during LT C1 though not at the beginning of this phase. The Sanguinaires sample, which is very close to the Němčice glasses, could be placed between groups A and B-C, that is, into LT C1, which corresponds to the dating of the shipwreck in the 3<sup>rd</sup> cent. B. C. Violet samples from the Netherlands differ from blue Němčice glasses only by colouring elements (Mn).

Archaeological assumptions could have been confirmed or rejected as follows:

1. Glass from Němčice belongs to the La Tène (“Celtic”) glass. This is true of the finished artefacts as well as for manufacturing waste. Exceptions are the opaque yellow glass of a Hallstatt period eye-bead (sample 53) and blue glass of a vessel (sample 36), probably post-La Tène in date.

2. All types of finished artefacts, that is beads, ring ornaments (bracelets, ring beads, rings) and spacers belong to products of the Němčice glassworkshop. Similar composition in general has been found for glass waste and most of the finished artefacts. According to NAA results, glass of the earliest types of bracelets slightly differs from glass-working debris on the site and may have been made elsewhere. On the other hand, glasses from different glass-working sites apparently may have had similar composition. It should be also remembered that glass-working waste from Němčice belongs to beads, but no waste can unequivocally be ascribed to ring ornaments; waste from their manufacture however is unknown from La Tène contexts in general.

3. Polychrome beads have diverse origins. This is true for example of the yellow eye-bead (sample 53). The bead related to mask-beads (sample 60) was, following NAA analysis, placed in the possibly earliest group of artefacts which need not be of local manufacture.

4. Typologically early as well as late artefacts within LT C1-C2 (c. 250–120 B.C.) were made on site, but from different glass batches. There is no marked difference in glass composition of earlier and later types of artefacts, with the exception of the NAA group A. The slightly different viscosity of SEM-EDS cluster 2 may support this hypothesis.

5. Glasses from other sites in Europe were made in other workshops. This assumption could not have been confirmed by chemical analyses so far as all La Tène glasses are of similar composition apart from their colouring elements (as in the case of raw glass from Sanguinaires compared to that from Odijk in Netherlands of much later date). This could point to the continued importation of raw glass from one workshop or area during some 200 years. The question of additional colouring of glass on La Tène glass-working sites remains unanswered.

Following the archaeological as well as chemical evidence, Němčice can be claimed as the earliest glass-working site in La Tène Europe, starting as early as the third century B. C. or in LT C1 if not earlier. It is the only site so far known where glass-working waste, not just isolated lumps of raw glass, has been found. The collection of finished artefacts corresponds well to glass finds from Austria and south-western Slovakia. SEM-EDS and NAA analyses demonstrate the different aspects of chemistry and technology of La Tène glasses.

English by *Natalie Venclová*, revised by *J. V. S. Megaw*

NATALIE VENCLOVÁ, *Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i., Letenská 4, CZ-11801 Praha 1*  
*vinclova@arup.cas.cz*

VÁCLAV HULÍNSKÝ, *Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, CZ-16628 Praha 6*  
*vaclav.hulinsky@vscht.cz*

JAROSLAV FRÁNA, *Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., CZ-25068 Řež u Prahy; frana@ujf.cas.cz*  
 MAREK FIKRLE, *Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., CZ-25068 Řež u Prahy; fikrle@ujf.cas.cz*