

Obr. 125: Difraktogram vzorku střepevé hmoty měkčí mísy 15/R. VŠCHT Praha.

Fig. 125: XRD pattern of ceramic body of bowl sample 15/R. UCT Prague.

4.1.2.7. PÁNEV NA TŘECH NOŽKÁCH – PŘEDMĚT INV. č. 238 Z ODPADNÍ JÍMKY C

Keramický nálezkový soubor z odpadní jímky C je chronologicky nejmladším analyzovaným celkem. Keramické nádoby z tohoto nálezkového souboru je možné datovat na konec 16., případně do počátku 17. století. Oproti tomu těžišť používání dané odpadní jímky je datováno do druhé třetiny 17. až první poloviny 18. století. Z odpadní jímky C bylo získáno celkem 99 rekonstruovatelných keramických nádob či větších torz. Analyzovány byly vzorky z deseti nádob (5 pánví na třech nožkách, 2 hrnce, 2 šály, hrnek). Prezentovaná pánev na třech nožkách inv. č. 238 (*Blažková – Vepřeková 2015, 517*) je opatřena oboustrannou černohnědou glazurou. Morfologie této pánve odpovídá dříve analyzovaným pánvím na třech nožkách ze Salmovského paláce v Praze a ze sbírek Národního památkového ústavu (*Jonášová – Kloužková – Svobodová 2012*).

Na *obr. 126* je uvedena černá pánev 238/C po rekonzervačním zásahu i ve střepevém stavu. Světlá střepevá hmota byla pro analýzy odebrána z téhož vzorku po odbroušení krycí hnědočerné glazury.

Chemické složení glazury je uvedeno ve formě protokolu (*obr. 127a*), kde jsou kružnicí vyznačeny hlavní barvicí složky, a následně včetně naměřené barevnosti v souhrnné tabulce (*tab. 63*). Přepočítání chemického složení střepevé hmoty na normativní minerály shrnuje *tab. 64*.



Obr. 126: A – snímek analyzované pánve 238/C po rekonzervačním zásahu; B – střepevý materiál daného předmětu; C – analyzovaný střepe. VŠCHT Praha.

Fig. 126: A – pipkin 238/C after reconservation; B – sherd material; C – analysed sample. UCT Prague.

Chemické složení

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]										Barva
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	
Střep	64	27	0,2	2,8	0,7	1,7	2,6	0,3	0,8	0,01	73*4*18
Glazura	14	3	61	4	1,4	0,3	1	0,8	0,3	0,6	24*0*-1

Tab. 63a: Semikvantitativní chemické složení hlavních složek střepové hmoty a glazury pánve 238/C.

Tab. 63a: Semi-quantitative chemical composition of ceramic body and glaze of pipkin 238/C; main components.

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]													
	P ₂ O ₅	S	Cl	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	BaO	Sb ₂ O ₃	SnO ₂	Co ₃ O ₄
Střep	0,1	0,4	-	0,04	0,03	-	-	-	-	0,03	0,04	-	-	-
Glazura	0,8	8,7	1,3	-	0,01	0,4	0,02	0,3	0,01	-	-	0,1	1,8	0,02

Tab. 63b: Semikvantitativní chemické složení příměsí střepové hmoty a glazury pánve 238/C.

Tab. 63b: Semi-quantitative chemical composition of the ceramic body and glaze of the pipkin 238/C; admixtures.

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]											
	Fsp	Q	Mm	Ill	Chl	Kn	Ap	Ank	Ht	Rt	HI	Gy
238/C	0,97	24,44	6,04	25,43	0	37,28	0,22	1,93	0,43	2,56	0	0

Tab. 64: Zastoupení normativních minerálů vypočtené z chemického složení střepové hmoty, charakterizující vstupní surovinovou směs z pánve na třech nožkách 238/C. Pozn.: Fsp – živce; Q – křemen; Mm – montmorillonit; Ill – illit; Chl – chlorit; Kn – kaolinit; Ap – apatit; Ank – ankerit; Ht – hematit; Rt – rutil; HI – halit; Gy – sádrovec.

Tab. 64: Main normative mineral composition calculated from chemical composition of ceramic body characterising raw materials of pipkin 238/C. Note: Fsp – feldspars; Q – quartz; Mm – montmorillonite; Ill – illite; Chl – chlorite; Kn – kaolinite; Ap – apatite; Ank – ankerite; Ht – hematite; Rt – rutile; HI – halite; Gy – gypsum.

```

VSECH PRAHA
INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY
TECHNICKA 5
CZ-16628-PRAHA Fax:0042-2-3116109
\ug4\Job\JOB.410 2013-08-06
Klouzkova PH 238 GL

ARL 9400 Rh 60kV LiF200 LiF220 Ge111 T1AP
\ug4\ASC\kdata.asc 2001-05-15 ..\Chdata.asc 2010-02-01
Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc) : 20 Tl Pb Bi
X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
Eff. diam. = 25.0 mm Eff. Area = 490.6 mm2
KnownConc = 0 % Viewed Mass = 18000.00 mg
Rest = 0 % Sample Height = 5.00 mm
Dil/Sample = 0

< 2e means that the concentration is < 10 mg/kg
<2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum
-----
z wt% StdErr z wt% StdErr z wt% StdErr
-----
11+Na2O 0.766 0.044 29+CuO 0.366 0.030 52 TeO2 <
12+MgO 0.302 0.027 30+ZnO 0.0234 0.0076 53 I <
13+Al2O3 3.18 0.09 31 Ga2O3 < 55 Cs2O <
14+SiO2 14.13 0.17 32 GeO2 < 56 BaO <2e 0.023
15 P 33+As2O3 0.333 0.029 SumLa..Lu 0.007 0.096
15+P2O5 0.770 0.044 34 SeO2 0.0354 0.0094 72 HfO2 <
16 SO3 35 Br < 73 Ta2O5 <
16+S 8.74 0.14 37+Rb2O 0.0141 0.0059 74 WO3 <
17+Cl 1.34 0.06 38 SrO < 75+Re2O7 <
18 Ar 39 Y2O3 < 76+OsO4 <
19+K2O 1.01 0.05 40 ZrO2 < 77+IrO2 <
20+CaO 1.40 0.06 41 Nb2O5 < 78+PtO2 <
21 Sc2O3 < 42 MoO3 < 79 Au <
22+TiO2 0.282 0.027 44 RuO4 < 80+HgO <
23 V2O5 <2e 0.0032 45 Rh2O3 < 81+Tl2O3 <
24+Cr2O3 0.0077 0.0038 46 PdO < 82+PbO 60.83 0.24
25+MnO 0.626 0.039 47 Ag2O < 83+Bi2O3 <
26+Fe2O3 3.87 0.10 48 CdO <2e 0.030 90 ThO2 <
27+Co3O4 0.0220 0.0074 49 In2O3 < 92+U3O8 <
28+NiO 0.048 0.011 50+SnO2 1.79 0.07 94+PuO2 <
51+Sb2O3 0.110 0.028 95 Am2O3 <

==== Light Elements =====
SumBe..F 0 0.056
4 BeO <
5 B2O3 <
6 CO2 <
7 N <
8 O <
9 F <

==== Noble Elements =====
44 RuO4 <
45 Rh2O3 <
46 PdO <
47 Ag2O <
75+Re2O7 <
76+OsO4 <
77+IrO2 <
78+PtO2 <
79 Au <

==== Lanthanides =====
57 La2O3 <
58 CeO2 <
59 Pr6O11 <
60 Nd2O3 <2e 0.0065
62 Sm2O3 <
63 Eu2O3 <
64 Gd2O3 <
65+Tb4O7 <
66 Dy2O3 <
67 Ho2O3 <
68 Er2O3 <
69 Tm2O3 <
70 Yb2O3 <
71 Lu2O3 <

KnownConc= 0 REST= 0 D/S= 0
Sum Conc's before normalisation to 100% : 93.5 %
    
```

Obr. 127a: Protokol chemického složení glazury.

Fig. 127a: Report on chemical composition of glaze.



Obr. 128: A – snímek analyzované pánve 5184 po rekonzervačním zásahu; B – střeptový materiál daného předmětu; C – analyzovaný střept. VŠCHT Praha.

Fig. 128: A – pipkin 5184 after reconservation; B – sherd material; C – analysed sample. UCT Prague.

Chemické složení

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]										Barva L*a*b*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	
Střept	61	25	0,8	5,4	2,5	0,9	2,5	0,7	1,1	-	60*6*18
Glazura	24	6	59	2,3	2,6	0,7	0,5	0,4	0,3	1,7	2,5*3*4

Tab. 65a: Semikvantitativní chemické složení hlavních složek střeptové hmoty a glazury pánve 5184.

Tab. 65a: Semi-quantitative chemical composition of ceramic body and glaze of pipkin 5184; main components.

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]										
	P ₂ O ₅	S	Cl	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	BaO
Střept	0,1	-	0,03	0,02	-	-	0,04	-	0,01	0,1	-
Glazura	0,4	-	-	-	0,3	0,1	1,2	0,02	-	-	0,3

Tab. 65b: Semikvantitativní chemické složení příměsí střeptové hmoty a glazury pánve 5184.

Tab. 65b: Semi-quantitative chemical composition of ceramic body and glaze of pipkin 5184; admixtures.

Vzorek	Obsah složky [hmotn. %]											
	Fsp	Q	Mm	Ill	Chl	Kn	Ap	Ank	Ht	Rt	HI	Gy
5184	2,05	20,41	14,13	24,45	0	28,16	0,22	7,7	0	0,82	0,05	0,39

Tab. 66: Zastoupení normativních minerálů vypočtené z chemického složení střeptové hmoty, charakterizující vstupní surovinovou směs z pánve na třech nožkách 5184. Pozn.: Fsp – živce; Q – křemen; Mm – montmorillonit; Ill – illit; Chl – chlorit; Kn – kaolinit; Ap – apatit; Ank – ankerit; Ht – hematit; Rt – rutil; HI – halit; Gy – sádrovec.

Tab. 66: Main normative mineral composition calculated from chemical composition of ceramic body characterising row materials of pipkin 5184. Note: Fsp – feldspars; Q – quartz; Mm – montmorillonite; Ill – illite; Chl – chlorite; Kn – kaolinite; Ap – apatite; Ank – ankerite; Ht – hematite; Rt – rutile; HI – halite; Gy – gypsum.

Mineralogické složení

Mineralogické složení střeptové hmoty se od předchozích hmot mírně liší nízkým obsahem anortitu (vápenatý živce)¹⁷⁰ o vzorci $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$, viz obr. 130.

Ve střeptové hmotě byly identifikovány jako hlavní krystalické fáze:

- křemen (> 80 hmotn. %),
- hematit (< 5 hmotn. %),
- mikroklin (< 10 hmotn. %),
- anortit (< 5 hmotn. %).

V lesklé, krycí, hnědé glazuře byla identifikovaná krystalická fáze – křemen.

¹⁷⁰ Anortit je Ca-živce a v přírodě se vyskytuje ve směsných živcích s albitem (Na-živce). Anortit také vzniká jako sekundární minerál při výpalu. V přítomnosti vápenatých surovin (např. kalcitu) dochází od cca 760–900 °C dle podmínek výpalu k reakci CaO s metakaolinitem za vzniku nestabilního gehlenitu, který následnými reakcemi přechází v teplotním intervalu cca 850–950 °C na stabilní anortit (Hanykýř – Kutzendörfer 2008; Hanykýř et al. 2009).

VŠCHT PRAHA
INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY
TECHNICKÁ 5
CZ-19628-PRAHA Fax: 0042-2-3116109
2013-08-07
PH 5184 GL

\\uq4\job\JOB.423
Klouzkova

ARL 9400 Rh 60kv Lf200 Lf220 Ge111 TAP
\\uq4\asc\data.asc 2901-05-15 .\chdata.asc 2010-02-01
Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc) : 20 Tl Pb Bi
X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
Eff. Diam. = 25.0 mm Eff. Area = 490.6 mm2
Known Conc = 0 %
Rest = 0 %
Dil/Sample = 0

Viewed Mass = 18000.00 mg
Sample Height = 5.00 mm

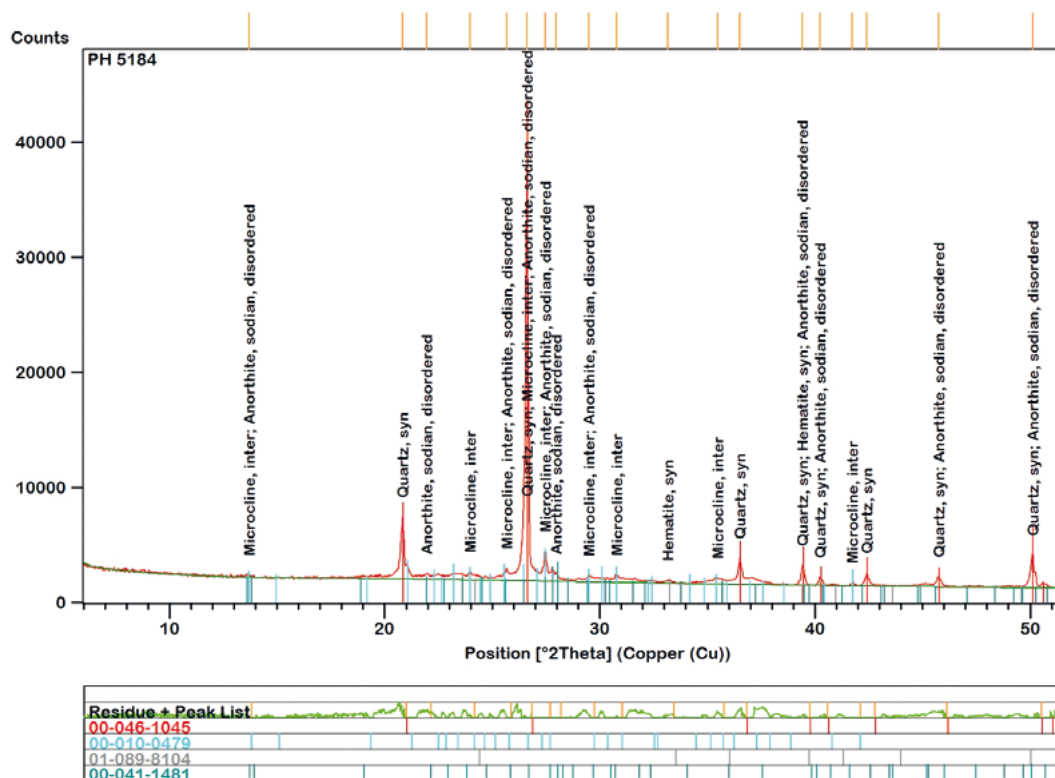
<2e means that the concentration is < 10 mg/kg
<2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
11+Na2O	0.396	0.031	29+CuO	0.051	0.011	52+TeO2	<	<
12+MgO	0.343	0.029	30+ZnO	1.15	0.05	53+I	<	<
13+Al2O3	6.39	0.12	31+Ga2O3	<	<	55+Cs2O	<	<
14+SrO	24.08	0.21	32+GeO2	<	<	56+BaO	0.299	0.027
15+P	<	<	33+As2O3	0.028	0.011	SumLa..Lu	0.010	0.084
15+P2O5	0.437	0.033	34+SeO2	<	<	72+HfO2	<	<
16+SrO	0.182	0.021	35+Br	<	<	73+Ta2O5	<	<
16+S	<	<	37+Rb2O	0.0165	0.0064	74+WO3	<	0.0141
17+Cl	<2e	0.0060	38+SrO	<	<	75+Re2O7	<	<
18+Ar	<	<	39+Y2O3	<	<	76+OsO4	<	<
19+K2O	0.519	0.036	40+ZrO2	<2e	0.0034	77+IrO2	<	<
20+CaO	2.58	0.08	41+Nb2O5	<	<	78+PtO2	<	<
21+Sc2O3	<	<	42+MoO3	<	<	79+Au	<	<
22+TiO2	0.721	0.042	44+RuO4	<	<	80+HgO	<	<
23+V2O5	<2e	0.0034	45+Rh2O3	<	<	81+Tl2O3	<	<
24+Cr2O3	0.3110	0.0052	46+PdO	<	<	82+PbO	58.51	0.25
25+MnO	1.72	0.06	47+Ag2O	<	<	83+Bi2O3	<	<
26+Fe2O3	2.26	0.07	48+CdO	<2e	0.028	90+ThO2	<	<
27+Co3O4	<	<	49+In2O3	<	<	92+U3O8	<	<
28+NtO	<	<	50+SnO2	<	<	94+PuO2	<	<
			51+Sb2O3	0.283	0.027	95+Am2O3	<	<

==== Light Elements ===== Noble Elements ===== Lanthanides =====
SumBe..F 0 0.055 44 RuO4 < 57 La2O3 <
4 BeO 45 Rh2O3 < 58 CeO2 <2e 0.017
5 B2O3 46 PdO < 59 Pr6O11 <
6 CO2 47 Ag2O < 60 Nd2O3 <2e 0.0069
7 N 75 Re2O7 < 62 Sm2O3 <
8 O 76 OsO4 < 63 Eu2O3 <
9 F < 77 IrO2 < 64 Gd2O3 <
78 PtO2 < 65 Tb4O7 <
79 Au < 66 Dy2O3 <
67 Ho2O3 <
68 Er2O3 <
69 Tm2O3 <
70 Yb2O3 <
71 Lu2O3 <

Known Conc = 0 REST = 0 D/S = 0
Sum Conc's before normalisation to 100% : 81.4 %

Obr. 129: Protokol chemického složení vzorku glazury předmětu 5184. VŠCHT Praha.
Fig. 129: Report on chemical composition of glaze 5184. UCT Prague.



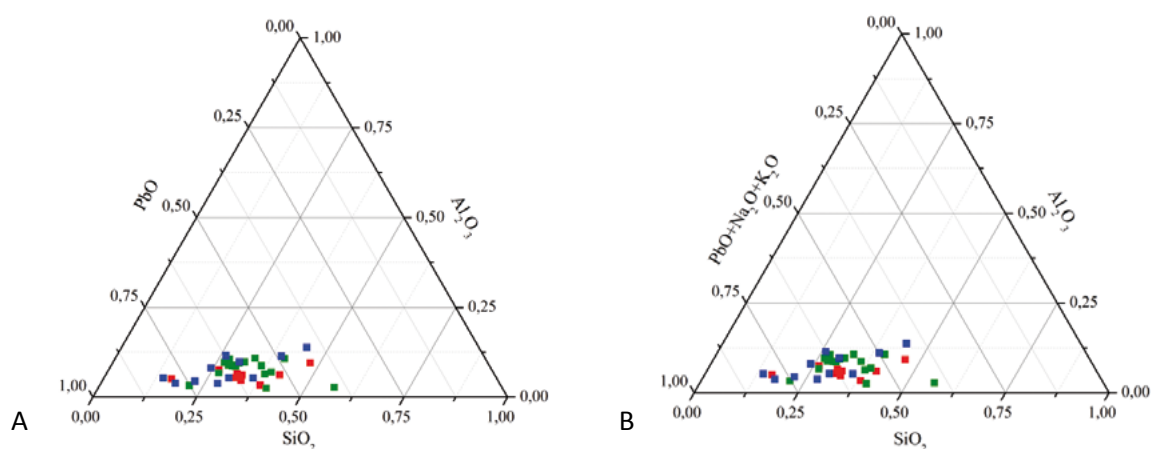
Obr. 130: Difraktogram a spektra vzorku stěpové hmoty 5184. VŠCHT Praha.
Fig. 130: XRD pattern of ceramic body of sample 5184. UCT Prague.

4.1.3. SOUHRN VÝSLEDKŮ ANALÝZ VŠECH VZORKŮ

Výsledky mineralogických a chemických analýz vzorků jsou uvedeny graficky ve formě binárních nebo ternárních diagramů (graf 29–38). Tento způsob umožňuje přehledně představit výsledky a případné odchylky jsou díky různě voleným systémům dobře patrné. Vzhledem k tomu, že jedním z cílů prováděných analýz bylo porovnání složení glazur v čase, jsou v následujících diagramech uváděny hodnoty převážně s ohledem na časové zařazení daného vzorku. Jednotlivé nálezové soubory byly rozděleny do tří časových horizontů¹⁷¹: **druhá polovina 15. až první polovina 16. století** (nové schody u archivu, jímka B); **poslední třetina 16. až první třetina 17. století** (Vikářská ulice čp. 37/IV, jímka S, jímka R); **druhá třetina 17. až první polovina 18. století** (jímka C).

4.1.3.1. TERNÁRNÍ DIAGRAMY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ GLAZUR

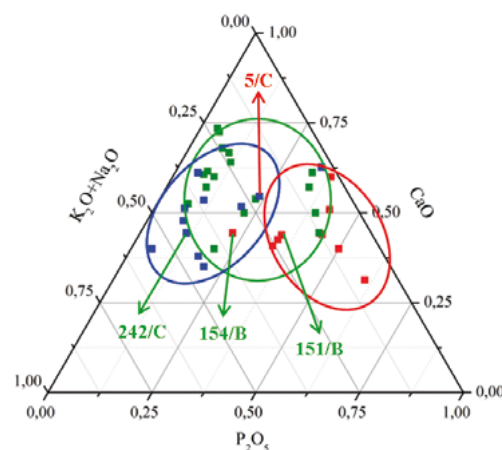
Stanovená chemická složení všech glazur jsou vyjádřena graficky ve formě ternárních diagramů (graf 29–32). Vyjádření chemického složení glazur v systémech $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ a $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$, potvrzuje použití olovnaté složky jako základního taviva (graf 29). Obsah alkálií je velmi nízký a tudíž lze použití alkalických (sodných nebo sodno-draselných) taviv téměř vyloučit.



Graf 29: Vyjádření chemického složení glazur souboru členěného podle datace jímek v systémech: A: $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO}$; B: $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$. VŠCHT Praha.

Graph 29: Chemical composition of glazes based on dating of pits in systems: A: $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO}$; B: $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$. UCT Prague.

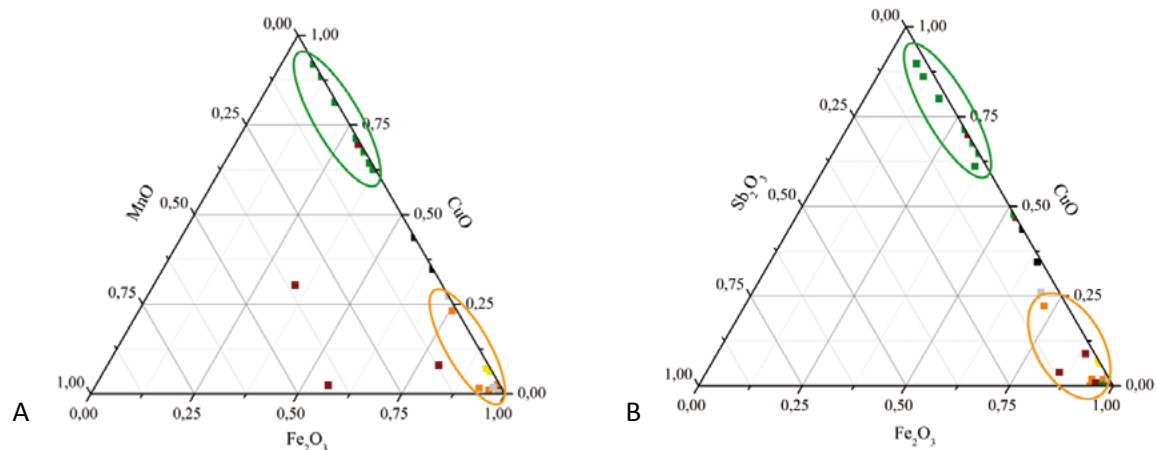
Podíl vápenatých a fosforečných složek může být ovlivněn korozními vrstvami (graf 30). Tato možnost byla ověřována u vzorku s glazurou (168/B), na které byla korozní vrstva potvrzena. Po očištění střepu byl naměřen o cca 4 hmotn. % nižší obsah CaO i P_2O_5 , přesto obě složky vykazovaly vysoké množství cca 16%, což svědčí o aplikaci tzv. popelové glazury. U ostatních glazur byly vzorky měřeny v místech s minimální korozní vrstvou, popř. po očištění. Posouzení možnosti použití suroviny na bázi popela jako tavící příměsi dokumentuje složení, z něhož byla vyloučena hlavní tavící složka PbO tzn. ternární systém $(\text{K}_2\text{O+Na}_2\text{O})\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ (graf 30). V rámci složek tohoto ternárního diagramu lze vyzpozorovat změny v souvislosti s časovými horizonty (volené dle datace jímek), kdy u nejstarších glazur jsou patrné vyšší obsahy fosforečné a vápenaté složky, svědčící o pravděpodobném použití popelové suroviny. Obě složky mohly



Graf 30: Vyjádření chemického složení glazur souboru členěného podle datace v systému $(\text{K}_2\text{O+Na}_2\text{O})\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. VŠCHT Praha.

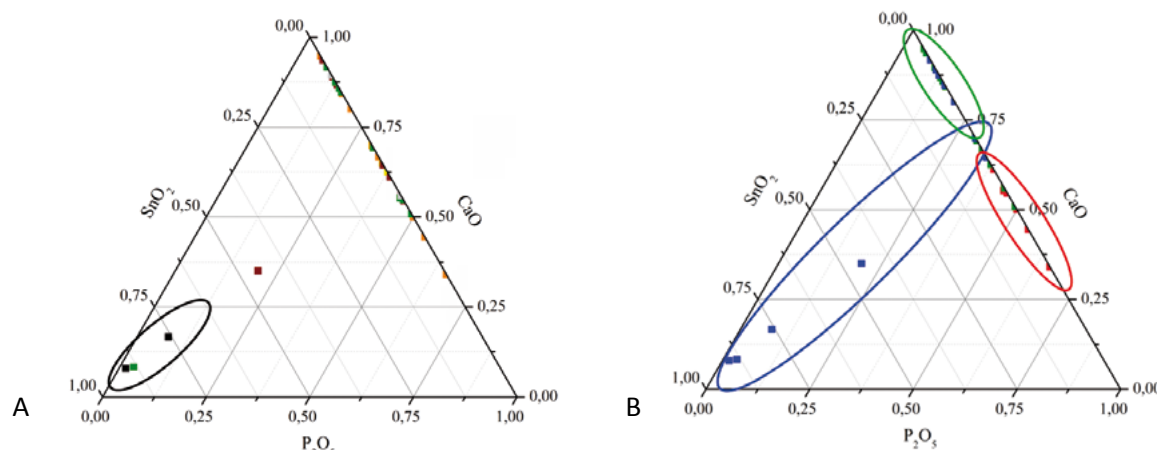
Graph 30: Chemical compositions of glazes grouped according to dating in system $(\text{K}_2\text{O+Na}_2\text{O})\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. UCT Prague.

¹⁷¹ Časová období byla z důvodu komparace výsledků zvolena stejná jako v ostatních příspěvcích této publikace.



Graf 31: Vyjádření chemického složení glazur souboru členěného podle zabarvení glazur v systémech: A: Fe_2O_3 -CuO-MnO; B: Fe_2O_3 -CuO-Sb₂O₃. VŠCHT Praha.

Graph 31: Chemical compositions of glazes according to glaze colouring in systems: A: Fe_2O_3 -CuO-MnO; B: Fe_2O_3 -CuO-Sb₂O₃. UCT Prague.



Graf 32: Vyjádření chemického složení glazur v systémech SnO_2 -CaO-P₂O₅; A: rozdělení dle barev glazur, B: dělení dle datace jímek. VŠCHT Praha.

Graph 32: Chemical composition of glazes in systems SnO_2 -CaO-P₂O₅; A: grouped by glaze colouring, B: grouped by dating of pits. UCT Prague.

být vnášeny i kostní moučkou,¹⁷² která vede k zakalení glazury.¹⁷³ Šipky označují symboly glazur předmětů (5/C, 151/B, 154/B, 242/C), jejichž časová zařazení jsou provedena na základě datace jímek, ale pokud by byly uvedeny na základě analogických archeologických nálezů (tj. symbol by měl červenou barvu resp. zelenou barvu), odpovídaly by lépe barevnému vymezení kružnic.

Pro ternární diagramy dokumentující obsahy barvicích oxidů (graf 31, 32) byly zvoleny systémy Fe_2O_3 -CuO-MnO,¹⁷⁴ Fe_2O_3 -CuO-Sb₂O₃. Je patrné, že hlavní barvicí složkou zelených glazur je především CuO, který olovnaté glazury zbarvuje dozelena, v některých případech jsou dalšími barvicími složkami oxidy Fe popř. nízký podíl sloučenin Sb. U okruž je hlavní zabarvení dáno vyššími obsahy oxidů Fe popř. příměsí sloučenin Sb. Temně hnědá glazura nezařazené pánve byla probarvena oxidy Mn (viz středový bod grafu 31A). Stupeň zakalení glazur souvisí s přítomností kaliv a vede k „jemnějším“ odstínům. Z hlediska identifikovaných chemických složení přichází v úvahu SnO₂, CaO, TiO₂, ZnO, P₂O₅ a popř.

¹⁷² Kostní moučka (cca 85% Ca₃PO₄, CaCO₃ a jiné sloučeniny) byla připravována kalcinací kostí (Šimůnková – Bayerová, 1999, 37). V knize o umění středověku Cennini (1946) uvádí, že nevhodnější jsou dlouhé kosti z nohou a křídel starých slepic.

¹⁷³ Uvádí se, že v tomto případě zůstávají částice kostní moučky neroztavené a vytvářejí většinou kulovité nehomogenity (Gregerová 2010, 184).

¹⁷⁴ Stejným systémem byly hodnoceny např. barvy olovnatých glazur byzantských mozaikových skel (Fiori et al. 2011, 169).

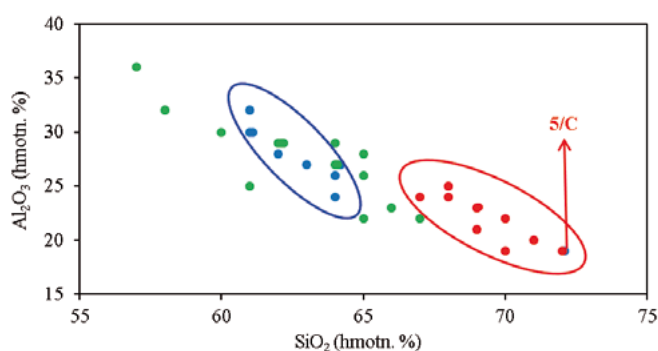
sloučeniny Sb, všechny tyto složky mohou působit jako kaliva (Eppler – Eppler 2000, 138; Kingery 2001, 107). K posouzení vlivu kalících složek na hodnocené glazury byl vybrán ternární systém glazury ve složení $\text{SnO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ vztažený k barvě glazury (graf 32A) nebo k dataci jímek (graf 32B), u dalších systémů nebylo členění tak výrazné (ZnO a TiO_2 se pohybuje ve všech glazurách ve zhruba stejných koncentracích a obsahy Sb_2O_3 jsou velmi nízké). U mladších glazur se vyskytuje SnO_2 (nádoby z jímy C – 290, 291, 238 a 5) a naopak pro starší glazury je více zastoupena fosforečná složka. Hnědočerné zbarvení glazur tří předmětů (231/C, 290/C, 291/C) není dáno kombinací iontových barviv a kaliv, ale především přítomností sloučenin síry a olova na jejich povrchu (obr. 129).

4.1.3.2. MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ GLAZUR

Analýzou povrchových vrstev pomocí XRD bylo prokázáno, že převážná většina glazur (77 %) neobsahovala žádnou krystalickou složku. Pokud byla krystalická fáze identifikována, byl to nejčastěji křemen. U glazur vzorků z jímy C byl identifikován kasiterit (SnO_2): u zelené 5/C (16,5 hmotn. %), hnědočerné 238/C (1,8 hmotn. %), 290/C (5,2 hmotn. %) a 291/C (17,3 hmotn. %). Jedná se o nejstarší kalivo glazur a jeho jemná disperze je základem k získání opakních glazur. V některých případech byly zaznamenány sekundární kontaminace např. sádra (267/C, 239/C) nebo kaolinit (32/R, 47/B, 15/R), pocházející z původního restaurátorského zásahu nebo okolního prostředí. Dalšími sekundárními složkami byly korozní produkty – převážně olovnaté sloučeniny, které byly identifikovány ve velmi nízkých množstvích (tj. pod 3 hmotn. %) např. hydratovaný hlinítkřemičitan olovnatý (225/C), hydratovaný fosforečnan chlorid olovnatovápenatý – phosphohedyphane (džbán – jímací báně 151/B, 168/B), hydratovaný fosforečnan hydroxid vápenatý – brushit (báně 151/B). Dalšími složkami identifikovanými v hnědočerných glazurách pánví 238/C a 290/C a černozeleňém šálku 291/C byly sulfid popř. síran olovnatý, i zde se jedná o degrační produkty.

4.1.3.3. BINÁRNÍ DIAGRAM CHEMICKÉHO SLOŽENÍ STŘEPOVÝCH HMOT

Chemická složení všech střepových hmot členěných podle datace jímek jsou uvedena v binárním grafu $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (graf 33). Je zřejmé, že starší střepové hmoty obsahují SiO_2 ve složce bez přítomnosti Al_2O_3 (to nesplňují např. jílové minerály, živce atd.), pravděpodobně ve formě křemene. Zařazení se stejně jako u grafu 31 vymyká hrnek 5/C, jehož rámcová datace neodpovídá celkovému datování užívání odpadní jímy C. Jeho přítomnost v nálezovém souboru lze zdůvodnit dvěma způsoby. Při laboratorním zpracování mohlo dojít k chybnému přiřazení nádoby k odpadnímu souboru (Blažková – Vepřeková 2005, 75), nebo se jedná o jeden z nejstarších nálezů dané jímy, jehož přítomnost by indikovala její dlouhodobé užívání a opakované vybírání (Klápště 2002; Frolík – Musil 2010). Výsledky chemických analýz korespondují s archeologickou datací hrnku, která předpokládá starší období jeho výroby než je samotné fungování odpadní jímy C.

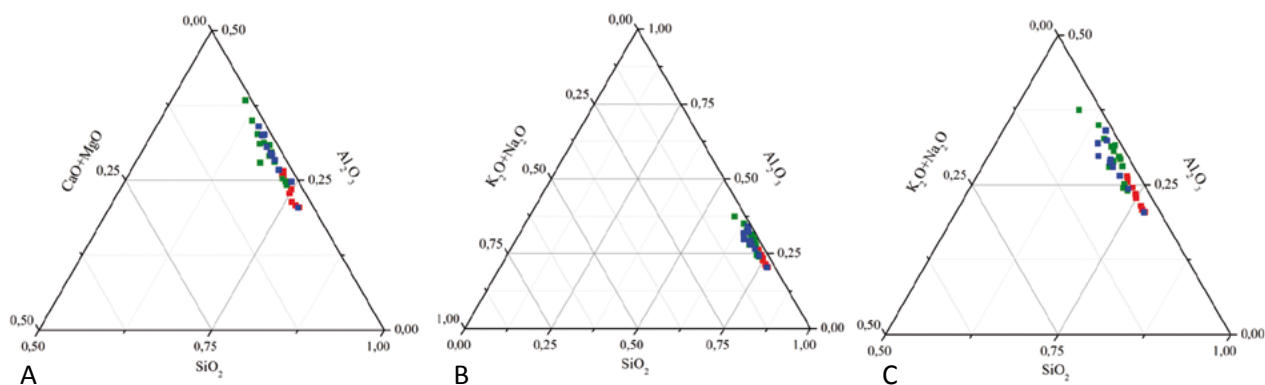


Graf 33: Binární diagram $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ střepových hmot nádob souboru rozděleného dle datace jímek, u některých vzorků dochází k překryvu (pro rozlišení byl vytvořen posun jednoho z překrývajících se bodů o 0,1 hmotn. %). VŠCHT Praha.

Graph 33: Binary diagram $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ of ceramic bodies of vessels grouped by dating of waste pits, some samples overlap (for clarity, one overlapping point was moved by 0.1 wt. %). UCT Prague.

4.1.3.4. TERNÁRNÍ DIAGRAMY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ STŘEPOVÝCH HMOT

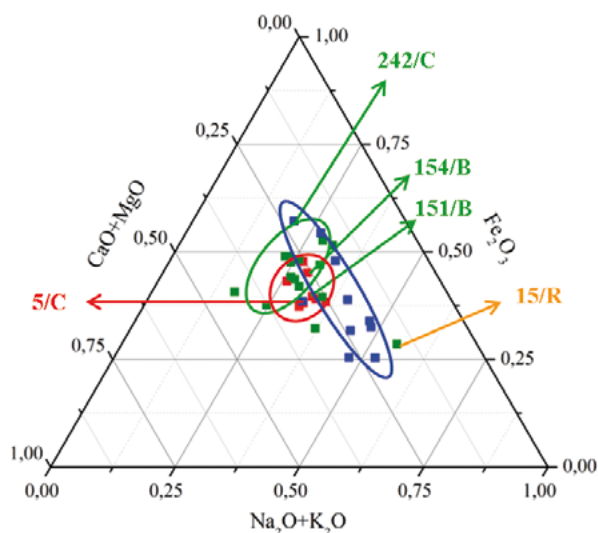
Chemická složení střepových hmot jsou vyjádřena ternárními diagramy s ohledem na rámcovou dataci jednotlivých nálezových souborů: **druhá polovina 15. až první polovina 16. století; poslední třetina 16. až první třetina 17. století; druhá třetina 17. až první polovina 18. století** (graf 34–36). Detail chemického složení v systému $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(CaO+MgO)}$ dokumentuje velmi nízký obsah hořčnaté a vápenaté složky (graf 34A). Obdobný výsledek z hlediska alkálií uvádí ternární diagram v systému $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$ a jeho detail (graf 34C).



Graf 34: Vyjádření chemického složení střepových hmot souboru členěného podle datace jímek v systémech: A: detail $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+MgO)}$; B: celkový $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$; C: detail $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$. VŠCHT Praha.

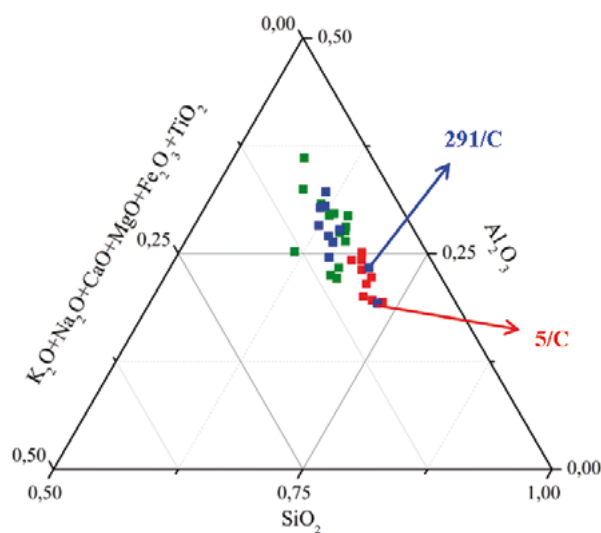
Graph 34: Chemical compositions of ceramic bodies based on dating of waste pits in systems: A: detail of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+MgO)}$; B: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$; C: detail of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$. UCT Prague.

Navržení jiných srovnávacích systémů umožňuje porovnání na základě dalších složek obsažených ve střepových hmotách, např. $(\text{Na}_2\text{O+K}_2\text{O})\text{-(CaO+MgO)-Fe}_2\text{O}_3$ (graf 35). Je patrné, že v tomto případě došlo k lepšímu vytvoření shluků souborů (oproti předchozímu systému), které se mírně prolínají, a to v korelaci s archeologickou datací nálezových souborů. Výjimkou jsou předměty označené šipkami. Pokud by dvě nádoby z jímky B a jedna z jímky C byly rozděleny dle analogických nálezů, došlo by k jejich přeřazení dle nákresu (resp. jejich symboly by měly zelenou barvu). Obdobným případem je předmět 5/C, zde by se posunul k nejstarším nálezům (resp. jeho modrý symbol by se změnil na červený). V případě torza mísy (15/R) je odchylka dána především odlišnou typologií předmětu. Detail chemického složení střepových hmot v systému $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O+CaO+MgO+Fe}_2\text{O}_3\text{+Ti}_2\text{O)}$ dokumentuje výraznou podobnost „nejstarších“ střepových hmot (graf 36).



Graf 35: Diagram chemického složení střepových hmot souboru členěného podle datace jímek v systému $(\text{K}_2\text{O+Na}_2\text{O})\text{-(CaO+MgO)-Fe}_2\text{O}_3$. VŠCHT Praha.

Graph 35: Chemical composition of ceramic bodies of assemblage according to dating of waste pits in system $(\text{K}_2\text{O+Na}_2\text{O})\text{-(CaO+MgO)-Fe}_2\text{O}_3$. UCT Prague.



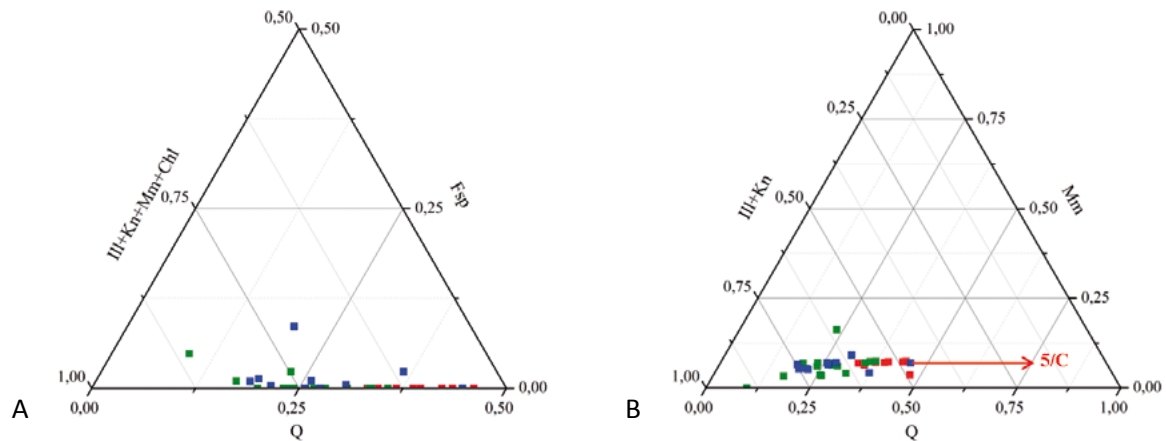
Graf 36: Detail chemického složení střepových hmot souboru členěného podle datace jímek v systému $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O+CaO+MgO+Fe}_2\text{O}_3\text{+Ti}_2\text{O)}$. VŠCHT Praha.

Graph 36: Chemical composition of ceramic bodies of assemblage according to dating of waste pits in system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O+CaO+MgO+Fe}_2\text{O}_3\text{+Ti}_2\text{O)}$. UCT Prague.

4.1.3.5. TERNÁRNÍ DIAGRAMY „SUROVINOVÉHO“ SLOŽENÍ STŘEPOVÝCH HMOT VYPOČTENÉ PROGRAMEM MINLITH

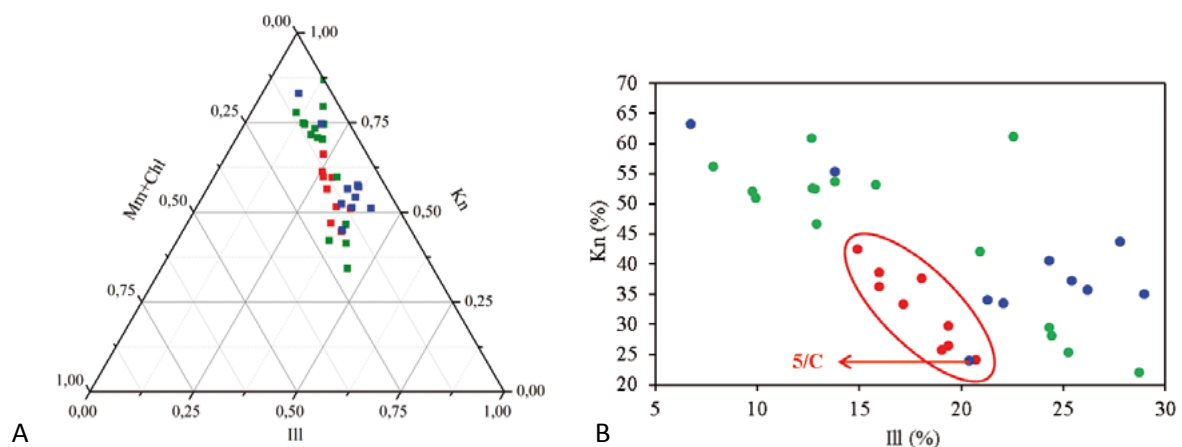
Pro všechny analyzované vzorky byla vypočtená „hypotetická“ surovinová složení vyjádřena pomocí ternárního diagramu v systému křemen (Q) – živce (Fsp) – jílové minerály (Ill+Kn+Mm+Chl), který dokumentuje klasické složení střepevé hmoty ostřivo – tavivo – plastická složka (graf 37). Z detailu grafu je patrné, že případné surovinové směsi obsahovaly vysoký podíl plastické složky, která byla ostřena především křemenným ostřivem.

Z ternárního diagramu znázorňujícího normativní jílové minerály obsažené v plastické složce surovinové směsi (graf 38A) v závislosti na rámcové dataci jednotlivých nálezových souborů je patrné mírné rozdělení, které je více znatelné pro nejstarší soubor v binárním systému Kn–Ill (graf 38B), v němž vykazuje odlišné zařazení předmět 5/C.



Graf 37: Složení normativních minerálů hmot souboru členěného podle datace jímek: A – detail v systému křemen (Q) – živce (Fsp) – jílové minerály (Ill+Kn+Mm+Chl); B – v systému křemen (Q) – montmorillonit (Mm) – kaolinit a illit (Ill+Kn). VŠCHT Praha.

Graph 37: Composition of normative minerals of ceramic bodies according to dating of waste pits: A – detail of system: quartz (Q) – feldspars (Fsp) – clay minerals (Ill+Kn+Mm+Chl); B – quartz (Q) – montmorillonite (Mm) – kaolinite and illite (Ill+Kn). UCT Prague.



Graf 38: Složení normativních jílových minerálů v plastické složce dle datace jímek znázorňuje: A – ternární systém kaolinit (Kn) – illit (Ill) – montmorillonit a chlorit (Mm+Chl); B – binární systém Kn – Ill. VŠCHT Praha.

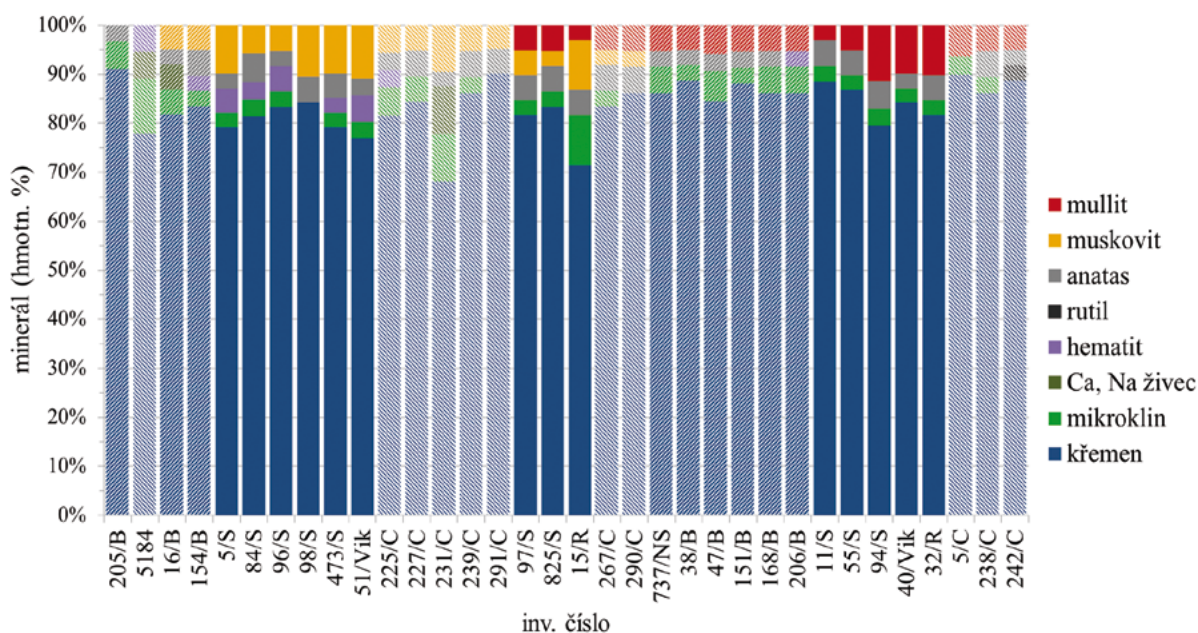
Graph 38: Composition of normative clay minerals of plastic component in ceramic bodies according to dating of pits: A – in ternary diagram kaolinite (Kn) – illite (Ill) – montmorillonit a chlorit (Mm+Chl); B – in binary diagram Kn – Ill. UCT Prague.

4.1.3.6. DIAGRAMY MINERALOGICKÝCH SLOŽENÍ STŘEPOVÝCH HMOT

Ve střepových hmotách byly identifikovány následující krystalické fáze:

- křemen – ve všech vzorcích nad 70 hmotn. %,
- anatas – přítomen ve všech vzorcích kromě 206/B; 78/S a 5/C,
- rutil – ve vzorku 242/C,
- mikroklin (K–živce) – ve všech vzorcích vyjma 78/S; 98/S; 242/C; 290/C a 291/C,
- plagioklas (Ca-Na–živce) ve vzorcích 231/C, 16/B,
- hlinitokřemičitan draselný (dehydroxylovaný muskovit) – přibližně v polovině vzorků,
- mullit – v polovině analyzovaných vzorků,
- hematit – ve vzorcích 154/B; 206/B; 5/S; 40/S; 473/S; 485/S; 40/Vik; 51/Vik; 225/C.

Výsledky mineralogických analýz (XRD) všech střepových hmot souhrnně uvádí sloupcový diagram (graf 39), jenž zohledňuje semikvantitativní zastoupení jednotlivých krystalických fází ve vzorcích. U vzorků, které ve své střepové hmotě obsahují dehydroxylovaný muskovit, lze předpokládat teplotu výpalu pod 950 °C. Pokud byl identifikován mullit, byla tato teplota překročena a docházelo k jeho krystalizaci, v případě identifikace obou fází se teplota výpalu pohybovala na rozhraní.



Graf 39: Semikvantitativní zastoupení krystalických fází ve střepových hmotách (XRD), intenzita barvy (šrafovaní) je dána datací, plná barva přísluší nejstarším nálezům – druhá polovina 15. až první třetina 16. století (nové schody u archivu, jámka B); střední intenzita je pro období – poslední třetiny 16. až první třetiny 17. století (Vikářská ulice čp. 37/IV, jámka S, jámka R) a nejsvětlejší odpovídá nejmladším nálezům tj. druhé třetině 17. až první polovině 18. století (jámka C). VŠCHT Praha.

Graph 39: Semi-quantitative mineralogical composition of ceramic bodies determined by XRD; colour intensity (hatching) corresponds to the dating of vessels; rich colour – second half of 15th century to first half of 16th century (new staircase by the archive, waste pit B); medium-intensity colour – last third of 16th century to first third of 17th century (No. 37/IV Vikářská St, waste pit S, waste pit R); light colour – most recent finds – second third of 17th century to first half of 18th century (waste pit C). UCT Prague.

4.1.4. ZÁVĚR

Na základě provedených analýz střepových hmot vybraného souboru lze konstatovat, že nádoby byly vyrobeny z obdobných surovin s vysokým obsahem plastické složky bez vápenatých příměsí. Ostřivo bylo tvořeno především křemenem a velmi nízkým obsahem převážně draselných živců. Nejnižší „variabilitu“ složení v rámci skupin vytvořených na základě datace (tj. první skupina z období druhé poloviny 15. až první třetiny 16. století; druhá z rozmezí poslední třetiny 16. až první třetiny 17. století; třetí z druhé třetiny 17. až první poloviny 18. století) vykazovaly nejstarší nádoby. Tato skupina obsahovala ve střepových hmotách mírně vyšší obsahy ostřiv oproti předmětům z období poslední třetiny 16. až první poloviny 18. století. Na základě obsahu hlavních složek (Al_2O_3 a SiO_2) nacházejících se jak v jílových minerálech, tak v ostřivech (křemen a živce), nelze ostatní vzorky rozdělit, protože obsahují obdobná množství neplastické i plastické složky. Podle vzájemného zastoupení minoritních složek (vyjádřených ve formě

nejběžnějších oxidů Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO a MgO) lze nalézt shodu rozdělení do skupin druhé a třetí podle datace. Výjimkou je odlišné složení střepové hmoty u hrnku 5/C od ostatních nálezů z odpadní jímky C, datované do druhé třetiny 17. až první poloviny 18. století. Na základě archeologických analogií je tento předmět datován do poslední čtvrtiny 16. až první třetiny 17. století. Při porovnání s ostatními nálezy vykazuje podobnost se staršími nálezovými celky z jímek Vikářská čp. 37/IV, S a R. Na základě výše uvedených poznatků lze vyslovit hypotézu, že se surovinové zdroje pravděpodobně v průběhu staletí příliš neměnily. Velmi mírný posun ve složení respektoval změnu surovin v rámci obdobných či územně blízkých lokalit. Podpoření této úvahy může poskytnout doplnění hodnocení střepových hmot o studium petrografických výbrusů. Při hodnocení teploty výpalu na základě stanovení minerálů (XRD), lze konstatovat, že teploty výpalu části předmětů dosahovaly až k cca 1000 °C, protože u nich byl identifikován počátek tvorby mullitu (některé vzorky jsou na rozhraní této hranice, obsahují ještě muskovit a zároveň již mullit). Předměty s touto vyšší teplotou výpalu jsou obsaženy ve všech časových obdobích a jímkách, s výjimkou odpadní jímky z Vikářské ulice čp. 37/IV. Odsud však byly hodnoceny pouze dva předměty (v obou nebyl mullit identifikován).
















Z chemických analýz glazur vyplynulo, že se jedná o středně a výše olovnaté glazury s obsahem PbO v rozmezí 36–66 hmotn. %. Nejnižší obsahy olovnaté složky (36 hmotn. % PbO , při průměrném obsahu 50,2 hmotn. % PbO) byly identifikovány u destilačního poklopu a obalu květináče. Tyto nižší obsahy pravděpodobně souvisí s používáním nádob v období renesance, kdy byla olovnatá složka “vyluhována” korozním působením příslušných “náplní”, v případě destilačního poklopu i její vyšší teplotou. Vysoká proměnlivost vápenaté složky od 0,5–16 hmotn. % je silně ovlivněna přítomností jednoho předmětu s popelovou glazurou. Na povrchu vzorků byly identifikovány korozní produkty převážně ve formě sloučenin olova. Dalšími sekundárními kontaminacemi byly složky pocházející z restaurátorských zásahů, popř. se jedná o kontaminaci z okolního prostředí – sádra a kaolinit. Většina glazur (77 %) byla plně amorfních, identifikovanou krystalickou fází byl především křemen. U čtyř předmětů – pánve se zelenou glazurou (5/C), pánvi s černou glazurou (238/C a 290/C) a šálku (291/C) byl zjištěn vyšší obsah kasiteritu. Jedná se o nejstarší kalivo glazur a jeho jemná disperze vede k získání opakních glazur, v případě nepřítomnosti barviv, bílých. Další krystalickou složkou identifikovanou u černých glazur pánví 238/C a 290/C a černozeleňého talířku 291/C byly sulfid popř. síran olovnatý. Tato složka je zdrojem velmi tmavého zabarvení glazur uvedených nádob. Černé glazury byly při následném použití oxidačního výpalu barveny kombinací iontových barviv $\text{Co}+\text{Fe}+\text{Mn}$ (Buys – Oakley 1993, 11); v případě redukčního výpalu bylo složení jiné.¹⁷⁵ Další možností zdroje vzniku PbS u glazur je biodegradace v prostředí odpadních jímek (Buys – Oakley 1993, 27). U všech hodnocených glazur (kromě tří výše uvedených a jedné transparentní u pánve 96/S) je jejich zabarvení dáno kombinací iontových barviv (ionty kovů – především Fe, Cu, Sb, Mn, v jednom případě Ni a Co). Většina glazur hodnocených nádob je zabarvena různými zemitými odstíny od žlutokrové, okrové, oranžovohnědé až po hnědou. Všechny obsahují oxidy Fe, Cu, Sb, Zn, Ti. Světlejší odstín je dosažen při vyšším obsahu ZnO a CaO . Tmavší odstíny hnědé obsahují vyšší koncentrace oxidů Fe (1,7–6,3 hmotn. %) s příměsí CuO (0,02–3,2 hmotn. %), u okru je častěji zastoupena příměs sloučenin Sb (0,01–0,17 hmotn. %). Tmavě hnědé „čokoládové“ zbarvení holby a pánve (inv. č. 5184) je způsobeno vyšším obsahem oxidů Mn tj. 2,7 hmotn. % resp. 1,7 hmotn. %. Zelené glazury jsou barveny kombinací oxidů Cu (0,1–4 hmot. %, v olovnatých glazurách barví CuO zeleně, v alkalických modře) a Fe (0,2–4,4 hmot. %). Pokud byl identifikován oxid chromitý, nebyl do směsi přidáván cíleně, neboť k barvení skel a glazur se začal používat později (Hais 2005, 442). Téměř u všech glazur byl zjištěn TiO_2 . Pokud byl přidán ke glazurní vsázce např. ve formě ilmenitu (cca 1 %) mohl působit jako nukleační činidlo pro krystalizaci kaliva. U glazur s vyšším obsahem TiO_2 např. u vzorku 55/R (0,72 % hmotn. TiO_2) je patrné tzv. „kropenatění“ resp. přítomnost krystalů v glazuře. V případě glazury předmětu 11/S byly identifikovány oxidy Co (1,1 hmotn. %) a Ni (0,036 hmotn. %).¹⁷⁶ V jiném vzorku však tyto složky nebyly identifikovány. Souhrn identifikovaných barvicích složek v souvislosti se stanovenou barevností je uveden v závěrečné tabulce (tab. 67).

¹⁷⁵ Černé sklo bylo počátkem 17. století v Anglii připraveno ze surovin obsahující Fe-Mn-S v redukčním prostředí za vzniku FeS (Fanderlik 2009, 341). Později, od 18. století byla do kmene přidávána struska a mletý čedič; následná výroba hyalitu (od roku 1803) byla založena především na barvení burelem.

¹⁷⁶ Na konci 16. století byla pro barvení ve sklářství používána tzv. šmolka s různým poměrem oxidů Co/Ni. Lze si představit přidání probarvených střepů nebo přímo šmolky do glazury.

Obr.	Barva glazury	Barvicí složky/ kaliva	Inv.č.	Předmět	Datace	Jímka	Barva střepu
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3/CaO, \text{ZnO}$	11	hrnek	2/2 16.–1/2 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CuO}/CaO$	55	hrnek	2/2 16. –1/2 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3/TiO_2, \text{ZnO}$	485	mísa	1/3 16.–1/4 17. st	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}/CaO, TiO_2$	94	pánev	2/2 16.–1/2 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CuO}/CaO,P_2O_5, \text{ZnO}$	825	pánev	4/4 16.–1/2 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3,CuO}/CaO, TiO_2$	51	mísa	2/2 16.–1/2 17. st.	Vik	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CuO}/CaO,TiO_2$	97	pánev	2/2 16.–1/2 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3/TiO_2$	242	hrnec	2/2 16.–1/2 17. st.	C	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3,Sb_2O_3}/CaO, P_2O_5$	38	hrnec	4/4 15.–1/2 16. st.	B	
	 	žlutá $\text{Fe}_2\text{O}_3,$ $\text{Sb}_2\text{O}_3,$ hnědá $\text{Fe}_2\text{O}_3,$ MnO/CaO	40	holba	2/2 16.–1/3 17. st.	Vik	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3,CuO}/ZnO, CaO,$	737	mísa	1/3 16. st.	NS	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3,Sb_2O_3}/CaO, \text{ZnO},P_2O_5$	47	džbán	4/4 15.–1/2 16. st.	B	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3,MnO}/CaO, TiO_2$	98	pánev	2/2 16.–1/4 17. st.	S	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3/CaO,$	32	pánev	2/2 16.–1/4 17. st.	R	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3,Sb_2O_3}/ZnO$	154	pánev	2/2 16.–1/4 17. st.	B	

Obr.	Barva glazury	Barvící složky/ kaliva	Inv.č.	Předmět	Datace	Jímka	Barva střepeu
		Fe_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, P_2O_5	225	hrnec	17. st.	C	
		Fe_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, P_2O_5	206	hrnec	4/4 15.–1/2 16. st.	B	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, P_2O_5	168	hrnek	4/4 15.–1/2 16. st.	B	
		transparentní	96	pánev	16.–1/3 17. st.	S	
		CuO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	205	hrnec	4/4 15.–1/2 16. st.	B	
		CuO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	16	destilační poklop	16. st.	B	
		CuO , $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	151	báně	16.–1/3 17. st.	B	
		CuO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, P_2O_5	5	hrnec	2/2 16.–1/4 17. st.	S	
		CuO , Sb_2O_3	473	obal květníku	2/2 16.–17. st.	S	
		zelená CuO , hnědá $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	15	mísa	3/3 16.–1/3 17. st.	R	
		CuO , Fe_2O_3 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	5	hrnek	4/4 15.–1/2 16. st.	C	
		CuO , Fe_2O_3 / CaO	227	pánev	17.–18. st.	C	
		CuO , Sb_2O_3 , Fe_2O_3	231	šál	2/2 17.–18. st.	C	
		MnO , Fe_2O_3 , CuO , Sb_2O_3 , S $/\text{SnO}_2$, CaO	238	pánev	2/2 17.–18. st.	C	

Obr.	Barva glazury	Barvicí složky/ kaliva	Inv.č.	Předmět	Datace	Jímka	Barva střepu
		Fe ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ /CaO	239	pánev	17.–18. st.	C	
		CuO, Sb ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ /CaO	267	pánev	2/2 17.–18. st.	C	
		CuO, Fe ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , S/SnO ₂	290	šál	2/2 17.–1/2 18. st.	C	
		CuO, Fe ₂ O ₃ , S /SnO ₂	291	pánev	2/2 17.–18. st.	C	
		MnO, Fe ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ /CaO, ZnO	5184	pánev	2/2 16.–1/2 17. st.	-	

Tab 67: Identifikované barvicí složky v hodnocených glazurách včetně výstupů spektrofotometrického měření barevnosti glazur a střepových hmot.

Tab 67: Identified colouring components in evaluated glazes, including results of spectrophotometric colour measurements of glazes and ceramic bodies.

4. METHODS OF THE NATURAL SCIENCES AND THEIR UTILISATION IN ANALYSES OF EARLY MODERN POTTERY AND GLASS

4.1. RESULTS AND EVALUATION OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL ANALYSES OF GLAZES ON EARLY MODERN POTTERY

Ceramic bodies and glazes of selected archaeological finds from Renaissance waste pits at Prague Castle were analysed at the Department of Glass and Ceramics of the University of Chemistry and Technology Prague (UCT). One hundred and forty analyses were performed (*Kloužková – Kohoutková – Randáková 2013*, 4–145) using samples from 34 vessels (*tab. 48*). Additional analyses, including the identification of historical binding materials, were conducted during the reconseration of the vessels, as a part of bachelor and semester theses of UCT students (*Hrubá 2015; Černá 2014; Cyprisová 2014; Balíková 2015; Kádová 2015; Černohorský 2014; Glauningerová 2014; Novotná 2014; Gorelikova 2014*). The analysed finds are dated to the period from the second half of the 15th century to the first half of the 18th century (*tab. 48*). One of the main aims was to study the changes in the composition of ceramic bodies and glazes over the period of approximately 200 years. The vessels were put into chronological order, according to the dating of the waste pits (*Blažková – Vepřeková 2015*).

The chemical composition of the glazes was determined from the surfaces of compact samples (*fig. 110*). Samples of the ceramic bodies were ground in an agate bowl (*fig. 111A*) and pressed into boric acid pots (*fig. 111B*) for XRF analysis. Chemical composition was determined using an ARL 9400 XP⁺ sequential WD-XRF spectrometer (*fig. 111C*), and the acquired data were evaluated by standardless software Uniquant 4. The chemical compositions of all glazes and ceramic bodies are presented in the form of binary and ternary diagrams (*graph 29–36*).

The identified chemical compositions were used to calculate normative minerals using the MINLITH program (*Nyakairu – Kurzweil – Koeberl 2002; Gregerová 2010*). Using this program, the possible raw materials used for the production of the historical ceramics were determined. The calculated normative minerals are listed in tables and also presented in the form of kaolinite–illite binary diagram and quartz–feldspars–clay minerals and kaolinite–illite–montmorillonite+chlorite ternary diagrams (*graph 37, 38*).

Mineralogical composition was identified by X-ray diffraction analysis (XRD) with an X'Pert PRO θ - θ powder diffractometer using CuK _{α} radiation over the angular range of 5–70° (2 θ). Data evaluation was performed using the Panalytical High Score Plus 4.0 software package. The mineralogical composition of the glazes was determined from the surfaces of compact samples. In the case of ceramic body samples, powder samples were used for the analyses. Detailed results are presented for selected vessels. The results of all mineralogical analyses of the ceramic bodies are summarised in *graph 39*.

Glaze colouring was at first evaluated visually, and subsequently a spectrophotometric colouring measurement was used to interpret the effect of colouring oxides. The same method was used also for the evaluation of ceramic bodies where the colouring is influenced especially by the presence of colouring compounds in raw materials (especially Fe and Ti compounds) and by firing conditions. The results of colour measurement (using colour space CIE L*a*b*; *fig. 112*) are presented in tables for selected vessels. A reflection spectrophotometer Datacolor Merkurs 2000, working in visible spectrum range, was used for the measurement. Glaze defects were studied by Olympus SZX9 stereomicroscope and the Olympus BX60 optical microscope.

The studied finds were divided into three groups according to time periods: **the second half of the 15th century to the first half of the 16th century** (the new staircase at the archive); **the last third of the 16th century to the first third of the 17th century** (No. 37/4 Vikářská St, waste pit S, waste pit R); **and the second third of the 17th century to the first half of the 18th century** (waste pit C). Detailed results are presented only for selected vessels; the sequence of analysis was the same for all studied vessels (*fig. 113–130; tab. 49–66*).

The identified chemical composition of glazes is presented in the form of ternary diagrams (*graph 29–32*) and prove the use of a lead compound as a basic melting agent. The content of alkali oxides is very low, and thus the use of alkali melting agents can be excluded. The concentration of calcium and phosphoric compounds can be influenced by corrosion layers (*graph 30*). The presence of a corrosion layer was proven for sample 168/B. After cleaning of the sample, the CaO and P₂O₅ content was markedly (about 4 wt. %) lower. Other glaze samples were analysed using areas with a minimum corrosion layer, this took place after cleaning. The results presented in the ternary diagram (K₂O+Na₂O)–CaO–P₂O₅ (*graph 30*) show that the earliest glazes contain high amounts of phosphoric and calcium compounds. This indicates the use of ashes in the raw materials. Both components could have been introduced to the raw material also as bone-dust, causing the opacifying of glazes. The results presented in *Graph 31* and *32* show that the main colouring agent in green glazes was CuO. In the case of ochre glazes, the colouring is caused by a high content of iron oxides. The dark brown glaze of pipkin 5184 was caused by manganese oxides. The opacifying intensity is influenced by the presence of Sn, Ca, Ti, Zn oxides and P and Sb compounds (*Eppler – Eppler 2000*, 138; *Kingery 2000*, 107). The dark brown glaze colouring of three vessels (231/C, 290/C and 291/C) was not caused by a combination of ionic colorants and opacifiers but by the presence of sulphur and lead compounds on their surfaces.

XRD analyses of surface layers proved that most glazes do not show any crystalline phase. If a crystalline phase was identified, it was usually quartz. Glazes 5/C, 238/C, 290/C and 291/C contain cassiterite (SnO₂).

The chemical composition of the ceramic bodies is presented in binary and ternary graphs (*33–36*) in correlation with the dating of waste pits. The detail of the chemical composition in the SiO₂–Al₂O₃–(CaO+MgO) system shows a very low content of a magnesian and calcium component (*graph 34A*). Similar results are detailed for alkalis in the ternary diagram, in the SiO₂–Al₂O₃–(K₂O+Na₂O) system (*graph 34B, 34C*). In case of the (K₂O+Na₂O)–(CaO+MgO)–Fe₂O₃ system (*graph 35*) a better correlation between the dating groups and also with archaeological dating can be seen. Exceptions are marked with arrows.

The identified chemical composition was used to calculate the hypothetical raw materials of analysed samples in the quartz (Q)–feldspars (Fsp)–clay minerals (Ill+Kn+Mm+Chl) system, which illustrates a typical composition of ceramic bodies (*graphs 37, 38*). The graphs show that the raw materials contained a high amount of a plastic component (clay minerals) which was sharpened by quartz.

The mineralogical composition of the ceramic bodies was determined by XRD analysis. The main crystalline phase in all studied samples was quartz, its content exceeded 70 wt. % in all samples. Other detected crystalline phases were: TiO₂ – anatase (in all samples except 206/B; 78/S and 5/C), TiO₂ – rutile (in sample 242/C), feldspar – microcline (in all samples except 78/S; 98/S; 242/C; 290/C and 291/C), feldspar – plagioclase (in samples 231/C and 16/B), dehydroxylated muscovite (in sample moiety), mullite (in sample moiety), hematite (in samples 154/B; 206/B; 5/S; 40/S; 473/S; 485/S; 40/Vik; 51/Vik; 225/C). The results of mineralogical analysis are summarized in a column graph (*graph 39*), which respects semi-quantitative amounts of crystalline phases in the samples. It is assumed that samples containing dehydroxylated muscovite were fired at temperatures lower than 950 °C. The presence of mullite in samples indicates that the firing temperature was 1000 °C or higher.

The results of the performed analyses proved that the studied vessels were made from similar raw materials with a high content of a plastic component, and free of calcite admixtures. The ceramic materials were sharpened mostly by quartz. The smallest differences in composition show the first group of the earliest vessels. The ceramic bodies of these vessels contain a higher amount of a non-plastic component

than the ceramic bodies from the other two groups. Similar amounts of plastic and non-plastic components were proven for the ceramic bodies of the vessels from the second and third groups. The presence of minority components (Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO and MgO) reflects division into the groups. The only exception is vessel 5/C, showing a different composition to all finds from waste pit C, dated between the second third of the 17th century and the first half of the 18th century. When comparing the results with other studied samples, similar results were obtained for earlier finds from the waste pit at No. 37/IV Vikářská St, waste pit S and waste pit R.

The results of chemical and mineralogical analyses show that the raw materials used did not change significantly between the 15th and 18th centuries. Very small differences are shown in the changes of raw materials in nearby territories.

Mineralogical compositions determined by XRD analysis proved that the firing temperature of some vessels exceeded 1000 °C, as they contained high-temperature-phase mullite. These vessels with a higher firing temperature were identified in all the studied chronological groups and in all waste pits, with the exception of the waste pit at No. 37/IV Vikářská St.

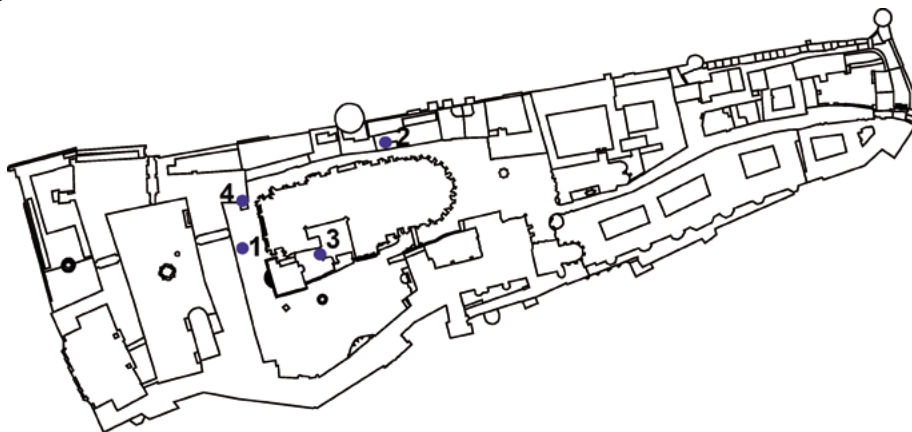
The chemical analysis of the glazes proved that the studied samples are middle- or high- lead glazes with a 36–66 wt. % PbO content. The lowest PbO content was identified in the samples of distillation lid 16/B, and flowerpot 473/S. Their lower lead content is caused by the leaching of Pb during their use. Corrosion products, especially in the form of lead compounds, were identified on the surfaces of the samples. The occurrence of kaolinite and gypsum was caused by secondary contamination from restoration work, or from the surrounding environment. The majority of the glazes (77%) did not show any crystalline phase. The other glazes contained mainly quartz. Cassiterite – the oldest known opacifier, was identified in the glaze of four vessels – the pipkin with green glaze (5/C), the pipkins with black glazes (238/C and 291/C) and drinking bowl 290/C. Sulphides or sulphates were identified in the black glazes used on pipkins 238/C and 291/C, and the black-green glaze of drinking bowl 290/C. The presence of sulphides in the glazes caused their very dark colouring. A possible cause of PbS presence in glazes is biodegradation in the waste pit environments (*Buys 1993, 27*). All evaluated glazes, with the exception of the three dark glazes mentioned above and transparent glaze 96/S, were coloured by a combination of ionic colorants, especially by metal ions such as Fe, Cu, Sb, Mn. The majority of the glazes is coloured in various earthy tones such as yellow-ochre, ochre, orange-brown or brown. All glazes contain Fe, Cu, Sb, Zn, and Ti. Glazes with light tones contain a higher amount of ZnO and CaO. Glazes with dark brown tones contain higher amounts of iron oxides (1.7–6.3 wt. %) with a CuO admixture (0.02–3.2 wt. %). Ochre glazes contain Sb compounds. The dark brown colour of mug 40/Vik and pipkin 5184 is caused by a higher content of manganese oxides, 2.7 wt. %, and 1.7 wt. % respectively. Green glazes were coloured using a combination of cupric and iron oxides. Nearly all the glazes contain TiO_2 , which could, in the form of ilmenite, interact as a nucleation surfactant for the crystallisation of opacifiers.

4.2. CHEMICKÝ PRŮZKUM SKLENĚNÝCH NÁLEZŮ Z RANĚ NOVOVĚKÝCH ODPADNÍCH JÍMEK NA PRAŽSKÉM HRADĚ

Šárka Jonášová – Gabriela Blažková – Roman Skála

Studovaná skla pocházejí ze záchranných archeologických výzkumů v areálu Pražského hradu, které se prováděly v druhé polovině dvacátých let minulého století. Tato skutečnost významně ovlivňuje dochované informace o nálezových situacích. Více jak 60 let byly nálezy bez většího zájmu uloženy v depozitářích Archeologického ústavu AV ČR, Praha, v. v. i., na pracovišti Pražský hrad. Systematické zpracování nálezových souborů skla bylo zahájeno ve druhé polovině devadesátých let minulého století (Frolík – Žegklitzová 2005). Odpadní jímky, v nichž byla skla nalezena, jsou na základě souboru keramiky a skla datovány do období renesance s možným časovým přesahem do vrcholného středověku i do období baroka. Jejich časové vymezení je poměrně široké a je výsledkem komparace s jinými archeologickými nálezovými soubory. V katalogu Blažková – Vepřeková 2015 je u jednotlivých skleněných předmětů uvedena datace, která udává obecné rozšíření daného tvaru. Z tohoto důvodu nemusí datace konkrétního předmětu přesně korespondovat s chronologickým zařazením dané odpadní jímky. Z archeologického hlediska zvyšuje hodnotu nálezů skel z Pražského hradu skutečnost, že pocházejí ze stejného nálezového prostředí (tj. z odpadních jímek časově náležející do jedné historické epochy) a zároveň z rozličného sociálního prostředí (Blažková – Frolík – Žegklitzová 2012). Konkrétně byla studována skla z odpadních jímek R (1609),¹⁷⁷ S (2328), A (5215) a z jímky ve Vikářské ulici¹⁷⁸ čp. 37/IV (obr. 131).¹⁷⁹ Pro zjištění chemického složení skla bylo vybráno z každé odpadní jímky 10 fragmentů. Jelikož jde o první analýzy renesančních skel z Pražského hradu, byly záměrně zkoumány makroskopicky odlišné typy skel. Cílem studie je představit výsledky chemického složení matrice a nastínit problematiku skel nalezených na Pražském hradě.

Všechny vzorky byly chemicky analyzovány v Geologickém ústavu AV ČR, v. v. i. (Jonášová 2015a; táž 2015b); byly evidovány a zařazeny do on-line databáze Vitrea,¹⁸⁰ jejímž úkolem je zpřístupňovat výsledky analýz archeologických skel odborné veřejnosti (Venclová et al. 2010). Čísla analýz vzorků (tab. 68) korespondují s označením v databázi Vitrea a lze je kdykoli zpětně dohledat. Katalogové číslo jednotlivých předmětů používá kódy přidělené při prvotním zpracování souborů skla (Frolík – Žegklitzová 2005). Pod stejnými kódy jsou předměty publikovány (Blažková – Vepřeková 2015), a to včetně detailního popisu, kresbné a fotografické dokumentace.



Obr. 131: Lokalizace odpadních jímek, ze kterých bylo analyzováno historické sklo; 1 – odpadní jímka R, 2 – odpadní jímka ve Vikářské ulici čp. 37/IV, 3 – odpadní jímka A, 4 – odpadní jímka S.

Fig. 131: Site of waste pits where analysed historical glass was found; 1 – waste pit R, 2 – waste pit No. 37/IV Vikářská St, 3 – waste pit A, 4 – waste pit S.

¹⁷⁷ U dalších devíti vzorků skel z odpadní jímky R bylo chemické složení skel určeno metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie; viz kap. 4.3.

¹⁷⁸ U fragmentu číse PHV-ds-Č-01 bylo chemické složení skel určeno metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie; viz kap. 4.3.

¹⁷⁹ Označení jímek vychází z historické evidence Archeologického ústavu AV ČR, Praha v. v. i. Odpadní jímka z Vikářské ulice je proto označena pouze číslem popisným domu. Charakteristika nálezových souborů skel je uvedena v kapitole 2.3.

¹⁸⁰ Databáze je přístupná na stránkách Archeologického ústavu AV ČR, Praha v. v. i. (VITREA [online]).

4.2.1. CHEMICKÁ KLASIFIKACE SKEL

Archeologická skla se na základě zastoupení majoritních prvků v současnosti dělí do šesti základních chemických skupin:

- sodno-vápenatá $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, charakterizována vysokým obsahem Na_2O . Vyskytují se ve dvou variantách odlišujících se zdrojem alkálií (Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96). Podle zdroje sodné alkálie se skla dále dělí na sodná natronová a sodná popelová (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96, 97);
- draselno-vápenatá $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96);
- typu mixed alkali, tzv. smíšená skla $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97; Henderson 1988; Henderson et al. 2015);
- olovnatá binární $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97);
- draselno-olovnatá $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Colin – Dungworth 2003; Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá et al. 2005, 342);
- sodno-olovnatá $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Mecking 2013; Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97; Tomková – Zlámalová-Cílová – Vaculovič 2014, 157, 158).

4.2.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ A METODIKA ANALÝZ POMOCÍ SEM/EDS











K získání kvalitních výsledků analýz historických skel je nezbytná správná a přesná dokumentace a příprava vzorků. Z dodaného fragmentu byla odlomena reprezentativní část, z níž byl zhotoven leštěný nábrus, který zaručuje analyzování původního skla, nikoli korozních produktů. Zhotovené nábrusy byly naprášeny uhlíkovou vrstvou z důvodu zvodivění povrchu a odvedení negativního náboje z analyzovaného povrchu. Tloušťka deponované vrstvy byla kolem 20–30 nm.







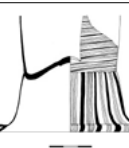
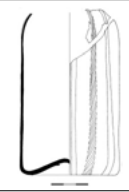

K zjištění chemického složení majoritních oxidů bylo použito skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3XMU, který je vybaven energiově-disperzním detektorem (SEM/EDS). Operační podmínky pro analytické práce byly následující: urychlovací napětí 15 kV, intenzita svazku 15, pracovní vzdálenost 15 mm, čas analýzy jednoho měření byl 120 s. Pro zajištění reprezentativnosti výsledků měření, se analýza prováděla na třech vybraných ploškách o velikosti cca $100 \mu\text{m}^2$ (v závislosti na použitém zvětšení). Výsledné hodnoty (tab. 69) jsou průměrem třech nezávislých stanovení. Naměřená spektra byla kvantifikována korekční procedurou typu ZAF.












4.2.3. VYHODNOCENÍ A DISKUSE




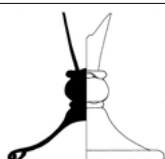
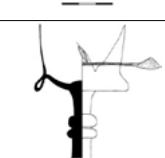
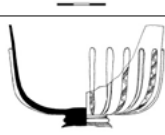

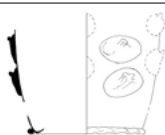
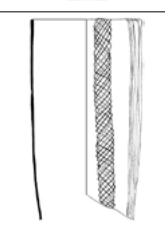
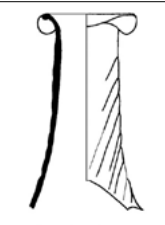
Z výsledků provedených analýz lze konstatovat, že sklo z odpadních jímek z Pražského hradu podle obsahu jednotlivých prvků se řadí do tří základních chemických skupin skel: 1. draselno-vápenatá popelová ($\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$), 2. sodno-vápenatá ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) a 3. smíšená – mixed alkali ($\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$).

Pro vyhodnocení chemických analýz *draselno-vápenatých skel* je podstatný obsah K_2O a CaO a jejich vzájemný poměr. Publikovány jsou jak studie zohledňující poměr $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ (např. Wedepohl – Simon – Kronz 2011; Sedláčková – Rohanová 2015), tak poměr $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ (např. Hannig 2009; Stern – Gerber 2004). Poměr $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ se mění v čase, kdy se od raného k pozdnímu středověku hodnota poměru zvyšuje. Vývoj poměru koresponduje se změnou chemického složení popele, která nastala v průběhu 14. století v souvislosti s nástupem kontrolovaného lesního hospodářství. Regulace lesních porostů měla za následek nejen snížení sklářské produkce, ale i změnu poměru $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$. Před regulací se používala k otopu sklářské pece především kumatina z bukového dřeva a vzniklý popel se následně přidával do sklářského kmene jako zdroj K_2O , CaO , MgO a P_2O_5 . Po etablování regulace lesního hospodářství sloužily k topení i větve obsahující větší množství kůry, ve které je na rozdíl od kumatiny obsaženo více CaO . (Wedepohl – Simon 2010; Smrček 2005a, 379–400). Konečný poměr $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ v popelu přidávaném do sklářského kmene tudíž závisí na množství spálené kumatiny a kůry. Jak uvádějí Wedepohl – Simon (2010), poměr $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ v popelu z bukového kmene se pohybuje v rozmezí 1–2, což naznačuje, že při výrobě popela bylo použito značného množství kumatiny. U popela z bukové kůry dosahuje poměr $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ přibližně hodnoty 16. Vysoký obsah K_2O ve sklářském kmeni zároveň snižuje teplotu tavení cca na $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Wedepohl – Simon 2010) a snižuje chemickou odolnost skla (Gentaz et al. 2011, 291, 299; De Ferri – Lottici – Vezzalini 2014, 434, 435). Množství CaO a K_2O v popelu je ovlivněno nejen druhem stromu, ale také geologickým podložím, na němž stromy rostly, a je tudíž značně proměnlivé (Stern – Gerber 2004, 137, 139). Poměru $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ v rozmezí 1–3 (Stern – Gerber 2004, 137, 150), případně $> 1,6$ (Tarcsay 2008a, 227) bylo možné dosáhnout pouze přidáním rafinovaného dřevěného popele do sklářského kmene, tzv. potaše neboli salajky. Potaš je vysoce účinné tavidlo, které je výsledkem loužení a rafinace popele ve vodě (Tarcsay 2008a, 229). Kombinace dřevěného popela a potaše se v některých sklářských hutích používala již v 16. století

Č. analýzy Vitrea/ No. of Vitrea analyse	Katalogové číslo/ Inventory Number	Odpadní jímka/ Waste pit	Tvar/Shape	Barva/ Colour	Datce/ Dating	Typ/ Type	Analyzovaný předmět/Anal- ysed items
1344	PH 2328-ds-P-05	S (2328)	pohár/goblet	našedlá/ greyish	1575–1625	K<Ca	
1345	PH 2328-ds-P-09	S (2328)	pohár/goblet	nazelenalá/ greened	1575–1625	K<Ca	
1349	PH 2328-ds-P-13	S (2328)	pohár/goblet	našedlá/ greyish	1650	K<Ca	
1350	PH 2328-ds-Č-02	S (2328)	číše/beaker	modrá/ blue	1575–1625	K<Ca	
1351	PH 2328-ds-Č-03	S (2328)	číše/beaker	zelená /green	1550–1600	K<Ca	
1352	PH 2328-ds-N-08	S	neurčitelné/ indefinable	zelená/ green	1550–1600	K<Ca	
1353	PH 2328-ds-N-09	S (2328)	neurčitelné/ indefinable	našedlá/ greyish	1600–1700	K<Ca	
1355	PH 2328-ds-N-11	S (2328)	neurčitelné/ indefinable	nazelenalá/ greened	1600–1700	K<Ca	
1357	PH 2328-ds-M-01	S (2328)	miska/ small bowl	našedlá/ greyish	1600–1625	K<Ca	
1360	PH 2328-ds-L-13	S (2328)	láhev/bottle	našedlá/ greyish	1600–1625	K<Ca	

1073	PHV-ps-Z-01	Vikářská čp. 37/IV	zrcadlo/ mirror	našedlá/ greyish	1550–1625	Na>Ca	
1076	PHV-ds-P-06	Vikářská čp. 37/IV	pohár/ goblet	nazelenalá/ greened	1550–1625	K=Ca	
1077	PHV-ds-P-08	Vikářská čp. 37/IV	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1078	PHV-ds-P-11	Vikářská čp. 37/IV	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1079	PHV-ds-P-21	Vikářská čp. 37/IV	pohár/ goblet	nazelenalá/ greened	1550–1625	K<Ca	
1082	PHV-ds-P-24	Vikářská čp. 37/IV	pohár/ goblet	nazelenalá/ greened	1550–1625	K<Ca	
1085	PHV-ds-Č-05	Vikářská čp. 37/IV	číše/ beaker	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1089	PHV-ds-L-11	Vikářská čp. 37/IV	láhev/ bottle	nazelenalá/ greened	1600–1625	K>Ca	
1097	PHV-ds-Č-01	Vikářská čp. 37/IV	číše/ beaker	nazelenalá/ greened	1600–1625	K<Ca	

1377	PHV-ds-Č-04	Vikářská čp. 37/IV	číše/ beaker	tmavě zele- ná/ dark green	1600–1625	K<Ca	
1111	PH 1609-ds-P-02	R (1609)	pohár/ goblet	šedo- zelená/ grey-green	1550–1625	K<Ca	
1112	PH 1609-ds-P-03	R (1609)	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1113	PH 1609-ds-P-05	R (1609)	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1114	PH 1609-ds-P-07	R (1609)	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1115	PH 1609-ds-P-08	R (1609)	pohár/ goblet	zeleno- šedá/ green-grey	1550–1625	K<Ca	
1116	PH 1609-ds-P-10	R (1609)	pohár/ goblet	lehce naze- lenalá/ light greened	1550–1625	K<Ca	
1117	PH 1609-ds-P-11	R (1609)	pohár/ goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1118	PH 1609-ds-P-14	R (1609)	pohár/ goblet	šedo- zelená/ grey-green	1550–1625	K<Ca	
1119	PH 1609-ds-P-17	R (1609)	pohár/ goblet	lehce šedo- zelená/ light grey- green	1550–1625	K<Ca	
1120	PH 1609-ds-Č-01	R (1609)	číše/beaker	narůžově- lá/ pinkish	1550–1625	K<Ca	

1282	PH 5215-ps-OS-01	A (5215)	okenní sklo/ window pane	nazelenalá/ greened	1550–1625	K<Ca	
1283	PH 5215-ds-P-01	A (5215)	pohár/goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	Na>Ca	
1284	PH 5215-ds-P-02	A (5215)	pohár/goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K>Ca	
1286	PH 5215-ds-P-04	A (5215)	pohár/goblet	nažloutlá/ yellowed	1550–1625	K<Ca	
1287	PH 5215-ds-P-05	A (5215)	pohár/goblet	našedlá/ greyish	1550–1625	K<Ca	
1288	PH 5215-ds-P-06	A (5215)	pohár/goblet	našedlá až čirá/ greyish al- most sheer	1550–1625	Na>Ca	
1299	PH 5215-ds-P-08	A (5215)	pohár/goblet	šedo- -zelená/ grey-green	1550–1625	K=Ca	
1305	PH 5215-ds-Č-03	A (5215)	číše/beaker	nazelenalá/ greened	1410–1590	K>Ca	
1306	PH 5215-ds-Č-04	A (5215)	číše/beaker	našedlá/ greyish	1600–1625	K<Ca	
1328	PH 5215-ds-L-06	A (5215)	láhev/ bottle	našedlá/ greyish	1550–1625	K>Ca	

Tab. 68: Souhrnný přehled analyzovaných vzorků. Vysvětlivky: Zjednodušená forma zápisu Typu – chemických skupin skel; K>Ca: draselno- vápenaté sklo, kde je podíl K_2O vyšší než CaO ; K<Ca: draselno-vápenaté sklo, kde je podíl K_2O nižší než CaO ; K=Ca: sklo typu mixed alkali; Na>Ca: sodno-vápenaté sklo

Tab. 68: Overview of analysed samples. K>Ca: potassium-calcium glass, proportion K_2O is higher than CaO ; K<Ca: potassium-calcium glass, proportion K_2O is lower than CaO ; K=Ca: mixed alkali type glass; Na>Ca: sodium-calcium glass.

(*Smrček 2005a*, 389), v 17. století se potaš začala kalcinovat. Během kalcinace dochází k odstranění vody a organických zbytků. Chemické složení potaše kolísalo podle míry a kvality rafinace (*Smrček 2005a*, 394). Obsah fosforu je jedním z určujících faktorů, který indikuje rozdíl mezi popelovým a potašovým sklem. Nižší obsahy P_2O_5 (pod 1 hm. %) byly zjištěny u skel, do nichž byla přidána potaš (*Stern – Gerber 2004*, 150). Vápenaté suroviny se do českého skla přidávaly nejspíše již v 15. století. V nejstarším písemném záznamu o úmyslném přidání vápenatých surovin do sklářského kmene z konce 17. století se uvádí, že přidáním vápence nebo vápna se zvýší odolnost skla vůči vodě (*Smrček 2005a*, 399).

Sodno-vápenatá skla lze na základě použitých vstupních surovin rozdělit na skla natronová a popelová. U prvních se jako zdroj sodné složky používala minerální soda, tzv. natron. Tato skla obsahují menší množství K_2O a MgO než druhá skupina sodných, tzv. popelových skel. Zdrojem alkalické složky u sodných popelových skel byl popel z mořských nebo pouštních rostlin ze slaných jezer (*Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Shortland et al. 2006; Tite et al. 2006*).

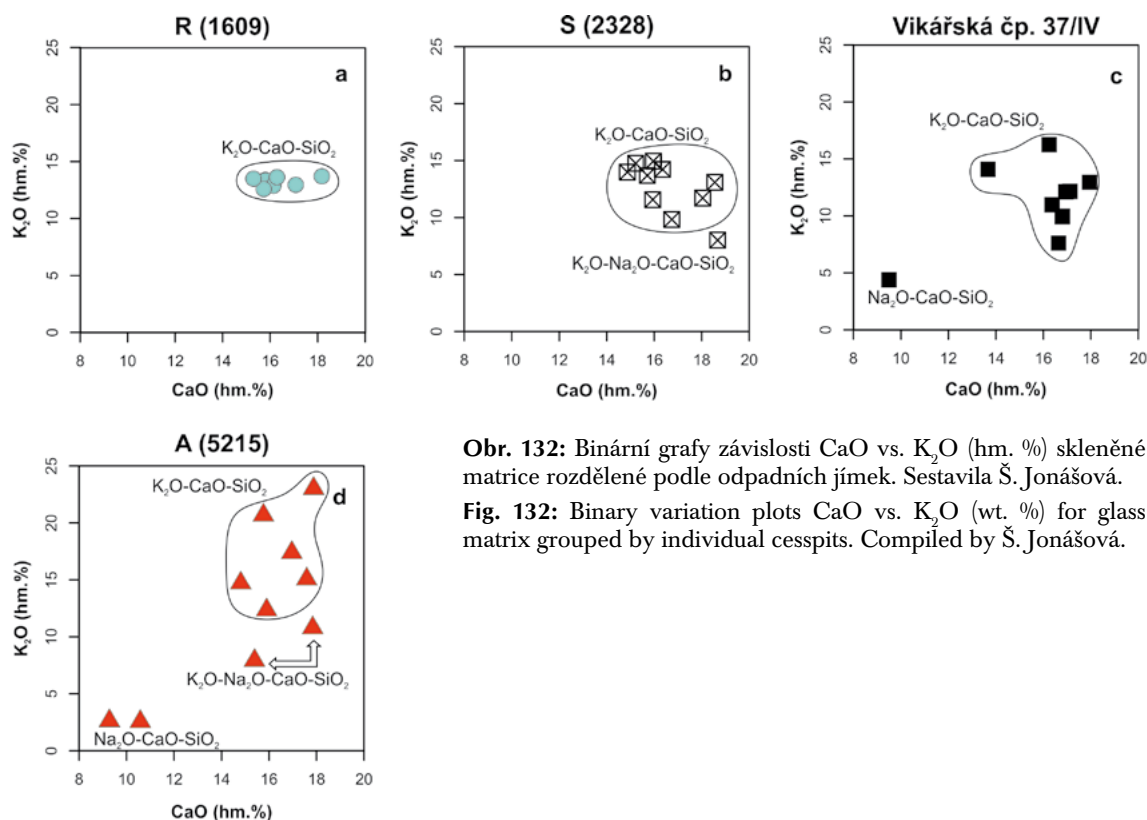
Smíšené sklo – tzv. *mixed alkali* – je hybridní typ skla, při jeho výrobě se v době renesance ke křemennému písku, dřevěnému popelu nebo potaši přidávala navíc buď sodná surovina (například popel ze přímořských rostlin, natron) nebo se recyklovaly sodné střepey (*Stern – Gerber 2004*, 151).

Ze skleněných nálezu z odpadní jímky R (1609) byly vybrány fragmenty z devíti pohárů a jedné číše. Všechna skla jsou popelová draselno-vápenatá. Poměr K_2O/CaO se pohybuje v rozmezí od 0,76 do 0,88. Obsah K_2O v těchto sklech je přibližně stejný kolem 13 hm. %, ale obsah CaO se pohybuje od 15,3 do 18,2 hm. % (*obr. 132a*). Variabilita u ostatních analyzovaných oxidů nebyla tak zřejmá jako u CaO . Vzorek 1351 vybočuje vysokým obsahem P_2O_5 (1,5 hm. %).

Fragmenty z odpadní jímky S (2328) pocházejí z pohárů, číše, misky, láhve a ze zlomků neurčitelného tvaru. V této jímce nebylo prozatím určeno sklo sodného typu. Analýza prokázala přítomnost jednoho vzorku skla typu mixed alkali (vz. 1352). Toto sklo obsahuje 4,0 hm. % Na_2O a 8,0 hm. % K_2O (*obr. 132b*). Ostatní analyzované fragmenty (vz. 1344, 1345, 1349, 1350, 1351, 1353, 1355, 1357, 1360) jsou vyrobeny z popelového draselno-vápenatého skla s poměrem K_2O/CaO od 0,59 až do 0,97. Vzorek 1350 je fragmentem tmavě modré číše. Tuto barvu způsobují oxidy kobaltu (0,11 hm. %), o nichž je známo, že i v malém množství intenzivně barví (*Fanderlík 2009*, 247).

Většina rekonstruovaných skleněných předmětů z odpadní jímky ve Vikářské ulici čp. 37/IV je v současnosti vystavena ve stálé expozici *Příběh Pražského hradu*. Uvedená skutečnost značně limitovala možnost výběru fragmentů pro chemické analýzy. Z tohoto důvodu byl analyzován pouze střepevý materiál zrcadla, pohárů, číše a láhve. Analýzy prokázaly, že zrcadlo (vz. 1073) bylo vyrobeno ze sodno-vápenatého popelového skla. Chemické složení vzorku se podobá sklům tzv. vetro blanchó/vitrum blanchum vyráběným v Benátkách (*Verità – Zecchin 2009*, 607). U vz. 1073 byl naměřen vyšší obsah K_2O (4,3 hm. %) než průměrné hodnoty pro sklo typu vetro blanchó (~2,9 hm. % K_2O). Ovšem maximální hodnota K_2O udávaná pro sklo typu vetro blanchó je až 7,5 hm. % (*Verità – Zecchin 2009*, 607). Čtyři předměty (vz. 1077, 1078, 1085, 1377) byly zhotoveny z popelového draselno-vápenatého skla s obsahem Na_2O kolem 2,5 hm. %, vzorky 1077, 1078 a 1085 mají podobný poměr K_2O/CaO (od 0,59 do 0,67). Vzorek 1377 se liší nižším obsahem draselné složky. Tato číše (vz. 1377, varianta humpen; *Blažková – Vepřeková 2015*, 362) je tmavě zelená. Zabarvení je způsobeno přítomností CuO (2,1 hm. %). Ostatní analyzovaná skla (vz. 1076, 1079, 1082, 1089, 1097) jsou popelová draselno-vápenatá, obsah sodné složky je okolo 1 hm. %. Dvě skla (vz. 1076, 1089) mají poměr K_2O/CaO přibližně jedna a u dalších (vz. 1079, 1082, 1097) je tento poměr cca 0,7 (*obr. 132c*). Hodnoty chemického složení u vz. 1077 a 1078 a také vz. 1079 a 1082 jsou totožné. Lze předpokládat, že tyto nádoby (vz. 1077 a 1078) byly vyrobené v jedné, a vz. 1079 a 1082 v jiné sklářské huti. Obsah vápenaté složky v osmi popelových draselno-vápenatých sklech je konstantní a pohybuje od 16,2 do 17,9 hm. %. Výjimku tvoří vz. 1089 (nitkovaná láhev; viz. *tab. 68*), jejíž obsah CaO je 13,7 hm. %, a sodné sklo vz. 1073. Těchto osm skel ale má vysoce variabilní obsah draselné složky, v níž se obsah K_2O pohybuje v rozmezí od 9,9 do 16,2 hm. %.

Analyzované fragmenty z odpadní jímky A (5215) pocházejí z pohárů, číší, okenního skla a láhve. Obsahovala jak popelová sodná skla (vz. 1283, 1288), tak i smíšená, tzv. mixed alkali (vz. 1282, 1306) a též skla popelová draselná (vz. 1284, 1286, 1287, 1299, 1305, 1328); viz. *obr. 132d*. Sodná popelová skla (vz. 1283, 1288) obsahují 15,9 a 16,7 hm. % Na_2O a kolem 2,6 hm. % K_2O . Vzorek 1283 pochází z torza poháru velkých rozměrů (dochovaná výška 15,4 cm, Ø patky 13,2 cm) vyrobeného z našedlého skla (*Blažková – Vepřeková 2015*, 495). Skla mixed alkali (vz. 1282, 1306) neboli popelová draselno-sodno-vápenatá obsahují 4,5 a 5,0 hm. % Na_2O ; 7,9 a 10,8 hm. % K_2O . Dva fragmenty popelových draselných skel vz. 1305 a 1328 mají poměr K_2O/CaO vyšší než jedna, což znamená, že draselná složka převažuje nad vápenatou a mohlo by jít již o skla, v jejichž případě se do sklářského kmene záměrně přidávala potaš. U vzorků 1286 a 1287 je tomu naopak, tj. CaO převládá nad K_2O . Analyzované fragmenty z odpadní jímky A (5215)



Obr. 132: Binární grafy závislosti CaO vs. K₂O (hm. %) skleněné matrice rozdělené podle odpadních jímek. Sestavila Š. Jonášová.

Fig. 132: Binary variation plots CaO vs. K₂O (wt. %) for glass matrix grouped by individual cesspits. Compiled by Š. Jonášová.

pocházejí z širokého časového intervalu od vrcholného středověku až po vrcholnou renesanci (druhá polovina 15. až první čtvrtina 17. století), čemuž odpovídají i výsledky analýz chemického složení.

V analyzovaném souboru byly identifikovány tři druhy skel – 1. draselno-vápenatá popelová, 2. sodno-vápenatá, 3. sklo typu mixed alkali. Mezi vzorky převažují skla popelová draselno-vápenatá. Většina draselno-vápenatých skel má poměr K₂O/CaO menší než jedna. Vzorky, kde poměr K₂O/CaO je vyšší než jedna, pravděpodobně naznačují, že do sklářského kmene byla záměrně přidána potaš (Stern – Gerber 2004, 137). Obsahy P₂O₅ v draselných sklech jsou většinou pod 1 hm. % (výjimkou jsou vz. 1351 a 1355). Vzorky 1351 a 1118 obsahují stejný podíl CaO a K₂O, patrný je ovšem značný rozdíl v obsazích P₂O₅ a MgO. Lze tedy vyslovit hypotézu, že u vz. 1351 draselná složka byla vnesena pouze z popela a u vz. 1118 byla použita i potaš. Při výrobě renesančních skel se přidávala nejen potaš (Smrček 2005a, 389; Cílová – Woitsch 2012, 379), ale také vápenec (Smrček 2005a, 399). Pokud by se do jednoho sklářského kmene přidala k popelu potaš i vápenec, poměr K₂O/CaO by mohl být kolem hodnoty jedna. Pro potvrzení takové hypotézy by bylo nutné zanalyzovat i stopové prvky nebo dokonce izotopové složení některých prvků a výsledky porovnat s možnými surovinami.

Jedno ze tří sodno-vápenatých skel (vz. 1073) identifikovaných ve studovaném souboru lze označit za typ vetro blanco vyráběné v Benátkách. Původ zbylých sodných skel nebyl prozatím objasněn. Zjištěné chemické složení skel typu mixed alkali je značně proměnlivé.

4.2.4. ZÁVĚR

Předložená studie navazuje na archeometrické analýzy raně středověkých skel z Pražského hradu (Černá et al. 2005; Tomková – Zlámalová-Cílová – Vaculovič 2014) a je vůbec prvním svého druhu pro renesanční skla z této lokality. Z provedených analýz převážně vyplývá, že ve studovaném souboru 40 vzorků dominuje draselno-vápenaté sklo. Chemické složení skel nalezených v jímce R (1609) si je vzájemně velmi podobné, a lze tak vyslovit hypotézu, že zkoumané nádoby mohou pocházet z jedné sklářské hutě. Uvedené výsledky studia chemického složení skel představují v současnosti nejpočetnější kolekci analyzovaného raně novověkého skla v Čechách.¹⁸¹ I přesto však zatím nelze předložit obecné závěry k zastoupení jednotlivých chemických typů skel používaných na renesančním Pražském hradě. Navazující analýzy, jejich vyhodnocení, detailnější interpretace nejen chemického složení matrice, ale také dekorů, jakož i začlenění výsledků těchto expertiz do středoevropského kontextu a porovnání se starší středověkou produkcí představuje úkol budoucího studia.

¹⁸¹ Souborně byly publikovány nálezy renesančních a barokních skel z lokalit na Moravě, Slovensku a v Rakousku (Sedláčková – Rohanová et al. 2016).

č. vzorku	jímka	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O/CaO
1344	S(2328)	1.31	2.15	63.04	1.51	0.71	0.09	0.33	14.75	15.22	0.19	0.49	0.21	0.97
1345	S(2328)	1.25	2.23	62.97	1.85	0.69	0.05	0.29	13.69	15.71	0.31	0.61	0.34	0.87
1349	S(2328)	0.32	2.77	62.32	1.69	0.81	0.22	0.01	14.22	16.35	0.32	0.74	0.23	0.87
1350 [#]	S(2328)	0.60	2.67	64.86	1.84	0.66	0.23	0.05	11.57	15.94	0.12	0.79	0.55	0.73
1351	S(2328)	1.10	3.70	56.86	2.72	1.52	0.01	0.10	13.09	18.55	0.15	0.34	1.85	0.71
1352	S(2328)	4.05	4.18	59.51	2.16	1.10	0.14	0.17	8.01	18.67	0.50	0.85	0.65	0.43
1353	S(2328)	1.19	2.09	64.50	1.39	0.64	0.09	0.26	13.99	14.87	0.19	0.59	0.19	0.94
1355	S(2328)	0.58	3.97	57.60	4.44	1.05	0.18	0.00	11.71	18.04	0.30	1.34	0.79	0.65
1357	S(2328)	1.22	2.85	61.34	1.32	0.85	0.16	0.18	14.94	15.96	0.25	0.77	0.16	0.94
1360	S(2328)	2.01	3.30	64.08	1.61	0.61	0.18	0.30	9.83	16.74	0.12	1.03	0.17	0.59
1073	PHV	13.39	3.29	66.03	1.38	0.13	0.09	0.77	4.39	9.50	-	0.54	0.49	-
1076	PHV	0.89	2.40	60.26	1.85	0.78	0.13	0.17	16.25	16.24	0.23	0.64	0.15	1.00
1077	PHV	2.51	3.26	63.72	1.67	0.62	0.14	0.37	9.93	16.80	0.10	0.73	0.15	0.59
1078	PHV	2.52	3.24	63.61	1.73	0.62	0.14	0.36	9.98	16.81	0.16	0.72	0.13	0.59
1079	PHV	0.97	2.79	62.21	2.21	0.91	0.26	0.09	12.11	16.95	0.09	0.98	0.41	0.71
1082	PHV	0.95	2.75	62.08	2.15	0.92	0.27	0.10	12.15	17.12	0.06	0.99	0.46	0.71
1085	PHV	2.61	2.95	63.10	1.43	0.66	0.07	0.25	10.98	16.37	0.06	1.28	0.23	0.67
1089	PHV	1.53	2.83	64.17	1.65	0.87	0.11	0.25	14.09	13.67	0.09	0.49	0.24	1.03
1097	PHV	1.00	3.10	60.38	2.24	0.76	0.19	0.09	12.95	17.95	0.07	0.87	0.40	0.72
1377*	PHV	2.53	2.71	63.74	2.11	0.55	-	0.43	7.62	16.64	0.06	0.89	0.59	0.46
1111	R(1609)	1.30	2.10	63.85	1.39	0.66	0.10	0.30	13.35	15.81	0.24	0.71	0.20	0.84
1112	R(1609)	1.80	2.27	62.25	1.56	0.70	0.06	0.35	13.61	16.35	0.22	0.64	0.17	0.83
1113	R(1609)	1.31	2.10	63.87	1.38	0.66	0.07	0.28	13.38	15.80	0.25	0.69	0.22	0.85
1114	R(1609)	1.33	2.13	63.83	1.38	0.65	0.09	0.28	13.36	15.81	0.25	0.68	0.20	0.85
1115	R(1609)	1.57	2.36	63.07	1.78	0.60	0.06	0.34	12.88	16.14	0.23	0.63	0.33	0.80
1116	R(1609)	1.11	2.53	64.21	1.64	0.66	0.17	0.21	12.59	15.73	0.23	0.66	0.25	0.80
1117	R(1609)	1.81	2.27	62.24	1.56	0.70	0.06	0.35	13.63	16.29	0.25	0.66	0.18	0.84
1118	R(1609)	1.09	2.12	61.37	1.37	0.69	0.10	0.25	13.71	18.18	0.20	0.76	0.14	0.75
1119	R(1609)	1.18	2.45	63.80	1.55	0.66	0.10	0.26	13.50	15.30	0.21	0.77	0.23	0.88
1120	R(1609)	1.44	2.06	63.17	1.33	0.64	0.08	0.32	12.96	17.08	0.21	0.59	0.12	0.76
1282	A(5215)	5.02	2.95	64.15	1.84	0.71	0.20	0.42	7.93	15.39	0.18	0.73	0.47	0.52
1283	A(5215)	15.88	3.82	65.00	1.25	0.18	0.23	0.71	2.63	9.28	0.01	0.56	0.44	-
1284	A(5215)	0.41	2.23	59.89	1.17	0.59	0.17	0.07	17.40	16.96	0.09	0.88	0.15	1.03
1286	A(5215)	0.65	2.62	60.74	1.38	0.71	0.19	0.03	15.07	17.59	0.14	0.62	0.26	0.86
1287	A(5215)	1.44	2.26	63.57	1.75	0.66	0.12	0.20	12.36	15.90	0.20	1.10	0.43	0.78
1288	A(5215)	16.74	4.70	62.78	0.97	0.16	0.23	0.78	2.56	10.58	0.00	0.24	0.25	-
1299	A(5215)	0.93	2.37	63.90	1.32	0.51	0.15	0.09	14.67	14.81	0.06	0.92	0.25	0.99
1305	A(5215)	0.58	3.17	51.70	1.35	0.68	0.19	0.00	23.02	17.88	0.01	0.58	0.84	1.29
1306	A(5215)	4.54	3.24	59.48	1.64	0.72	0.20	0.41	10.79	17.84	0.09	0.77	0.28	0.60
1328	A(5215)	0.43	2.74	56.05	2.00	0.71	0.22	0.03	20.68	15.75	0.02	1.22	0.15	1.31

[#]CoO 0,11 hm. %, *CuO 2,13 hm. %.

Tab. 69: Chemické složení analyzovaných skel (hmotn. %).

Tab. 69: Chemical composition of analysed glass (wt. %).

4.2. A CHEMICAL ANALYSIS OF GLASS FINDS FROM EARLY MODERN WASTE PITS AT PRAGUE CASTLE

The studied glass comes from rescue archaeological excavations at Prague Castle, carried out in the second half of the 1920s. This fact significantly limits the archaeological data available on the find site where the artefacts were discovered. The assemblage had been deposited, and largely ignored, in the depositories of the Institute of Archaeology of the Czech Academy of Sciences in Prague (Prague Castle branch) for over 60 years. Systematic investigation commenced in the first half of the 1990s (Frolík – Žegklitzová 2005). The waste pits containing the finds of glass are dated, based on assemblies of pottery and glass, to the Renaissance period, with possible overlaps into both the High Middle Ages and the Baroque period. Their dating is relatively broad and results from a comparison with other archaeological finds. In the catalogue Blažková – Vepřeková 2015, the individual glass artefacts are dated based on a time interval in which a given shape had been common. Consequently, the dating of a particular artefact need not necessarily correspond to the chronological determination of a given waste pit. The archaeological value of the glass finds from Prague Castle is enhanced by the fact that all of them come from the same find environment, i.e., the waste pits and their dating fall into a single historical epoch. It should be noted however, that they come from different social environments.

The studied glass samples include those found in waste pits R, S, A and in Vikářská St No. 37/IV (fig. 131). Ten representative glass fragments were selected for analysis from each waste pit. Since the analyses presented here represent the first data for Renaissance glass from Prague Castle, diverse types of glasses were intentionally studied. The goal of the project is to show the chemical composition of the matrix and to outline the issues involving the glass found at Prague Castle.

All samples, which were analysed at the Geological Institute of the Czech Academy of Sciences in Prague, were catalogued and entered into the VITREA database (VITREA [online]); the goal of this database is to make the results of chemical analyses of archaeological glass accessible to the scientific public. The individual analysis numbers of the samples correspond to those in the VITREA database and can consequently be retrospectively tracked (tab. 68). The catalogue numbers of individual artefacts are assigned according to those given during the primary documentation of assemblages of glass. The same codes are used in Blažková – Vepřeková 2015, where a detailed description of each artefact is provided, including drawings and photographs.

The glass can be divided to six chemical groups based on their major element composition.

- Sodium-calcium glass $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, which is characterized by a high Na_2O content. They occur in two variants, differing in the source of alkalis (Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96). Based on the source of the sodium alkali, these can be further subdivided into sodium natron and sodium ash (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96, 97),
- potassium-calcium glass $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 96),
- mixed alkali type glass $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97; Henderson 1988; Henderson et al. 2015),
- binary lead glass $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97),
- potassium-lead glass $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Colin – Dungworth 2003; Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá et al. 2005, 342),
- Sodium-lead glass $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Mecking 2013; Černá – Hulínský – Gedeon 2001; Černá – Tomková – Hulínský 2015, 97; Tomková – Zlámalová-Cílová – Vaculovič 2014, 157, 158).

To conduct representative and high-quality analyses of the historical glass, the accurate preparation and documentation of samples is required. A representative part of the fragment was split off to prepare a polished section. Such procedure guarantees that the original glass is analysed instead of any corrosion products. The polished sections were carbon-coated to make the surface conductive. This approach allows a negative charge to be conducted away the analysed surface. The thickness of the carbon layer was approximately 20–30 nm.

The major element composition of the glass was determined using a scanning electron microscope, Tescan Vega 3XMU, equipped with a Bruker energy dispersive detector. The analyses were performed in the Laboratory of Analytical Methods at the Institute of Geology of the CAS in Prague. The microscope was operated under the following conditions: accelerating voltage 15 kV, current intensity of 15, working distance 15 mm. The spectra were collected for 120 s. Analyses were carried out on three selected areas of approximately $100 \mu\text{m}^2$ in size (depending on microscope magnification). The results summarised in Table 69 represent the averages of these three independent measurements. The correction of ZAF type was applied to quantify element content.

On the basis of the results of the chemical analyses, it is possible to divide the studied glass into three basic chemical groups: (1) potassium-ash K_2O -CaO-SiO₂ (2) sodium Na_2O -CaO-SiO₂ and (3) mixed-alkali glass.

Fragments of nine beakers and one goblet were recovered intentionally from waste pit R (1609). All the glass is of a wood ash type. The K_2O /CaO ratio varies between 0.76 and 0.88. The K_2O content in this glass remains relatively constant, whereas the CaO content varies between 15.3 and 18.2 wt.% (fig. 132a). The content variability of the other elements is much less obvious than with the calcium. Sample 1351 is specific due to its high P₂O₅ content.

The fragments from waste pit S represent beakers, goblets, bowls, a bottle and shards of an undeterminable form. Sodium type glass was not identified among the analysed items from this waste pit. Sample 1352 corresponds to a mixed-alkali type. The analyses of this glass displayed 4.0 wt. % Na_2O , and 8.0 wt. % K_2O (fig. 132b). The other analysed fragments are made from wood ash glass with a K_2O /CaO ratio varying between 0.59 and 0.97. Sample 1350 is a fragment of a deep blue beaker; this colour is due to cobalt oxide, which is known to colour glass very intensely even at low concentrations.

Most of the reconstructed artefacts from the waste pit in Vikářská Street No. 37/IV are currently exhibited in the permanent exhibition The Story of Prague Castle. This fact greatly limits the possibility to select materials for analysis. Consequently, only shards of a mirror, beakers, a goblet and bottle were analysed. Analyses demonstrated that the mirror was manufactured from ash sodium-calcium glass. The chemical composition of this sample closely resembles so-called Vetro Blanco/Vitrum Blanchum (*Verità - Zecchin 2009*, 607). This glass is so-called vetro bianco and was produced in Venice. Four samples were manufactured from ash potassium-calcium glass with a Na_2O content of approximately 2.5 wt. %; samples 1077, 1078 and 1085 have a similar K_2O /CaO ratio. Sample 1377 differs in the potassic component. This goblet (humpen-type) has a deep green colour. The colouring is caused by the presence of CuO. Other analysed glass is of ash potassium-calcium type; the content of sodic component is about 1 wt. %. Two glass samples (1076, 1089) have a K_2O /CaO ratio of approximately 1, and others attain a K_2O /CaO ratio of 0.7 (fig. 132c). The chemical composition of samples 1077 and 1078 are indistinguishable and consequently it can be expected that both fragments are part of a single vessel, and the missing shards did not allow for a reconstruction of the fragments to form the original shape of the artefact. Also the analyses of samples 1079 and 1082 are identical. The content of the calcic component in eight ash potassium-calcium glass samples is relatively quite similar, varying from 16.2 to 17.9 wt. %. Exceptions are sample 1089 (bottle with filaments) in which the CaO content is 13.7 wt. %, and the sodium glass of sample 1073. These eight glass samples display a highly variable content of potassic component; the K_2O content varies between 9.9 and 16.2 wt. %.

The analysed fragments from waste pit A represent beakers, goblets, window glass and a bottle. They correspond to an ash sodium glass type, mixed-alkali glass type and, similarly to other investigated waste pits, mostly an ash potassium glass type. The ash sodium glass contains 15.9 and 16.7 wt. % Na_2O , and approximately 2.6 wt. % K_2O . Sample 1283 was taken from a fragment of a large beaker (preserved height of 15.4 cm and foot diameter of 13.2 cm), produced from greyish glass (fig. 132d). This colouring implied a foreign origin, a hypothesis which has been confirmed by chemical analysis. Mixed-alkali glass (samples 1282, 1306) or ash sodium-potassium-calcium glass contains 4.5 and 5.0 wt.% Na_2O ; 7.9 and 10.8 wt.% K_2O . Two fragments of ash potassium glass attain a K_2O /CaO ratio larger than one. This means that the potassic component dominates over calcic and consequently these glass fragments may correspond to material where potash had been intentionally added to the glass batch. In samples 1286 and 1287, the opposite is true, i.e. CaO dominates over K_2O . The analysed items from the waste pit are dated to the broad period between the High Middle Ages to the High Renaissance (second half of the 15th century to the first quarter of the 17th century), which corresponds to the results of the chemical study.

The current study involves the archaeometric analyses of early medieval glass from Prague Castle, and is the first of this type ever involving Renaissance glass in Bohemia. The performed analyses shows that potassium-calcium glass dominates among the forty analysed samples. The chemical composition of the various glass fragments found in waste pit R is similar, and consequently it is possible to postulate the hypothesis that the analysed vessels could represent the products of a single glassworks. The assemblage of chemically analysed glass represents the most extensive collection of analysed Early Modern glass in Bohemia. However, given the current state knowledge, it is not yet possible to clearly determine the proportion of individual chemical glass types used at Prague Castle during the Renaissance period. The next goals are the conducting of further analyses, their evaluation, a more detailed interpretation of not only the chemical composition of the matrix but also the decorations, and the integration of the results of these studies into a central European context.

4.3. CHEMICKÝ PRŮZKUM RANĚ NOVOVĚKÝCH SKEL Z ODPADNÍ JÍMKY R Z PRAŽSKÉHO HRADU

Alexandra Kloužková – Simona Randáková

V rámci projektu, který se zabýval nálezy z renesančních odpadních jímek z areálu Pražského hradu, byl analyzován soubor historických skel (*tab. 70*). Devět vzorků pochází z nádob, které byly nalezeny v odpadní jínce R,¹⁸² datované do poslední třetiny 16. až první třetiny 17. století. Skleněná drť je pak z renesanční číše, která je součástí nálezového souboru z odpadní jímky ve Vikářské ulici čp. 37/IV, datované do stejného období jako jímka R. Na Ústav skla a keramiky VŠCHT Praha bylo předáno devět fragmentů renesančních skel a jedna ampulka skleněné drti. K chemické analýze byly záměrně vybrány předměty, které na první pohled náleží k méně běžné dobové produkci a u nichž se předpokládala zahraniční provenience. Konkrétně je to fragment chalcedonového poháru (*PH1609-ds-Č-03*) a fragment neurčitelného vícebarevného zlomku skla (*PH1609-ds-N-10*). I další fragmenty skleněných nádob se řadí mezi ojedinělé nálezy – patka pravděpodobně číše ze stáčených modrých vláken (*PH1609-ds-N-04*) a fragment kupy poháru malované emailem (*PH1609-ds-N-09*). Analýza skleněné drti číše (*PHV-ds-Č-01*) z odpadní jímky z Vikářské ulice čp. 37/IV byla provedena proto, že při vytváření fotodokumentace došlo k poškození číše. Cílem práce bylo stanovit chemické složení skel metodou rentgenové fluorescence XRF. Výsledky chemických analýz budou zařazeny do on-line databáze VITREA. Další částí byla identifikace barev dekoru pelikána na střepu *PH1609-ds-N-09*.

Obr. označení	Inv. číslo	Datace století, specifikace	Odpadní jímka	Vzorek	Typ analýzy
A	PHV-ds-Č-01	1/4 17. st., z renesanční číše, pravděpodobně Čechy	Vikářská čp. 37/IV	prášek	XRF
B	PH1609-ds-N-02	17. st., pravděpodobně Čechy, sklo foukané do formy	R	prášek	XRF
C	PH1609-ds-Č-03	pravděpodobně 15. st., Benátky, Itálie, chalcedonové sklo	R	prášek, z plochy	XRF
D	PH1609-ds-N-04	2/2 16. – 1/4 17. st., Čechy, patka dna navíjeného z vlákna	R	prášek	XRF
E	PH1609-ds-P-12	1/4 17. st., pravděpodobně Čechy, dřík z natavených tordovaných stáčených tyčinek	R	prášek	XRF
F	PH1609-ds-P-22	2/2 16. – 1/4 17. st., Čechy, dekor „síťování“	R	prášek	XRF
G	PH1609-ds-N-07	2/2 16. – 1/4 17. st., pravděpodobně Čechy, střep s malinovým nálepem	R	prášek, z dekoru	XRF, μ XRD, RS, pXRF
H	PH1609-ds-N-08	2/2 16. – 1/4 17. st., pravděpodobně Čechy emailová malba a zbytky zlaté bordury	R	prášek	XRF
I	PH1609-ds-N-09	2/2 16. – 1/4 17. st., Čechy, emailová malba	R	prášek	XRF
J	PH1609-ds-N-10	pravděpodobně 4/4 17. st., pravděpodobně Benátky, Itálie, vícebarevné sklo	R	z obou ploch	XRF

Tab. 70: Seznam vzorků dodaných střepů na analýzu XRF, typ provedené analýzy.

Tab. 70: List of the analysed samples and performed analyses.

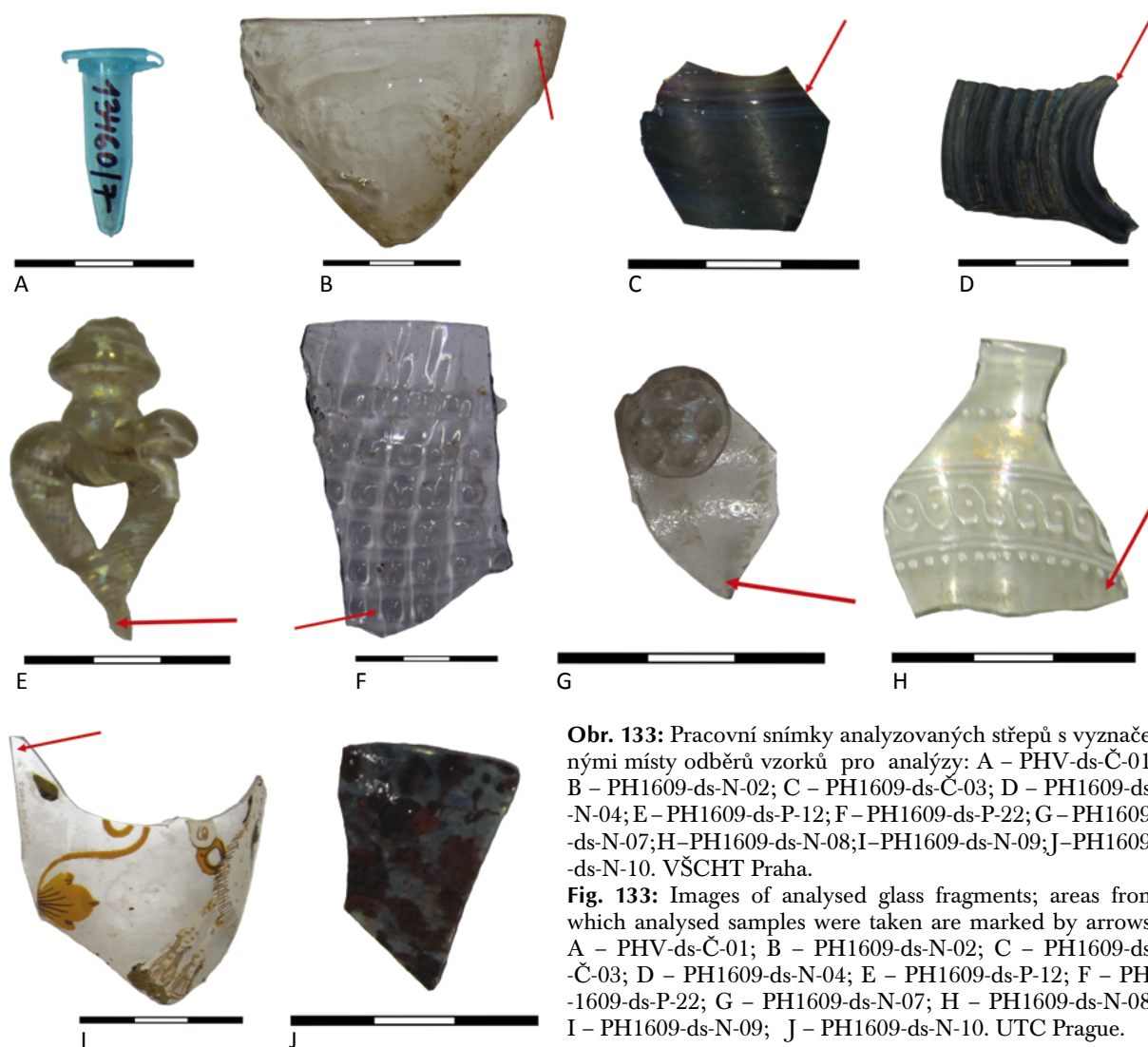
4.3.1. STANOVENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ SKEL Z JÍMEK NA PRAŽSKÉM HRADĚ

Chemická složení historických skel byla hodnocena především na práškových vzorcích. Z devíti fragmentů byl pro analýzu skla odebrán malý úlomek (*obr. 133*), který byl následně rozdrcen a rozetřen na jemný prášek v achátové misce a zalisován do předem připraveného kelímku z kyseliny borité. Vzorky *PH1609-ds-Č-03* a *PH1609-ds-N-10* byly vhodné i k měření z plochy.¹⁸³ Tato doplňující analýza byla pro vzorek *PH1609-ds-Č-03* provedena z důvodu „unikátnosti“ tohoto střepu a možnosti posouzení použitelnosti metody ve vztahu k případným korozním produktům přítomným na povrchu střepu.¹⁸⁴ U vzorku

¹⁸² Označení jímky a její popis včetně specifikace, datace a použitých kódů analyzovaných vzorků odpovídají údajům (v případě vzorků inventárním číslem jednotlivých nálezů), které jsou publikovány (*Blažková – Vepřeková 2015*).

¹⁸³ Vzorky byly poměrně ploché a dostatečně veliké, takže chyba měření vlivem zakřivení byla minimální.

¹⁸⁴ V porovnání analýz z povrchu k práškovému vzorku byly identifikovány nižší obsahy oxidů Ba (z 1,7 na 1,2 hmotn. %); Mn (z 2,5 na 2,1); mírně stoupl obsah Al_2O_3 (z 1,3 na 1,8). Obsah ostatních složek byl téměř shodný.



Obr. 133: Pracovní snímky analyzovaných střepů s vyznačenými místy odběrů vzorků pro analýzy: A – PHV-ds-Č-01; B – PH1609-ds-N-02; C – PH1609-ds-Č-03; D – PH1609-ds-N-04; E – PH1609-ds-P-12; F – PH1609-ds-P-22; G – PH1609-ds-N-07; H – PH1609-ds-N-08; I – PH1609-ds-N-09; J – PH1609-ds-N-10. VŠCHT Praha.

Fig. 133: Images of analysed glass fragments; areas from which analysed samples were taken are marked by arrows: A – PHV-ds-Č-01; B – PH1609-ds-N-02; C – PH1609-ds-Č-03; D – PH1609-ds-N-04; E – PH1609-ds-P-12; F – PH1609-ds-P-22; G – PH1609-ds-N-07; H – PH1609-ds-N-08; I – PH1609-ds-N-09; J – PH1609-ds-N-10. UTC Prague.

PH1609-ds-N-10 bylo provedeno měření z povrchu z důvodu velmi malého vzorku a ojedinělosti nálezů, pro porovnání byly měřeny obě strany (h – hladká, r – hrubá plocha). Analýzy byly provedeny sekvencním vlnově disperzním (WD) rentgenovým spektrometrem ARL 9400 XP+. Získaná spektra byla vyhodnocena programem Uniquant 4. Touto metodou je možné stanovit semikvitatativní obsah jak základních složek, tak dalších příměsí. Nelze však přímo stanovit některé prvky např. Li, B, Be, C, N, F. Vzhledem k časovému zařazení střepů, nebyl hodnocen bór.¹⁸⁵ Výsledky analýz ve formě nejběžnějších oxidů (získáno přepočtem) jsou uvedeny v souhrnné tabulce 71 (zaokrouhleno dle odchylek) a následně ve formě binárních diagramů (graf 40).

Z naměřených hodnot je zřejmé, že se jedná o vápenato-draselná skla, vzhledem k obsahu P_2O_5 se surovinou vycházející z popela pravděpodobně bukového (Cilová – Woitsch 2005, 128). Poměr K_2O/CaO se pohybuje v rozmezí od 0,73 do 1,14. Interval obsahů obou složek jsou obdobné resp. u K_2O se obsah pohybuje v rozmezí 10,7–16,0 hmotn. % a obsah CaO od 12,0–16,0 hmotn. %. Sklo D (PH1609-ds-N-04) má jako jediné poměr $K_2O/CaO > 1$, obsah P_2O_5 však není výrazně nižší oproti ostatním hodnoceným sklům (graf 40B), i zde lze předpokládat záměrně přidávanou potaš.¹⁸⁶ U skla s malinovým vzorem

185 Použití bóru ve sklech bylo známo ve starověku (Greenwood – Earnshaw 1993, 174), u nás je zdokumentováno k r. 1685 (Drahotová 2005, 200) a u čistě ledkového kmene (Šmrček 2005a, 402).

186 V současné době může termín „potaš“ znamenat K_2CO_3 nebo různé ve vodě rozpustné draselné soli (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , a $K_2SO_4 + MgSO_4$), tzn. i hnojiva. V historii se tento termín používal pro složky dřevěného popela rozpustné ve vodě, které obsahovaly především K_2CO_3 (Housegroft – Sharpe 2014, 320).

Cilová – Woitsch (2005, 125–134) publikovali poznatky o použití popela a potaše ve střední Evropě k výrobě skla od středověku do 19. st. století včetně experimentálního projektu zahrnujícího přípravu těchto surovin. Možnost přidavku potaše do sklářského kmene diskutuje práce (Cilová 2010, 204).

Obr./ označení	Vzorek PH	Obsah složky [hmotn.%]											poměr K ₂ O/CaO
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	
A	PHV-ds-Č-01	63	1,7	0	0,5	16	0,2	13	0,7	2,5	0,9	1	0,81
B	1609-ds-N-02	65	1	0	0,3	14	0,05	13	1,3	2	0,8	1	0,93
C	1609-ds-Č-03 prášek	59	1,3	4,2	0,7	12	0,2	10,7	2	2,5	0,8	1,1	0,89
C	1609-ds-Č-03 kus	60	1,8	4,1	0,6	12	0,2	11	2	2,1	0,7	1	0,92
D	1609-ds-N-04	61	2	0,02	1,3	14	0,1	16	0,2	2,3	1	1	1,14
E	1609-ds-P-12	67	0,9	0	0,3	13	0,04	13	1,9	1,7	0,6	1	1
F	1609-ds-P-22	63	1,2	0,03	0,3	16	0,08	13	0,5	2,5	0,97	0,8	0,81
G	1609-ds-N-07	65	1,2	0,01	0,3	15	0,2	12	1,1	1,7	0,7	0,9	0,8
H	1609-ds-N-08	65	1,6	0,1	0,5	15	0,08	11	0,7	2,2	0,9	1,1	0,73
I	1609-ds-N-09	65	1	0	0,2	16	0,2	12	0,6	1,7	0,8	0,8	0,75
J	1609-ds-N-10 h	62	1,6	0,32	0,4	14	0,2	14	1,2	2,7	0,7	1,1	1
J	1609-ds-N-10 r	62	1,5	0,36	0,4	14	0,2	14	1,2	2,7	0,7	1,2	1

Obr./ označení	Vzorek PH	Obsah složky [hmotn.%]														
		SO ₃	Cl	SnO ₂	NiO	Sb ₂ O ₃	CuO	ZnO	Ag ₂ O	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	BaO	As ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Bi ₂ O ₃
A	PHV-ds-Č-01	0,3	0,2					0,04		0,1			0,3	0,02		
B	1609-ds-N-02	0,3	0,3					0,01		0,05			0,2	0,04		
C	1609-ds-Č-03 prášek	0,2	0,1	2,1	0	0,6	0,4	0,02	0,06	0,01	0,05	0,03	1,7			
C	1609-ds-Č-03 kus	0,6	0,3	1,9	0,02	0,5	0,3	0,02	0,05	0,02	0,05	0,02	1,2			
D	1609-ds-N-04	0,05			0,03			0,05		0,08	0,06		0,16	0,04	0,07	0,03
E	1609-ds-P-12	0,2	0,3				0,02	0,03		0,04	0,04		0,2			
F	1609-ds-P-22	0,3	0,08	0,07			0,01	0,03		0,08	0,1		0,3			
G	1609-ds-N-07	0,2	0,4				0,01	0,02		0,01	0,06	0,03	0,3			
H	1609-ds-N-08	0,3	0,1				0,03	0,05		0,06	0,08	0,02	0,3			
I	1609-ds-N-09	0,3	0,3				0,02	0,03		0,02	0,06	0,04	0,6			
J	1609-ds-N-10 h	0,3	0,2	0,7	0,01		0,04	0,01		0,01	0,05	0,02	0,7			
J	1609-ds-N-10 r	0,3	0,2	0,8	0,01	*	0,04	0,02		0,01	0,05	0,02	0,6			

* 0,01 hmotn. % Cr₂O₃

Tab. 71: Semikvantitativní chemická složení vzorků skel.

Tab. 71: Semi-quantitative chemical composition of glass samples.

(obr. 133G; PH1609-ds-N-07) bylo zjištěno velmi podobné složení jako údaje publikované pro renesanční sklo s obdobným dekorem (Sedláčková – Rohanová 2015, 316).¹⁸⁷

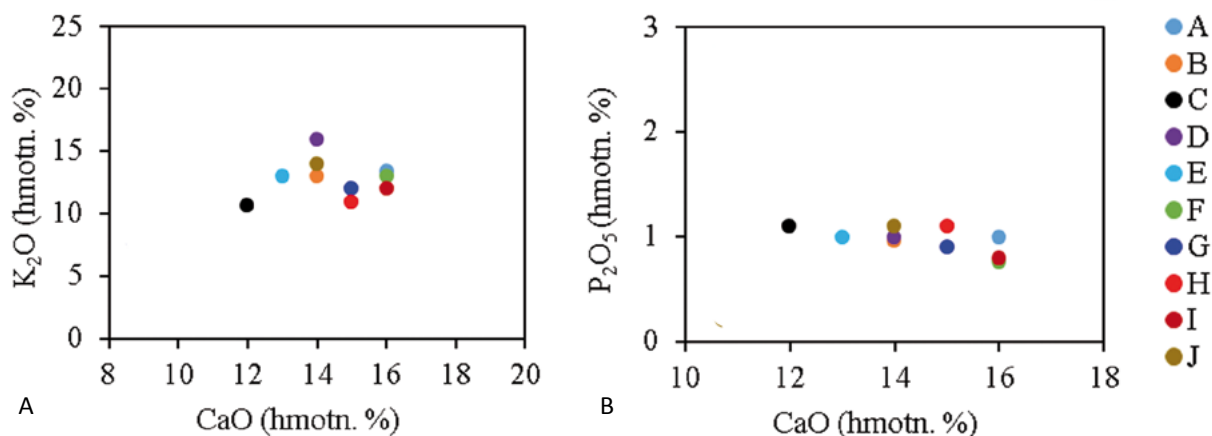
Velmi zajímavý je cca 4% obsah PbO u vzorku C (PH1609-ds-Č-03), který se tímto obsahem a širokým zastoupením barvicích a kalících složek (především oxidů Sn,¹⁸⁸ Cu, Ag, Sb) z analyzovaného souboru vymyká. Nejen podle typického dekoru, ale i podle identifikovaného chemického složení se jedná o tzv. chalcedonové sklo (Hais 2005, 433; Veritá 2013, 59).¹⁸⁹ Jistou podobnost z hlediska barevnosti vykazuje i vzorek PH1609-ds-N-10, který však buď neobsahuje příslušné barvicí složky vůbec (oxidy Sb, Ag) nebo podstatně méně oproti předchozímu vzorku (oxidy Cu a Sn). Rovněž obsah oxidu Pb je výrazně nižší (0,4 hmotn. %). U tří vzorků (PHV-ds-Č-01, PH1609-ds-N-02 a PH1609-ds-N-04) byly naměřeny velmi nízké obsahy oxidu As vnesené pravděpodobně ve formě nečistot. U vzorku PH1609-ds-N-04 byl identifikován velmi nízký obsah oxidů Co, který díky své intenzivní barvicí schopnosti vedl k temně modrému probarvení skla. Jeho odstín byl ovlivněn přítomností oxidu Ni, který byl příměsí oxidů Co. Obě složky byly vnášeny společně, pravděpodobně ve formě šmolky (Hais 2005, 443).¹⁹⁰

187 V této práci byla publikována složení středověkých a renesančních skel, složení vzorku s malinovým dekorem bylo stanoveno stejnou metodou a spektrometrem: 61,7% SiO₂; 0,9% Al₂O₃; 16,5% CaO; 15,1% K₂O; 0,9% Na₂O; 2,1% MgO; 0,9% MnO; 0,3% Fe₂O₃; 1,0% P₂O₅; 0,05% TiO₂; 0,2% BaO; 0,2% SO₃; 0,01% CuO; 0,06% SrO; 0,04% Rb₂O; 0,05% ZnO. Další práce autorů (Jordánková – Rohanová – Sedláčková 2014, 258; Sedláčková – Rohanová et al. 2016) obsahují analýzy renesančních skel obdobného typu.


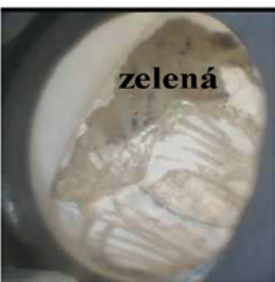
188 Jednou z možností výroby zakalených skel je přidavek kaliva. Používaly se např. oxidy s vysokým indexem lomu a nízkou rozpustností ve sklovině (Fanderlík 2009, 220, 259), nejstarším kalivem byl SnO₂ (např. kalivo starověkých egyptských skel a glazur). Podle literatury byl hojně používán od 14. do 18. století, ale pro běžné české sklářské hutě prý bylo kalení cínem drahé, a proto není v receptářích příliš zmiňováno (Hais 2005, 405). Další možností je fosforečné kalení ve formě fosforečnanu vápenatého, typického pro výrobu opalinů a koštěnek, surovinou byla kostní moučka. Ve sklech z 15.–17. století lze v setinách % nalézt As₂O₅, přidával se především do křišťálových skel, kde plnil funkci čeriva (Hais 2005, 406).

189 Hais (2005, 434) uvádí, že barevnost chalcedonových (achátových) skel byla dána speciálním složením vsázky a hutně tvarovacími technikami. Ve většině receptů bylo uváděno stříbro, popř. měď, cín, železo a saze (ty vedly k redukci Cu složky). Veritá (2013, 59) uvádí přítomnost koloidního stříbra v chalcedonových benátských sklech s tím, že některé historické recepty popisují obdobný způsob přípravy, jaký se v současnosti používá v Muranu.

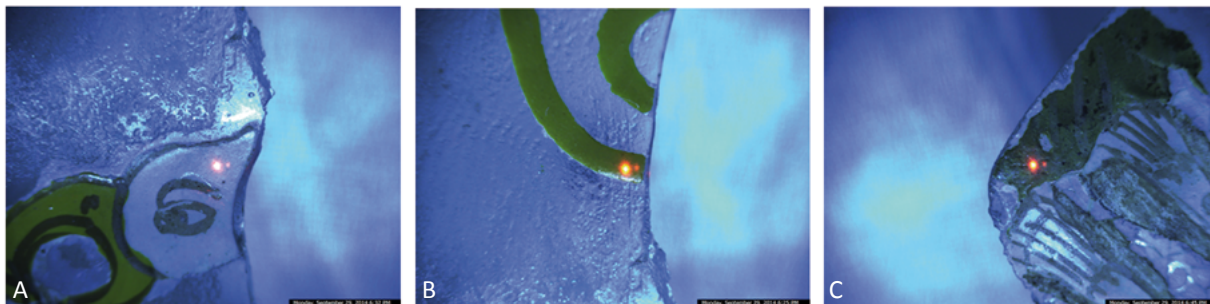
190 Šmolka byla vyráběna z kobaltové rudy, písku a potaše od roku 1540 (Smrček 2005b, 443).



Graf 40: Binární grafy vyjadřující složení analyzovaných vzorků: A – závislosti CaO vs. K₂O (hmotn. %) zde se symboly pro PHV-ds-Č-01 a PH1609-ds-P-22 překrývají, proto bod příslušející PHV-ds-Č-01 není patrný; B – závislosti CaO vs. P₂O₅ (hmotn. %), zde je překryv symbolů PH1609-ds-N-02 s PH1609-ds-N-04 a PH1609-ds-P-22 s I pro PH1609-ds-N-09. **Graph 40:** Binary diagram of chemical composition of analysed samples: A – CaO-K₂O diagram (wt. %), signs of samples PHV-ds-Č-01 and PH1609-ds-P-22 overlap; B – CaO-P₂O₅ diagram (wt. %), signs of samples PH1609-ds-N-02 and PH1609-ds-N-04 overlap as well as signs of samples a PH1609-ds-P-22 s I and PH1609-ds-N-09 UTC Prague.

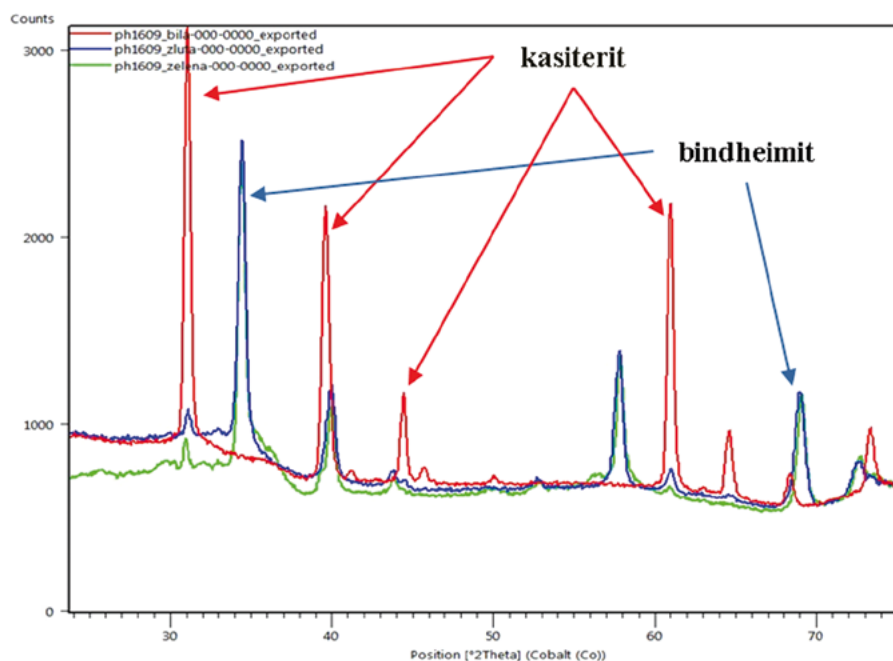
Protokol o měření				Protokol o měření			
XL3-92841				XL3-92841			
Reading No		26		Reading No		27	
Mode		General Metals		Mode		General Metals	
Time		2014-10-03 03:43		Time		2014-10-03 03:45	
Duration		37.29		Duration		42.56	
Units		%		Units		%	
Sigma Value		2		Sigma Value		2	
Sequence		Final		Sequence		Final	
Alloy1		No Match : *7.16		Alloy1		No Match : *7.82	
Alloy2		No Match : *7.16		Alloy2		No Match : *7.90	
Flags				Flags			
SAMPLE		Vzorek 1		SAMPLE		Vzorek 2	
HEAT				HEAT			
LOT				LOT			
BATCH				BATCH			
MISC				MISC			
NOTE				NOTE			
							
		žlutá				zelená	
	%	±	Error		%	±	Error
Sb	*7.005	±	0.141	Sb	*3.648	±	0.102
Sn	*1.762	±	0.073	Sn	*7.228	±	0.181
Cd	0	:	N/A	Cd	0	:	N/A
Pd	0	:	N/A	Pd	0	:	N/A
Aq	0	:	N/A	Aq	0	:	N/A
Ru	0	:	N/A	Ru	0	:	N/A
Mo	0	:	N/A	Mo	0	:	N/A
Nb	0	:	N/A	Nb	0	:	N/A
Zr	0.082	±	0.014	Zr	0.154	±	0.013
Bi	0.185	±	0.073	Bi	0.306	±	0.056
Pb	*71.621	±	0.600	Pb	*45.410	±	0.481
Se	0	:	N/A	Se	0	:	N/A
Au	0	:	N/A	Au	0	:	N/A
W	0	:	N/A	W	0	:	N/A
Zn	0	:	N/A	Zn	0.147	±	0.019
Cu	0.050	±	0.019	Cu	0	:	N/A
Ni	0	:	N/A	Ni	0	:	N/A
Co	0	:	N/A	Co	0	:	N/A
Fe	1.669	±	0.107	Fe	2.066	±	0.116
Mn	0.437	±	0.088	Mn	0.708	±	0.103
Cr	0.225	±	0.023	Cr	0.159	±	0.026
V	0.126	±	0.020	V	0.163	±	0.026
Ti	0.487	±	0.033	Ti	0.621	±	0.042
Al	1.842	±	0.622	Al	4.508	±	0.598
S	0	:	N/A	S	0	:	N/A
P	0.418	±	0.063	P	1.689	±	0.091
Si	14.093	±	0.299	Si	32.970	±	0.343
Mg	0	:	N/A	Mg	0	:	N/A

Obr. 134: Protokoly měření chemického složení barevného dekoru vzorku PH1609-ds-N-09. VŠCHT Praha. **Fig. 134:** Reports on chemical composition of coloured decorations of sample PH1609-ds-N-09. UTC Prague.



Obr. 135: Lesklé body odpovídají místu zaměření resp. analyzovanému místu barev: A – bílé; B – žluté; C – zelené vzorku *PH1609-ds-N-09*. VŠCHT Praha.

Fig. 135: Luminous points show analysed coloured areas of sample *PH1609-ds-N-09*: A – white; B – yellow; C – green. UTC Prague.



Obr. 136: Překryv difraktogramů tří analyzovaných barev vzorku *PH1609-ds-N-09*. VŠCHT Praha.

Fig. 136: XRD patterns of three analysed colours of sample *PH1609-ds-N-09*. UTC Prague.

4.3.2. IDENTIFIKACE SLOŽENÍ EMAILOVÉ BARVY NA SKLE U VZORKU S DEKOREM PELIKÁNA PH1609-DS-N-09

Chemické složení barev bylo identifikováno přenosným XRF spektrometrem (NITON XL3t 980 GOLDD+), avšak z hlediska kvantity jsou tyto hodnoty (*obr. 134*) pouze informativní a byly použity jako vstupní data pro následná měření mineralogického složení.

Mineralogické složení bylo hodnoceno mikrodifrací (MicroXRD microdifraction system D8 Discover, 2D Vantech detector). Bílá barva byla analyzována z místa vyznačeného na *obr. 135A*. Hlavní barvicí složkou byl kasiterit (SnO_2). Ve žlutém (*obr. 135B*) a zeleném (*obr. 135C*) dekoru byl identifikován bindheimit¹⁹¹ a kasiterit. Vzájemná přítomnost složek Pb a Sn naznačuje i přítomnost tzv. olovnatocíníčitě žlutí.¹⁹² Překryv barevných vrstev dekoru pelikána dokumentuje *obr. 136*, který obsahuje difraktogramy tří analyzovaných barev.

¹⁹¹ Minerál bindheimit $\text{Pb}_2\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6$ (O, OH) je obdobou neapolské žlutí ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), která je jedním z nejstarších umělých pigmentů a byla identifikována již ve vzorcích skla z 18. dynastie ve Egyptě. Po 17. století byla údajně jediným žlutým pigmentem používaným při výrobě skla (*Šimůnková – Bayerová 1999, 47*). Vzniká při krystalizaci z taveniny olovnatého skla obsahující příměs sloučenin Sb. Bindheimit je většinou zbarven žlutě, ale bývá i zelený, šedý, bílý (*Czech fossils and minerals [online]*).

¹⁹² Existuje ve dvou modifikacích: I – Pb_2SnO_4 a II – $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{SiO}_7$. Byl používán jako kalivo, druhý typ (někdy zaměňován za neapolskou žlutí) byl identifikován např. v římském úlomku ze 4. století (*Šimůnková – Bayerová 1999, 48, 49*). Vzniká rovněž krystalizací z olovnatého skla obsahujícího oxidy Sn a Sb. Mřížkové parametry a polohy linií obou žlutých pigmentů (neapolské a olovnatocíníčitě) jsou velmi podobné (*Grygar a kol. 2006, 86*).

Kasiterit byl rovněž potvrzen Ramanovou spektroskopií (Ramanův disperzní spektrometr DXR a mikroskop Olympus Thermo-Nicolet, USA). Významnou barvicí složkou zelené a hnědé barvy jsou také oxidy Fe. Hlavním tavným použitých barev byl PbO.

4.3.3. ZÁVĚR

Celkem bylo analyzováno devět vzorků renesančních skel z odpadní jímky R a jeden z jímky ve Vikářské ulici čp. 37/IV. Na základě identifikovaného chemického složení je lze zařadit mezi vápenato-draselná skla se surovinou na bázi popela, pravděpodobně bukového. Jde o domácí výrobu. Zajímavým nálezem je tzv. chalcedonové sklo (*PH1609-ds-Č-03*) s cca 4% obsahem PbO a přítomností poměrně velkého spektra kalících a barvicích složek (především oxidů Sn, Cu, Ag, Sb). Typově podobný vzorek *PH1609-ds-N-10* je pravděpodobně „napodobeninou“ chalcedonového skla, protože sice obsahuje SnO₂ s mírnou příměsí tavící složky PbO, ale výše uvedené barvicí příměsi přítomny téměř nejsou. Velmi nízký obsah oxidů Co doprovázený NiO byl potvrzen u zlomku temně modré patky stáčené z vláken. Barevná dekorace s výjevem pelikána na vzorku *PH1609-ds-N-09* obsahuje nízkotavitelné olovnato-křemičité emaily, v případě bílé je barvicí a zároveň i kalící složkou kasiterit (SnO₂), u žluté a zelené je to především bindheimit; stupeň zabarvení je dán poměrem Sn/Sb a dalšími příměsemi (zejména oxidů Fe).

4.3. CHEMICAL RESEARCH OF EARLY MODERN GLASS FROM WASTE PIT R AT PRAGUE CASTLE

The assemblage of historical glass was analysed within a project dealing with archaeological finds from Renaissance waste pits at Prague Castle (*Blažková – Vepřeková 2015*). Nine samples of glass came from vessels which were found in waste pit R (*tab. 70*), dated between the last third of the 16th century and the first third of the 17th century. The glass fragments are from a Renaissance beaker belonging to finds from the waste pit at Vikářská St. No. 37/IV, dated to the same period as waste pit R. The Department of Glass and Ceramics of the University of Chemistry and Technology, Prague (UTC), received nine fragments of Renaissance glass and one ampoule of glass fragments for chemical analyses. Fragments of less common vessels which were assumed to be of foreign provenience were purposely selected for the analyses; e.g. a fragment of a chalcedony goblet, a fragment of multi-coloured glass, the base of a beaker containing blue filaments, and a fragment of a goblet body painted with enamel. The aim of the work was to determine the chemical composition of selected glass, using X-ray fluorescence analysis. The results of the chemical analyses will be submitted to the on-line VITREA database. The pelican coloured decoration of fragment *PH1609-ds-N-09* was also analysed during this research.

The chemical composition of historical glass was determined using mainly powder samples. Small samples from the nine fragments were taken for analyses and prepared for measurement (*fig. 133*). Fragments *PH1609-ds-Č-03* and *PH1609-ds-N-10* were also analysed as compact samples. Sample *PH1609-ds-N-10* was analysed on both sides. The chemical composition of dried powder samples was determined by X-ray fluorescence analysis using an ARL 9400 XP+ sequential WD-XRF spectrometer. The obtained data were evaluated using standardless software Uniquant 4. The results are presented in form of the most common oxides in tables (*tab. 70, 71*) as well as in binary diagrams (*graph 40*).

The results show that the analysed samples are those of lime-potash glass. It is assumed that the raw material contained ashes, probably from beech wood, as they contained P₂O₅. The K₂O/CaO ratio ranges between 0.73 and 1.14. The content of both oxides (K₂O, CaO) is similar; ranging from 10.7 to 16.0 wt. % in the case of K₂O, and from 12.0 to 16.0 wt. % in the case of CaO. Glass with raspberry decoration *PH1609-ds-N-07* shows a similar composition to the already published Renaissance glass with similar decoration. Very interesting results were obtained for sample *PH1609-ds-Č-03* containing 4% PbO and also Sn, Cu, Ag, Sb as opacifying and colouring agents. Its chemical composition and also typical decoration indicate it is chalcedony glass. Some similarities, especially in the colouring, were found in sample *PH1609-ds-N-10*, but it does not contain some of the colouring agents or, where it does, it has a much lower concentration. The content of PbO is also much lower than in the sample *PH1609-ds-Č-03*. Three samples contain small amounts of arsenic oxide, which was probably introduced to the samples as unintended contamination. A small amount of cobalt oxide was identified in the sample, which caused the dark brown colouring of the glass. The glass colour tone was also influenced by the presence of nickel oxide.

The chemical composition of the colours of glass with pelican decoration (*PH1609-ds-N-09*) was identified using a portable XRF instrument (*fig. 134*). Mineralogical composition was determined by microdiffraction analysis (D8 Discover microdiffraction system with parallel geometry using CoK α radiation;

fig. 135). The white colour contained cassiterite as the main colouring agent. Yellow and green decoration contained bindheimite and cassiterite. The presence of cassiterite was also confirmed using Raman spectroscopy (Raman dispersive spectrometer DXR and microscope Olympus Thermo-Nicolet). Iron oxides are also significant colouring agents for the green and brown colours. The main melting agent in the colours applied was PbO.

Nine samples of Renaissance glass from waste pit R and one sample from the waste pit at Vikářská St No. 37/IV were analysed. The results of chemical analyses show that the glass belongs to the group of lime-potash glass of Bohemian production, in which the raw materials contained ashes, probably from beech wood. Interesting results were obtained for sample C containing PbO and Sn, Cu, Ag and Sb as opacifying and colouring agents, indicating that it is an example of chalcedony glass. Sample *PH1609-ds-N-10*, of a similar type to the sample *PH1609-ds-Č-03*, is probably only an imitation of chalcedony glass as it contains only SnO₂ with a small ratio of PbO as a melting agent; there was however no presence of the above-mentioned colouring and opacifying agents. A very low content of Co accompanied by NiO was identified in a fragment of a dark blue beaker bottom, made using filaments. The fragment with the pelican coloured decoration contains low-melting lead-quartz enamels. The white colour contains mainly cassiterite; the yellow and green colours contain mainly bindheimite. The colour intensity and toning is caused by the Sn/Sb ratio and by other components, especially by iron oxides.