

Konzervace a analýza prvkového složení záušnice a korálku z Chotýše, okr. Kolín

Conservation and analysis of element composition of spiral shaped temple ring and glass bead from Chotýš, Kolín district

Romana Kozáková – Martin Fořt – Zuzana Zlámalová Cílová

Abstrakt

Tento příspěvek přímo navazuje na text Z. Beneše a V. Čistákové v tomto sborníku o výzkumu objektů z pozdní doby halštatské v Chotýši, okr. Kolín. Zaměřuje se však na dva artefakty z objektu 6 – spirálovitou záušnicí a tmavomodrý skleněný korálek – a věnuje se způsobům jejich čištění, materiálové analýze a konzervaci.

Abstract

This contribution refers to an article of Z. Beneš and V. Čistáková in this proceeding about features of Late Hallstatt Period in municipality Chotýš, district of Kolín. It aims to only two artefacts found in feature 6 – bronze temple ring and dark-blue glass bead – and address to ways of cleaning, material analysis and conservation of them.

Klíčová slova: pozdní doba halštatská – bronzová záušnice – skleněný korálek – konzervace – metalografie – chemické složení

Key words: Late Hallstatt Period – temple ring – glass bead – conservation – metallography – chemical composition

Spirálová záušnice

Popis předmětu

Zkoumaná záušnice (*obr. 1 a 2*) je vyrobena z plné tyčinky s kruhovým průřezem o poloměru 4,9 až 5,3 mm. Na jednom konci se tyčinka mírně zužuje, na druhém je zakončena oblým knoflíkovým uzávě-

rem rozšířeným na průměr 6,7 mm. Zákrut záušnice je vysoký 18 mm a průměr jejího průvleku je 8 mm. Tyčinka, kterou je záušnice tvořena, má celkovou délku 55 mm, v nejužším místě měří 18 mm a v nejširším 22 mm.

Bronzová tyčinka je zdobena technikou plátování, při níž byl na povrch předmětu vbit velmi jemný plech ze slitiny zlata a stříbra. Z provedeného mikro-



Obr. 1 Stav záušnice před očištěním. – *Fig. 1* Condition of hair-spiral before cleaning.

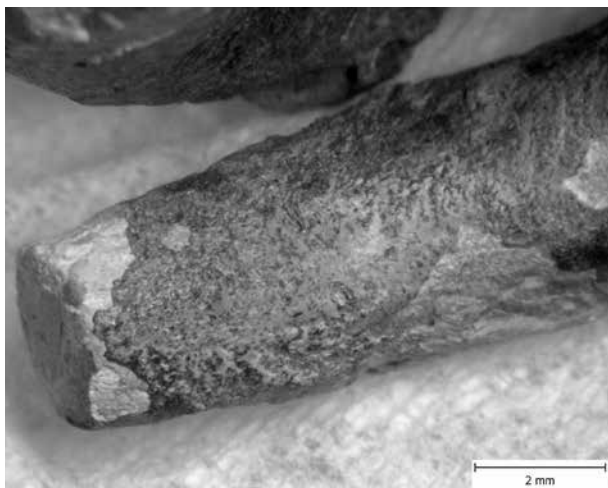


Obr. 2 Stav záušnice po očištění. – *Fig. 2* Condition of hair-spiral after clearing.

skopického průzkumu byla vyvozena pravděpodobná technologie výroby. Předpokládá se zhotovování ze dvou předpřipravených polotovarů, které byly dále spojovány za studena. Připravený plech ze slitiny zlata a stříbra měl pravděpodobně tvar otevřené mírně kónické trubičky, na jedné straně s malými příčnými zástřihy. Ty sloužily k viditelnému slícování obou konců plechu. Tento polotovar se přiložil k základní rovné bronzové tyčince a hladký konec byl přichycen pomocí záseků do povrchu. Poté se plech postupně stácel a po jednotlivých nastřižených dílech zatepával tak, aby lícoval s již přichyceným



Obr. 3 Detail fragmentárně zachovaného plátování s viditelnými zástřihy (bílá šipka) i záseky (šedá šipka); (snímek z OM). – *Fig. 3* Detail of partly preserved lapping with visible trims (white arrow) and cuts (grey arrow); (OM picture).



Obr. 4 Detail zúženého konce tyčinky bez stop po uchycení hlavice (snímek z OM). – *Fig. 4* Detail of tapered termination of the bronze cane without marks of decorative head fastening (OM picture).

ným koncem plechu. Případný přebytečný materiál mohl být posléze odstraněn odseknutím, případně opilováním. Zástřihy plechu i provedené záseky jsou patrné na snímku (*obr. 3*). Ze způsobu vbíjení plechu a tvaru záseků, které jsou směrem k nejužší části průvleku zhuštěné a částečně deformované, lze usoudit, že zlatostříbrným plechem byla tyčinka zdobena v rovném tvaru a teprve na závěr byla stočena. Zdobení se zachovalo ve velmi malém rozsahu a to v místě průvleku a u začátku knoflíkového uzávěru. Je však pravděpodobné, že byl plátován celý povrch záušnice a to včetně mírně zúženého konce zákrutu. U obdobných záušnic je na tomto místě předpokládáno připojení ozdobné hlavice. V případě záušnice z Chotýšje je však zúžený konec hladce zakončen a i přes ztrátu plátování se zde nacházejí zbytky shodné s místy s evidentně odpadlým plechem (*obr. 4*), tudíž je pravděpodobné, že v tomto případě zakončovací hlavice součástí záušnice nebyla.

Konzervace

Předmět byl pro účely studia předběžně mechanicky očištěn. Ve stavu před zásahem byla záušnice pokryta zbytky zeminy a korozními produkty, které znemožňovaly určit míru zachování zdobení ani jeho přesnou technologii výroby. Nejprve byl stav předmětu digitálně zdokumentován fotoaparát s makroobjektivem a následně i pod optickým mikroskopem. Poté byl povrch jemně očištěn pomocí skalpelu a ultrazvukové jehly. Veškeré práce probíhaly pod mikroskopem, aby se zabránilo jakýmkoliv ztrátám či poškození zdobení. V další fázi bude přikročeno k desalinaci, stabilizaci a závěrečné konzervaci předmětu.

Chemické složení

Prvkové složení bylo zkoumáno dvěma metodami. Pro primární materiálové rozlišení byl použit ruční XRF spektrometr Delta Professional. Měření proběhlo v módu speciálně navrženém pro měření složení kovů s měřícími časy stanovenými na 30 s pro těžké prvky a 90 s pro lehčí prvky periodické tabulky. Tímto přístrojem byl jednoznačně potvrzen cínový bronz jako základní materiál tyčinky. V místech zachovalého zdobení byl naměřen vysoký podíl stříbra a zlata, jejichž vzájemný poměr výrazně kolísá. Byl použit nejmenší kolimátor o průměru 3 mm, který ale i přesto zasahoval vždy i mimo zaměřený fragment ozdobného plechu.

K přesnějšímu určení chemického složení kovu záušnice a její povrchové úpravy byl následně použit elektronový rastrovací mikroskop TESCAN VEGA 3 s EDS analyzátozem Oxford Instruments INCA 350. K pořízení fotografií byl použit elektronový rastro-

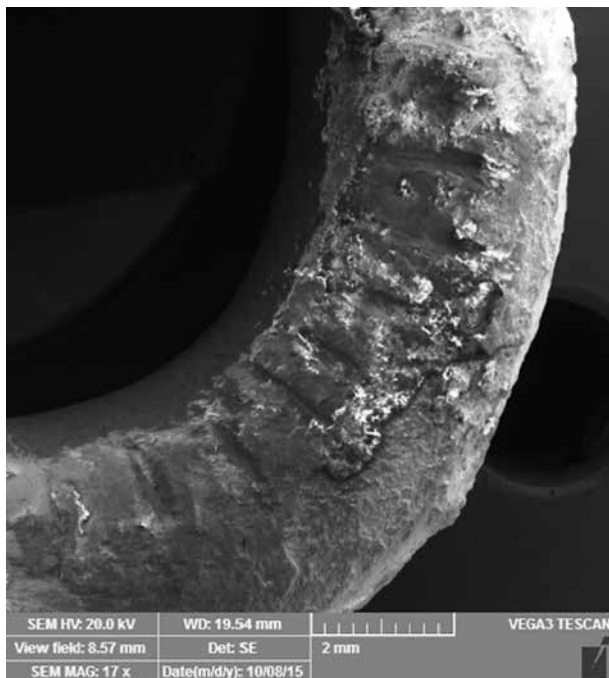
vací mikroskop TESCAN VEGA 3. Analýzu provedla Ing. Šárka Msallamová na Ústavu korozního inženýrství VŠCHT Praha.

Z výsledků chemické analýzy vyplývá, že záušnice je vyrobena z bronzu s přibližným obsahem cínu kolem 5 % (viz *tab. 1* – VZ1). Výsledek analýzy je částečně zkreslen korozními produkty bronzu na povrchu. Obsah cínu v kovovém jádru může být vyšší a to i o jednotky procent. Prvky Cl, P a S, které byly rovněž stanoveny pomocí elektronové rastrovací mikroskopie, tvoří součást korozních produktů (viz *tab. 1* – VZ1). Jde pravděpodobně o fosforečnany a bazické sírany a chloridy měďnaté. K určení přesného složení korozních produktů by bylo nutné použít rentgenovou difrakční analýzu.

Záušnice je plátována. Plátování, které bylo použito k výzdobě, odpovídá slitině s obsahem zlata Au = 14 %, stříbra Ag = 66 % a mědi Cu = 20 % (viz *tab. 1* – VZ2). Chemické složení slitiny bylo stanoveno na

Tab. 1 Chemické složení kovů (v hm. %). – *Tab. 1* Chemical composition of metal – measured by the SEM/EDS (wt. %).

měřené místo	Cu	Sn	S	P	Cl	Ag	Au
VZ1	92,39	4,30	1,46	0,87	0,99	–	–
VZ2	19,71	–	–	–	–	65,82	14,48



Obr. 5 Detail poškozeného plátování bronzové záušnice s viditelnými záseky a vrstvami korozních produktů (snímek ze SEM). – *Fig. 5* Detail of damaged hair-spiral loping with visible cut marks and layers of corrosive products (SEM picture).

lomové ploše a analýza v tomto případě není ovlivněna korozními produkty. Nízkému obsahu zlata ve slitině odpovídá výsledná stříbrná barevnost výzdoby.

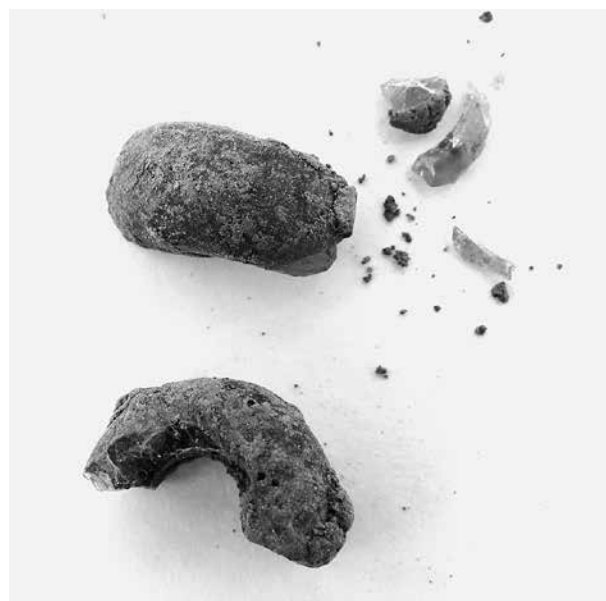
Při pozorování pod elektronovým mikroskopem byla dobře patrná degradace stříbrné slitiny po hranicích zrn, která má interkrystalický charakter. Z toho plyne, že zbytky plátování na povrchu bronzové záušnice jsou velmi křehké a náchylné k dalšímu rozpadu.

Na snímku (*obr. 5*) je patrná poškozená vrstva plátování se zbytky prolamování slitiny stříbra pomocí záseků, které sloužily k přichycení plechu.

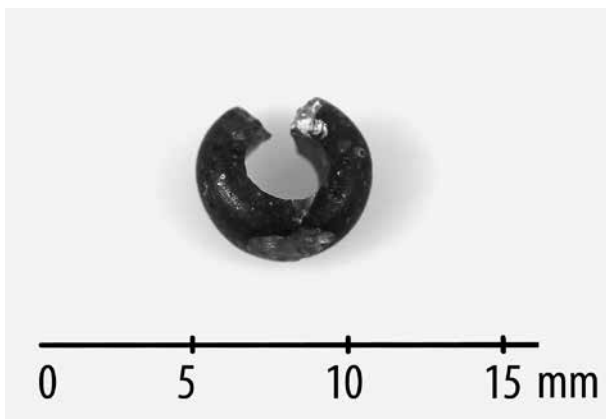
Skleněný korálek

Popis

Drobný čočkovitý korálek (*Venclová 1990*) z průsvitného modrého skla byl s největší pravděpodobností vyroben technikou navíjení na tyčinku. Má pravidelný kruhový tvar o průměru 11 mm se stejným průměrem průvleku o průměru 5 mm (*obr. 6* a *7* – před a po očištění). Výška korálku je 5 mm. Pozorováním pomocí optického mikroskopu bylo zjištěno, že jde o korálek z poměrně dobře protaveného skla, bez přítomnosti neprotavenin, ovšem s velkým množstvím drobných bublinek (*obr. 8*). Vlivem dlouhodobého uložení v půdě se na povrchu korálku nachází tenká souvislá korozní vrstva. Korálek byl nalezen rozlomený na dvě poloviny s několika volnými úštěpkami. Kolem lomů je hmota skla značně popraskaná a hrozí její další rozpadávání.



Obr. 6 Stav korálku před očištěním. – *Fig. 6* Condition of glass bead before cleaning.



Obr. 7 Stav korálku po konzervaci. – Fig. 7 Condition of glass bead after conservation.



Obr. 8 Detail lomu s viditelnou bublinatou strukturou skla (snímek z optického mikroskopu). – Fig. 8 Detail of fracture with visible bubble-like structure of glass (OM picture).

Konzervace

Po provedení fotodokumentace stavu před zásahem byl korálek nejprve očištěn od nánosů zeminy pomocí vatových tyčinek namočených v ethanolu, popř. skalpelem v těžko přístupných místech lomů. Poté byl odmaštěn pomocí acetonu. Z takto očiště-

ného skla byl odebrán vzorek pro provedení práškové RTG fluorescenční analýzy. Korálek byl následně zkonsolidován pomocí akrylátové pryskyřice Paraloid B72 (cca 10% roztok v toluenu) z důvodu značného rozpraskání skla, které se dále drolilo na drobné úlomky. Penetrace konsolidantu byla provedena po nahřátí korálku na teplotu cca 40 °C ponořem do roztoku. Po vyjmutí byl korálek kontrolovaně sušen. Nejprve by vložen do uzavřeného obalu, aby se zabránilo rychlému odtěkání rozpouštědla, které může zapříčinit vyvzlínání konsolidantu zpět k povrchu a posléze dosušen volně na vzduchu. Po dokonalém zatuhnutí byl korálek slepen pomocí stejné pryskyřice (cca 35% roztok v toluenu) a uložen do inertního obalu.

Chemické složení

Chemické složení skla bylo měřeno pomocí RTG fluorescenční analýzy, konkrétně byl použit sekvenční vlnově disperzní spektrometr AXIOS a data byla vyhodnocena v programu OMNIAN. Měření bylo provedeno Ing. Zuzanou Zlámalovou Cílovou na Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha.

Na základě výsledků měření lze konstatovat, že sklo korálku lze označit jako sodno-vápenaté. Historická sodná skla se dělí podle suroviny vnašející do skla Na_2O na popelová (jako surovina použit popel přímořských či pouštních rostlin) a natronová (Na_2O vneseno minerálem natronem). Je zajímavé, že obě suroviny nebyly používány současně (např. lokálně odlišené). Poměrně náhle došlo ke změně surovinového složení prakticky ve všech výrobních lokalitách s výjimkou některých východních oblastí. Odborné práce (např. Brill 1999, Wedepohl 2003, Tite a kol. 2005) se shodují v názoru, že k přechodu na natronové zdroje došlo během 1. pol. 1. tisíciletí př. n. l., na začátku tisíciletí v Levantu a v Egyptě, posléze pak v západním světě. Hartmann (1997) zpřesňuje předěl pro západoevropské prostředí přibližně do roku 800 př. n. l.

Na základě obsahu oxidu draselného K_2O a hořečnatého MgO lze sklo zařadit k jedné či druhé skupině. Hranicí pro rozlišení těchto skupin je hodnota uvedených oxidů cca 1,5 hm. %. Pro skla natronová je za typický považován obsah K_2O do 1,1 hm. % a zároveň MgO pod 1 hm. %. U studovaného korálku z Chotýš je tyto hodnoty cca 0,4 hm. % a jde tedy jednoznačně o sklo natronového typu. V literatuře (Purovski 2014) je popisováno ještě další dělení hodnoceného souboru podle zastoupení těchto dvou oxidů a to na skla LMMK (Low Magnesium and Medium Potassium Glass) a typ LMG (Low Magnesium and Low Potassium Glass). Pro skla skupiny LMMK je charakteristický obsah MgO 0,5–1 hm. % a K_2O většinou nad 1,5 hm. %, zatímco skla LMG

Tab. 2 Chemické složení korálku – výsledky měření metodou XRF; [hm. %]. – Tab. 2 Chemical composition of glass bead – measured by the XRF spectrometry (wt. %).

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O
17,2	0,42	1,80	72,1	0,39
CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl	CuO
4,87	0,80	0,28	1,32	0,47

Tab. 3 Chemické složení korálku – výsledky měření metodou XRF; [ppm]. – Tab. 3 Chemical composition of glass bead – measured by the XRF spectrometry (ppm).

P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	CoO	ZnO	SrO	BaO
710	660	130	400	410	340	280

vykazují obsah MgO nižší než 0,6 hm. % a K₂O pod 0,5 hm. %. Do skupiny typ LMG lze zařadit studovaný modrý korálek.

Podle *T. Purovského (2012)* se do skupiny skel typu LMMK řadí průsvitné korálky modré barvy (někdy žlutě dekorované); tento typ je známý z jihozápadní oblasti Polska a datován je do HaC až začátku HaD. Autoři se dále domnívají, že tento typ skel (LMMK) byl pravděpodobně vyráběn v Evropě v období HaC. Typ skla LMG byl u studovaných vzorků popsán hlavně pro období Ha D, čemuž odpovídá i zařazení našeho korálku. I N. Venclová zmiňuje častý a chronologicky méně citlivý výskyt tohoto typu korálku pro HD (*Venclová a kol. 2009*, 386).

Modrá barva souvisí s obsahem oxidu měďnatého (0,47 hm. %) a kobaltnatého (400 ppm). Výslednou barvu mohl ovlivnit i nalezený oxid železitý (Fe₂O₃), který byl pravděpodobně vnesen společně se zdrojem SiO₂. Pro barvení do modrých a zelenomodrých odstínů se využívá Cu₂₊, přičemž je požadována oxidační atmosféra. Přídavkem kobaltu v oxidačním stavu Co₂₊ (CoO) opět v kombinaci s oxidační atmosférou se dosahuje více modrého tónu zbarvení. Obě barvicí složky jsou známy již ze starověkého sklářství a v období halštatu i po celou následnou dobu laténskou se vyskytují zásadně v kombinaci, nikoliv samostatně (*Venclová a kol. 2009*).

Summary

The spiral shaped temple ring was made from the bronze stick with round shape cross section. The whole temple ring was plated with alloy of silver and gold. The

surface decoration was badly damaged, so there are just several parts with the original plate. The embossed plate was chased to the bronze core with the small cuts on the surface. The typical decoration of the spiral shape temple rings is conical ending, that is usually missing. In the case of the temple ring from Chotýš there were no traces of the conical or other ending. The chemical analyse proved the alloy of gold and silver, that was used for the surface decoration. The chemical analyze of the blue glass bead was made by X-ray fluorescence method. The glass bead was made by the winding of the glass mass on the bronze wire. The bead was made from natron glass.

Literatura

- Brill, R. H. 1999*: Chemical analyses of early glasses 1. Corning.
- Hartman, G. et al. 1997*: Chemistry and Technology of Pre-historic Glass from Lower Saxony and Hesse. *Journal of Archaeological Science* 24, 547–559.
- Purovski, T. – Dzierzanowski, P. – Bulska, E. – Wagner, B. – Nowak, A. 2012*: A Study of Glass Beads from the Hallstatt C–D from Southwestern Poland: implications for glass technology and provenance. *Archaeometry* 54, 144–166.
- Purovski, T. – Wagner, B. – Bulska, E. – Syta, O. – Dzierzanowski, P. 2014*: Glassy faience from the Hallstatt C period in Poland. A chemico-physical study. *Journal of Archaeological Science* 50, 288–304.
- Venclová, N. 1990*: Prehistoric glass in Bohemia. Praha.
- Venclová, N. – Hulínský, V. – Frána J. – Fikrle, M. 2009*: Němčice a zpracování skla v laténské Evropě. *Archeologické rozhledy* 61, 386–426.
- Tite, M. S. – Hatton, G. D. – Shortland, A. J. – Maniatis, Y. – Kavoussanaki, D. – Panagiotaki, M. 2005*: Raw materials used to produce Aegean Bronze Age glass and related vitreous materials. *Annales du 16e Congres de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre e London* 2003, 10–13.
- Wedepohl, K. H. 2003*: Glas in Antike und Mittelalter. *Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart.

Mgr. Romana Kozáková
Národní muzeum Praha
romana_kozakova@nm.cz

Martin Fořt, DiS.
Národní muzeum Praha
martin_fort@nm.cz

Ing. Zuzana Zlámalová Cílová, Ph.D.
Vysoká škola chemicko-technologická,
Fakulta chemické technologie
zuzana.zlamalova.cilova@vscht.cz