

Čapek, Ladislav; Čekalová, Marcela; Říha, Jan

Středověká keramika z Českých Budějovic a možnosti jejího archeometrického studia

Archaeologia historica. 2013, vol. 38, iss. 2, pp. 525-542

ISSN 0231-5823 (print); ISSN 2336-4386 (online)

Stable URL (handle): <https://hdl.handle.net/11222.digilib/128337>

Access Date: 17. 02. 2024

Version: 20220831

Terms of use: Digital Library of the Faculty of Arts, Masaryk University provides access to digitized documents strictly for personal use, unless otherwise specified.

HMOTNÁ KULTURA

Středověká keramika z Českých Budějovic a možnosti jejího archeometrického studia

LADISLAV ČAPEK – MARCELA ČEKALOVÁ – JAN ŘÍHA

Abstrakt: Článek představuje základní vývojové horizonty českobudějovické keramiky 13.–15. století. Vybrané keramické třídy byly studovány pomocí rentgenové fluorescenční (XRF) a rentgenové difrakční analýzy (XRD). Výsledky XRF ukázaly na rozdíly v chemickém a mineralogickém složení grafitové a negrafitové keramiky, na jejichž základě lze uvažovat o původu suroviny. XRD analýza identifikovala modifikace křemene způsobené vyššími teplotami výpalu.
Čílová slova: středověká keramika – České Budějovice – rentgenová fluorescenční analýza – rentgenová difrakční analýza – mineralogie.

Medieval Pottery from České Budějovice and its Archaeometric Study

Abstract: This article outlines the development horizons of České Budějovice pottery in the 13th–15th centuries. Selected pottery fabrics from different categories were studied by means of X-ray fluorescence analysis (XRF) and X-ray diffraction analysis (XRD). The XRF results have shown differences in the chemical and mineralogical composition of graphite and non-graphite pottery that might help determine the origin of the material. The XRD analysis has identified quartz modifications caused by high firing temperatures.

Key words: Medieval pottery – České Budějovice – X-ray fluorescence analysis – X-ray diffraction analysis – mineralogy.

1. Úvod

Petroarcheologické, minerologicko-geologické, geochemické a obecně archeometrické¹ analytické metody nacházejí stále častěji významné uplatnění při výzkumu nejen pravěké, raně středověké, ale i vrcholně středověké a novověké keramiky (např. Zavřel–Žegklitz 1990, 95–126; Ernée–Hanykýř–Maryška 2004, 175–222; Gregerová–Procházka 2007, 271–299; Gregerová kol. 2010, 78–214; Hanykýř–Maryška 2010, 1–35; Matějková–Stoksik 2011, 125–138; Procházka–Petáková–Thomová–Laufek 2012, 299–315). Cílem archeometrických analýz je obvykle získání informací o původu keramické suroviny, jejím složení a strukturálních změnách během procesů výroby a užití. Získané informace tohoto druhu tvoří součást přírodovědně (archeometricky) orientovaného keramologického studia, zabývajícího se otázkami provenience a distribuce hrnčířských surovin, výrobou a technologií keramiky.

Cílem příspěvku je představit první výsledky rentgenové fluorescenční a rentgenové difrakční analýzy vrcholně středověké keramiky z Českých Budějovic, která byla testována celkem na deseti vybraných vzorcích keramických tříd. Studované vzorky středověké keramiky datované od druhé poloviny 13. do přelomu 14. a 15. století pocházejí z kontextu dvou původních středověkých parcel dnešní historické radnice na náměstí Přemysla Otakara II. v Českých Budějovicích².

2. Středověká keramika z Českých Budějovic. Metody a nástin vývoje

Středověká keramika z Českých Budějovic nebyla dosud předmětem podrobného systematického zhodnocení. První nálezy středověké keramiky z ojedinělých archeologických výzkumů byly publikovány již v roce 1912 J. Löwenhöferem (Löwenhöfer 1912, 21–28). Českobudějovickou keramiku na základě nálezů uložených v jihočeském muzeu z ojedinělých archeologických výzkumů z první poloviny 20. století poprvé stručně představila K. Reichertová (Reichertová 1957, 147–156; Nekuda–Reichertová 1968, 205, 222).

¹ K pojmu archeometrie (viz Hložek 2008, 3–4).

² Projekt byl realizován v rámci studentské grantové soutěže Filozofické fakulty Západočeské univerzity v Plzni „Interdisciplinární výzkum archeologických artefaktů pomocí moderních technologií“ (SGS-2012-75).

Z rozsáhlých archeologických předstihových a záchranných výzkumů, které provádělo někdejší Oddělení záchranných výzkumů při Jihočeském muzeu v Českých Budějovicích během rozsáhlé rekonstrukce historického jádra města zejména v první polovině 90. let 20. století, pochází řada kvalitních stratifikovaných keramických souborů od počátku založení města po roce 1263 (Militký–Zavřel 1994, 219–221; Militký 1995, 77–85). Přesto se dosud zpracování a vyhodnocení dočkaly pouze keramické soubory ze dvou studní (obj. 2/2 a 1/21) na parcelách dnešní historické radnice a z jedné studny (obj. 1/2) z domu č. p. 35 na náměstí Přemysla Otakara II. (Burešová 2000). Nově byly zpracovány keramické soubory získané v roce 1996 při odkryvu dvora domu č. p. 16 na náměstí Přemysla Otakara II. (Čapek 2010, 239–260; 2010a) a při výzkumu Pražského předměstí – Pražské třídy z roku 1995, kde byla zkoumána i hrncířská dílna (Eliška 2012). V současnosti probíhá v rámci dizertační práce kompletní zpracování všech keramických souborů ze dvou původních městských parcel současné českobudějovické radnice z horizontu 13.–15. století.

Archeologické metody výzkumu středověké keramiky z Českých Budějovic jsou zaměřeny na tři základní okruhy studia:

1. *Typologicko-chronologické studium*, které je zaměřeno na sledování všech vývojových typologicko-morfologických prvků středověké keramiky (tvarová morfologie, profilace okrajů, výzdoba) formalizovaným deskriptivním způsobem.

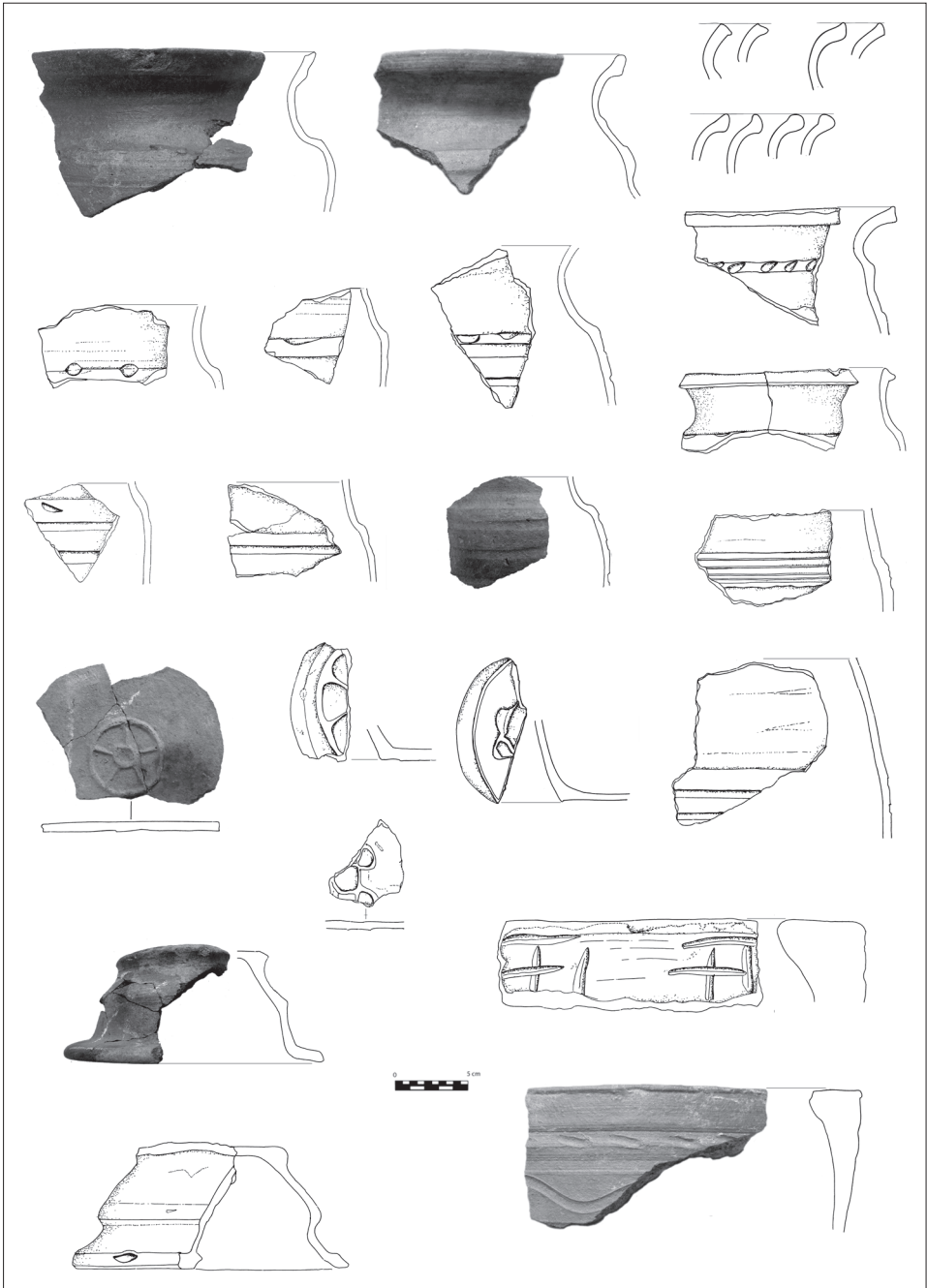
2. *Studium archeologizace keramických souborů*, zabývající se způsoby vzniku (archeologizací) keramických souborů pocházejících z různých typů archeologických kontextů s rozdílnou socioekonomickou a funkční interpretací na základě rekonstrukce formačních a postdepozíčních procesů prostřednictvím kvantitativních a kvalitativních prvků.

3. *Keramologicko-archeometrické studium* je orientováno na poznání technologického procesu keramiky od výběru keramické suroviny po hrncířskou výrobu a lokální produkci a distribuci keramiky s využitím přírodovědných analýz.

Na základě dosavadních výsledků zpracovaných keramických souborů čítajících dnes přes 15 tisíc zlomků a několik desítek celých keramických tvarů můžeme dnes charakterizovat následující vývoj českobudějovické středověké keramiky.

Pro keramiku z nejstarších horizontů po založení města v roce 1265 je charakteristická návaznost na starší mladohradištní a pozdně hradištní keramiku ze závěru 12. a první poloviny 13. století. Ve druhé polovině 13. století stále převažuje v Českých Budějovicích silnostěnná hrubá (šupinatá) grafitová a slídnatá keramika šedočerného nebo hnědošedého odstínu se stopami obtáčení v podobě hrubší modelace a textury. Na základě barvy střepu a jeho tvrdosti se výpal této hrnciny pohybuje na pomezí oxidačně-redukčního výpalu. Návaznost na keramiku mladohradištní a pozdně hradištní se projevuje u typů a variant okrajových profilací (vně vyhnuté jednoduše profilované okraje, různě šikmo seříznuté a vně zesílené okraje). Ve druhé polovině 13. až závěru 13. století se objevují okraje vzhůru vytažené směrem nahoru se zužující s oblou lištou, které jsou někdy i vývojově pokročilejší do tzv. nepravých okruží. Charakteristickou výzdobou jsou vedle rytých rýh zejména nehtovitě nebo kapkovitě vrypy umístěné na ostrém lomu hrdla a plece často v kombinaci s rytou rýhou. Hojně se vyskytují značky na dnech nádob. Z keramických tvarů převažují bezuché hrnce a esovité nebo zvonovité misky-poklice a také silnostěnné grafitové zásobnice s hraněným kyjovitým okrajem. Většina starších keramických tvarů je však zachycena pouze v torzech nádob (obr. 1; Čapek 2010, 249–250; 2010a, 109–110; Eliška 2012, 58). Tento charakteristický horizont starší grafitové keramiky se nevymyká situacím druhé poloviny 13. století z jiných částí jižních Čech (Ernée–Vařeka–Zavřel 1997, 42–44; Erneé–Vařeka 1998, 225; Richter–Krajč 2001, 157–159).

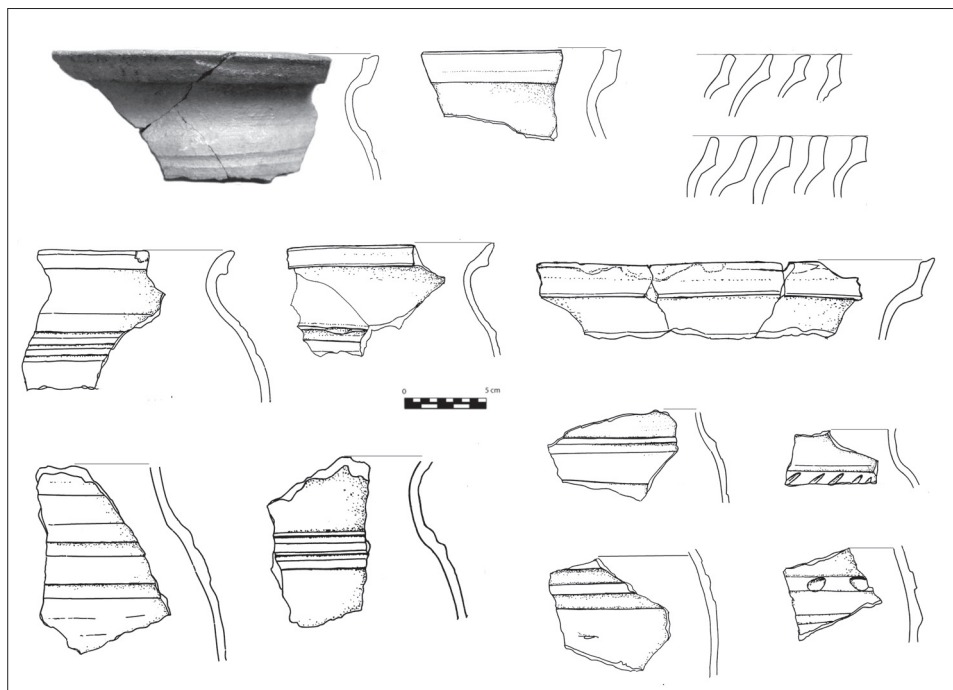
V horizontu na přelomu 13. a 14. století dochází k výraznému úbytku hrubších grafitových tříd na úkor keramických tříd s jemněji drčeným grafitem v keramické hmotě světlejších odstínů. Objevuje se archaická hrubá nebo rezná redukční třída, která charakterizuje následující vývoj. V tomto horizontu se objevují okraje formované do nepravého okruží nebo varianty tzv. římsovitých okrajů, které mají náběhy až k pravým okružím, které jsou



Obr. 1. Keramika druhé poloviny 13. století z Českých Budějovic. Kresba L. Čapek.

Abb. 1. Keramik aus der zweiten Hälfte des 13. Jhdts. aus České Budějovice. Zeichnung L. Čapek.

typické pro většinu následujícího století. Z výzdoby dochází k výraznému úbytku nehtovitých a kapkovitých vrypů na úkor vícenásobných rytých rýh a ryté šroubovice. Keramické tvary zůstávají zachovány, výrazně však ubývá zvonovitých misek a ojediněle je doložen i džbán (obr. 2; Čapek 2010, 251; 2010a, 110–111).

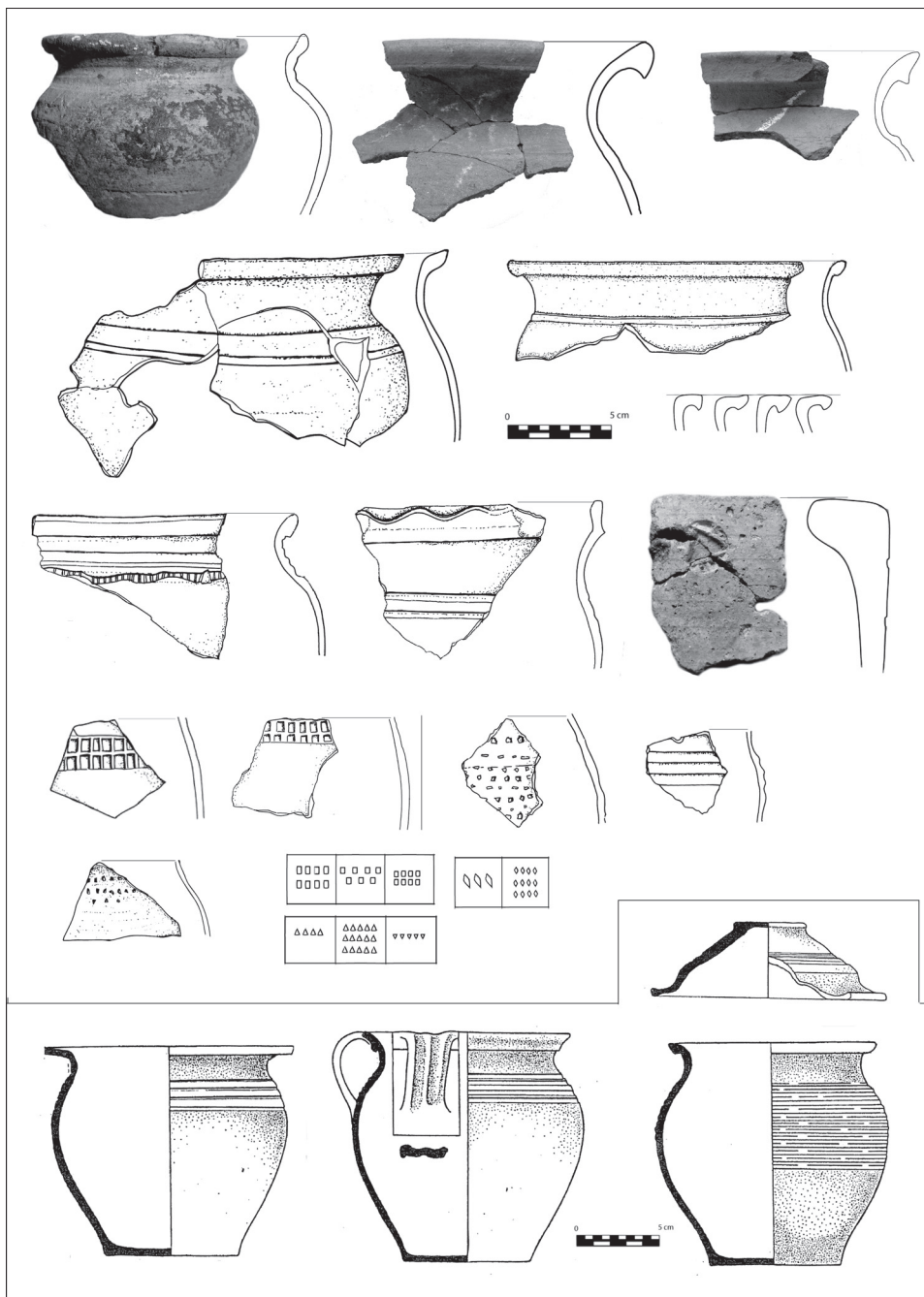


Obr. 2. Keramika přelomu 13. a 14. století z Českých Budějovic. Kresba L. Čapek.

Abb. 2. Keramik von der Wende des 13. und 14. Jhdts. aus České Budějovice. Zeichnung L. Čapek.

Ve starší fázi 14. století (první polovina až polovina 14. století) se objevuje výrazně černošedá redukční keramika se stopami profilujícího vytáčení, která nahrazuje světlou oxidační keramiku s jemně drcenou příměsí grafitu a postupně i archaickou režnou redukční keramiku. Charakteristickým okrajem je zejména pravé okruží a výrazně se projevuje i vodorovně vyložený okraj. Poprvé se výrazně objevuje i radélková výzdoba, která nedosahuje kvalitativně náročného provedení jako v 15. století. Nadále převažuje rytá výzdoba a rytá šroubovice a více se objevuje i vývalková šroubovice. Naopak již zcela mizí výzdoba pomocí nehtovitých nebo kapkovitých vrypů. Ve 14. století dochází ke tvarovému rozrůznění do několika forem menších i větších hrnců, džbánů a mis, včetně pernic (obr. 3; Čapek 2010, 252; 2010a, 111–112; Eliška 2012, 58).

Ve druhé polovině 14. a po celé 15. století se výhradně objevuje tenkostěnná redukční modrošedá keramika, značné tvarové a okrajové variability, vytáčená na rychle rotujícím hrncířském kruhu. V závěru 15. století je pro tuto keramiku charakteristický bílý lom a ocelově lesklý povrch. Typické profilace okrajů představují ovalený okraj, ovalený s vnitřním prožlabením, střechovitý a přehnutý okraj. Okruží někdy po roce 1400 postupně z profilace okrajů hrnců ubývá. Také vodorovně vyložený okraj mizí z hrnců a objevuje se výhradně u větších mis (pernic) a zvonovitých poklic. V 15. století se objevují hrnce s uchem a trojnohé pánve (trojnožky). Džbány mají výrazně profilované žebrované okraje. Tvar, který v česko-budějovických souborech 15. století překvapivě výrazně postrádáme, je větší zastoupení picích nádob (pohárů a korbělů). Naopak charakteristickým tvarem, který se udržel po celé 14. a 15. století jsou zásobnice s kyjovitým okrajem s příměsí neplastického grafitu. Nejvíce je zastoupena rytá a vývalková šroubovice a radélková výzdoba, která dosahuje i složitěho geometrického provedení. V závěru 15. století se objevuje i nejstarší transparentní olovnatá poleva zelené, žluté nebo hnědé barvy na světlé jemně plavené keramice. Nejčastěji se s polevou setkáváme u mis a trojnožek (obr. 4; Burešová 2000, 69–82; Čapek 2010, 252; 2010a, 112; Eliška 2012, 58–59).



Obr. 3. Keramika starší fáze 14. století z Českých Budějovic. Kresba L. Čapek a P. Týlešová.

Abb. 3. Keramik aus der älteren Phase des 14. Jhds. aus České Budějovice. Zeichnung L. Čapek und P. Týlešová.

Prozatím můžeme na základě dosud zpracovaných souborů konstatovat nízké zastoupení importované keramiky, ojediněle se objevuje ve starším horizontu tzv. bílé pingsdorfské zboží nebo světle červeně malovaná keramika. V mladším horizontu jsou doloženy i zlomky loštických pohárů. Na základě zkušeností se zpracováványými soubory, českobudějovická keramika

měla zřejmě výrazně domácí charakter a byla závislá na lokální produkci keramiky, a tedy i zdrojů blízkých potencionálních surovin. Tyto úvahy vedly i k počátkům archeometrického studia českobudějovické keramiky s cílem ověřit makroskopická pozorování, jehož prvotní výsledky jsou dále představeny v této práci.

3. Archeometrické metody ke studiu středověké keramiky

Projekt archeometrického studia českobudějovické keramiky byl zahájen na základě spolupráce Katedry archeologie (KAR) a Výzkumného centra – Nové technologie (NTC) na Západočeské univerzitě v Plzni v roce 2012 v rámci společného projektu: „Interdisciplinární výzkum archeologických artefaktů pomocí moderních technologií“ (SGS-2012-75). Pracoviště NTC představuje centrum, které disponuje přístrojovým vybavením, které umožňuje provedení celé řady fyzikálně-chemických analýz standardně využívaných při archeometrickém či petroarcheologickém studiu keramiky (k přehledu metod např. Gregerová a kol. 2010, 34–47). Z dostupných metod bylo využito rentgenové fluorescence a rentgenové difrakční analýzy.

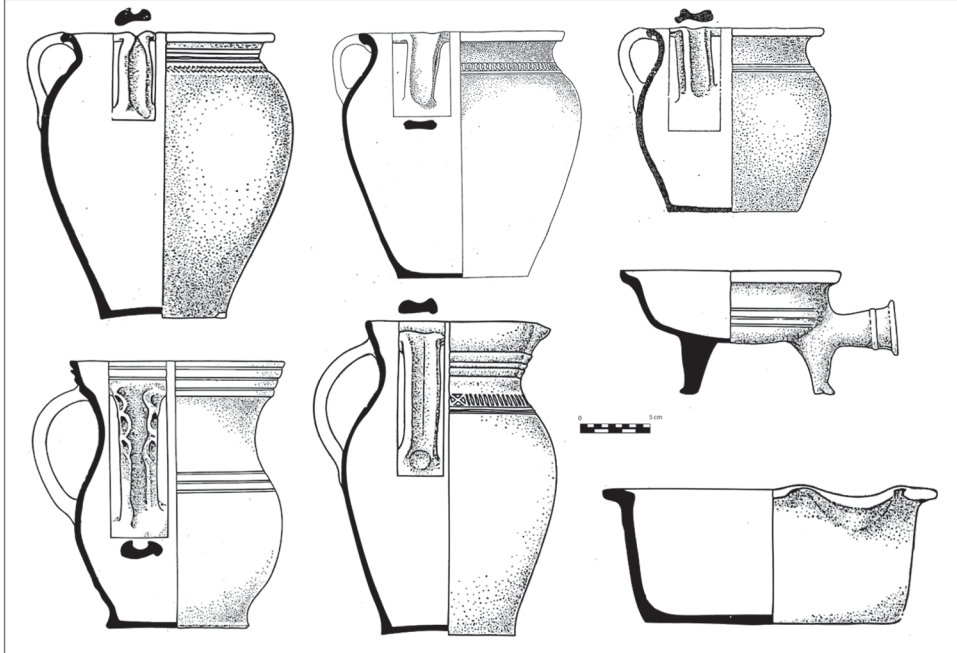
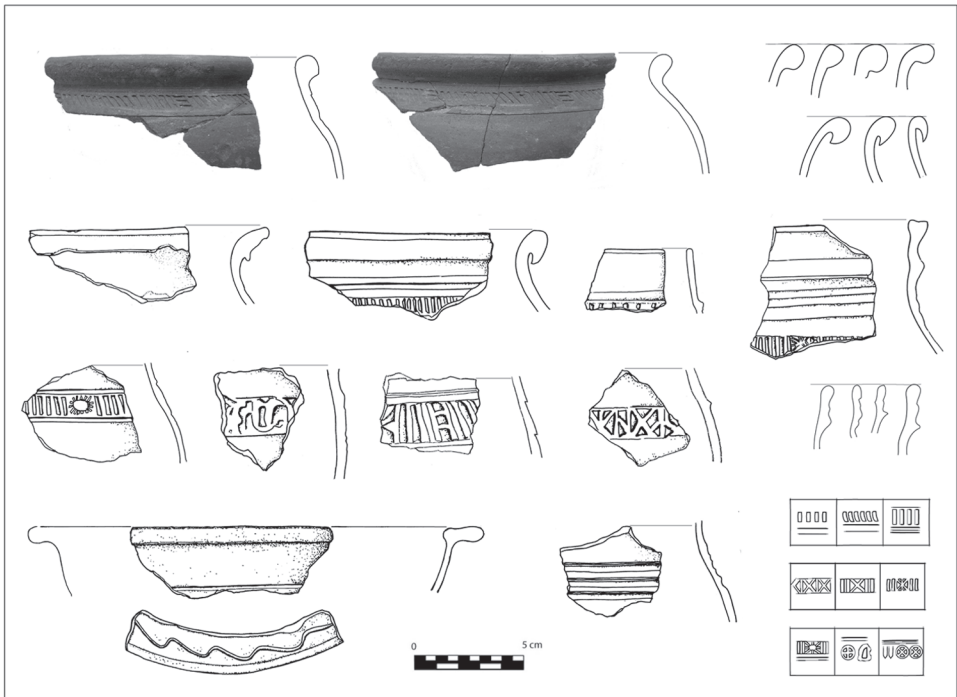
3.1 Výběr vzorků keramických tříd

K analýze byly vybrány nezdobené zlomky těl nádob. Keramické zlomky byly rozděleny do deseti keramických tříd (ke keramickým třídám např. Břeň–Kašpar–Vařeka 1995, 38–40; Ernée–Vařeka 1998, 218, 220–221; Nováček–Tetour 2003, nestr.; Procházka–Peška 2007). Makroskopický popis se zaměřil na sledování následujících kategorií: *a) výpal* (tvrdost výpalu, charakter výpalu – oxidační/redukční), *b) struktura keramické hmoty* (kompaktnost hmoty, zrnitost, charakter plastické a neplastické složky, množství a velikost neplastických příměsí – ostřívo), *c) úprava povrchu* (textura a modelace, charakter povrchové úpravy), *d) barva* (vnějšího a vnitřního povrchu, barva na lomu), *e) afinita* (tj. podobnost s jinou keramickou třídou).

K analýze byly vybrány reprezentativní zlomky jak hrubé plastické grafitové keramiky (CB3002, CB3005), tak i jemnější plastické grafitové keramiky (CB3007, CB3010, CB3015). Třída CB3007 se vyznačuje ne příliš kvalitním výpalem a černým jádrem střepu (tzv. sendvičovým efektem). Na třídě CB3010 byla provedena povrchová úprava v podobě engoby z jemně plavené hlíny. U tříd CB3007, CB3010 a CB3015 nelze spolehlivě určit podíl plastického grafitu a hlinité složky keramiky. U třídy CB3013, která se váže na velké zásobnice, se grafit vyskytuje v podobě neplastické příměsí dobře viditelných zrn grafitu. Dále byla vybrána oxidační třída bez grafitu, ale s příměsí zrněk hornin a písku CB3016 a světlá oxidačně-redukční keramika CB3021 tvrdého výpalu. Vybrané třídy CB4003 a CB4005 pak představují typické tenkostěnné redukční keramické zboží s šedočerným a modrošedým zbarvením střepu. Správnost makroskopické výběru byla potvrzena mikroskopickým pozorováním struktury výbrusu keramické třídy pomocí optického mikroskopu Nikon Epiphot 200 s rozlišením 50×–1000× a byly pořízeny snímky výbrusů o zvětšení 100 a 500 μm.

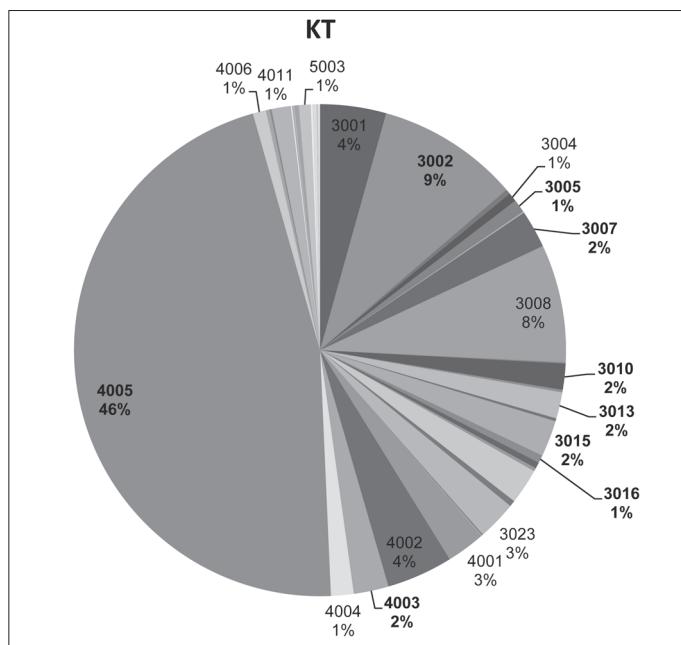
Současné poznání českobudějovické keramiky umožňuje i rámcové datování těchto keramických tříd. Třídy CB3002, CB3005 a CB3007 představují keramické zboží typické pro druhou polovinu 13. století. Ve druhé polovině 13. století až do jeho závěru se setkáváme i s keramickým zbožím nesoucím třídu CB3015 a CB3016. Třída CB3010 se objevuje od přelomu 13. a 14. století až do první poloviny 14. století. Třídy CB3021 a CB4003 se objevují pouze ve 14. století a třída CB4005 představuje typické zboží pro celé 14. a 15. století. Po celé 14. a rovněž velkou část 15. století se setkáváme i s třídou CB3013, která se váže na masivní zásobnice (obr. 5).

Cílem třídění zlomků do keramických tříd bylo získání představy o složení keramické hmoty a její variabilitě, tj. stanovení vzájemných podobností a odlišností, které mohou stanovit pravděpodobné možnosti provenience suroviny a postupy při jejím zpracování, výrobě a technologii. Cílem bylo zároveň prokázat metodickou oprávněnost makroskopického třídění keramických tříd.



Obr. 4. Keramika konce 14. a 15. století z Českých Budějovic. Kresba L. Čapek a P. Týlešová.

Abb. 4. Keramik vom Ende des 14. und vom 15. Jhdt. aus České Budějovice. Zeichnung L. Čapek und P. Týlešová.



Obr. 5. Graf procentuálního zastoupení vybraných KT ve středověkých keramických souborech 13. a 15. století z Českých Budějovic. Třída CB3021 má výskyt < 1% v souboru Vytvořil L. Čapek.

Abb. 5. Diagramm des prozentualen Vorkommens ausgewählter Kristallklassen in mittelalterlichen Keramikkollektionen aus dem 13. und 15. Jhdt. aus České Budějovice. Die Klasse CB3021 ist mit < 1% in der Kollektion vorhanden. Erstellt von L. Čapek.

Keram. třída	Zrnitost	Povrch (vnitřní/vnější)	Engoba	Výpal	Sendvič. efekt	Příměsy (ostřivo)	Barva (vnitřní/vnější)
CB3002	hrubozrný	hrubý	–	O	–	p. grafit, bílá slída, křemen	hnědošedá
CB3005	středozrný	středně drsný	–	OR	–	p. grafit, zlatá slída, křemen	tmavě šedá, světle až tmavě hnědá
CB3007	středozrný	jemně drsný	–	O	+	p. grafit, bílá slída, křemen	světlě až tmavě hnědá
CB3010	jemnozrný	jemný	+	O	–	p. grafit, křemen	světle hnědá
CB3013	hrubozrný	hrubý	+/-	O	–	n. grafit, křemen	hnědá, hnědošedá
CB3015	středozrný	jemně drsný	–	R	–	p. grafit, křemen	tmavě šedá
CB3016	středozrný	jemně drsný (krupičkovitý)	–	O	–	křemen	světle hnědá (okrová)
CB3021	jemnozrný	jemně drsný	–	R	–	křemen	světle šedá
CB4003	jemnozrný	hladký	–	R	–	křemen	tmavě šedá, černá
CB4005	jemnozrný	jemně drsný	–	R	–	křemen	šedá, modrošedá

Tab. 1. Makroskopické a mikroskopické určení keramických tříd (p. – plastický, n. – neplastický, O – oxidační, OR – oxidačně-redukční, R – redukční).

Tab. 1. Makroskopische und mikroskopische Bestimmung der Keramikklassen (p. – plastisch, n. – nichtplastisch, O – oxidierend, OR – oxidierend-reduzierend, R – reduzierend).

3.2 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) umožňuje kvalitativní a kvantitativní analýzu hlavních a stopových prvků. Pomocí spektrometrické analýzy rentgenofluorescenčního záření lze zjistit, které prvky jsou přítomné ve zkoumaném vzorku a podle intenzity zá-

znamu záření lze určit množství (koncentraci) těchto prvků ve vzorku. Metoda XRF je nedestruktivní a poměrně rychlá a přesná na vyhodnocení prvků. Umožňuje porovnat keramické střepy a jejich chemické složení a hledat mezi nimi vzájemné podobnosti (např. Gregerová a kol. 2010, 39).

Chemický rozbor byl proveden na vlnově disperzním rentgenovém fluorescenčním spektrometru Bruker AXS S4 Explorer s Rh anodou. Přístroj je schopen analyzovat prvky od beryllia do uranu v podobě pevných vzorků, prášků nebo tavených skleněných perl. Typický detekční limit je 1–10 ppm. Experimentální vzorky byly v tomto případě připraveny do podoby výbrusů. Nejprve byly zalaty do dentakrylu a poté byla na jejich povrchu vybroušena rovinná plocha pro provedení měření.

3.2.1 Výsledky chemického složení

Výsledky chemického složení jsou uvedeny v podobě hmotnostních procent oxidů prvků (tab. 2). Z porovnání základního chemického složení vzorků střepů je patrné, že jejich složení se liší pro jednotlivé vzorky. Největší rozdíly jsou v zastoupení SiO_2 , CO_2 , a Al_2O_3 , které tvoří převládající složku. Vzorky mají relativně vysoký obsah Fe_2O_3 a nižší obsah MgO a CaO . Obsah K_2O převažuje ve vzorcích nad Na_2O . Všechny vzorky vykazují určitý obsah P_2O_5 , Cr_2O_3 a TiO_2 . Jen u některých vzorků byl zjištěn obsah dalších prvků SO_3 , BaO a MnO .

% hm.	CB3002	CB3005	CB3007	CB3010	CB3013	CB3015	CB3016	CB3021	CB4003	CB4005
SiO_2	31,4	29,2	35,0	41,0	26,6	33,7	44,6	47,6	32,5	34,2
CO_2	48,0	26,0	21,0	8,8	19,0	18,0	14,0	9,7	27,0	7,2
Fe_2O_3	5,56	6,35	6,67	10,2	5,97	7,26	6,89	5,46	4,38	6,17
Al_2O_3	13,6	14,6	17,6	23,6	14,0	16,8	23,7	26,0	17	18,6
CaO	1,3	1,6	1,4	4,5	1,2	2,1	1,3	1,7	1,1	1,0
K_2O	1,76	2,15	2,41	2,0	2,37	2,69	3,23	3,61	2,16	2,55
MgO	1,6	1,5	1,8	1,9	1,2	2,4	1,6	1,4	0,86	0,73
P_2O_5	0,51	0,83	0,79	4,6	1,2	1,6	1,3	1,5	1,3	1,2
Cr_2O_3	0,24	0,32	0,66	0,44	0,49	0,54	0,53	0,39	0,34	0,55
TiO_2	0,47	0,67	0,69	1,0	0,70	0,58	0,87	0,79	0,58	0,85
Na_2O	0,31	0,37	0,54	0,67	0,23	0,34	0,70	0,38	0,39	0,19
SO_3		0,13	0,11	0,18	0,10	0,14	0,20	0,15		0,12
BaO		0,08				0,17	0,12			
MnO					0,1	0,30	0,1			

Tab. 2. Chemické složení keramických tříd.

Tab. 2. Chemische Zusammensetzung der Keramikklassen.

3.2.2 Výsledky minerálního složení

Na základě známých relací mezi chemickým a minerálním složením využívaných v petroarcheologii byly vytvořeny přepočty na tzv. normativní minerály pomocí standardu pro sedimentární horniny. Hodnoty normativních minerálů byly vypočteny v programu MINLITH (Rosen–Abbasov 2003, 252–264).

% hm.	CB3002	CB3005	CB3007	CB3010	CB3013	CB3015	CB3016	CB3021	CB4003	CB4005
Ab	0	0	0	0	7,68	0	0,01	0	0,97	0,56
An	0	0	0	0	0,81	0	0	0	0	0
Pl	0	0	0	0	8,49	0	0,01	0	0,97	0,56
Or	0	0	0	0	8,08	0	0	0	0	0
Q	12,66	7,45	5,94	15,99	1,16	8,78	4,32	8,55	8,47	10,48
Mm	14,65	19,4	24,29	14,8	0	15,98	26,32	13,81	14,61	6,82
Ill	25,03	33,93	32,63	43,62	56,33	38,06	36,59	39,47	31,15	37,01
Kn	10,88	9,86	11,05	5,48	0	7,2	17,67	25,58	22,04	28,82
Ap	2,99	2,9	2,37	0,96	3,85	5,01	3,26	3,63	4,15	3,86
C	19,95	9,59	9,5	5,27	10,56	5,16	3,81	2,56	12,54	3,26
Dl	0	0	0	0	3,74	0	0	0	0	0
Ank	0,26	2,37	1,38	0,97	0	0	0	0	0	0
Srp	0	0	0	0	0,42	0	0	0	0	0
Ht	3,07	4,37	4,31	2,88	5,73	3,17	6,51	3,93	5	7,69
Prl	0	0	0	0	0	0,49	0,13	0	0	0
Pr	0	0	0,33	0	0,28	0	0	0	0,28	0
Rt	0,62	0,99	0,87	0,65	0,87	0,77	0,92	0,81	0,78	1,15
Gy	0	0,41	0,3	0,34	0,49	0,4	0,46	0,33	0	0,35
Fsp	0	0	0	0	16,57	0	0,01	0	0,97	0,56
Pel	49,57	62,05	63,95	67,47	56,75	69,01	62,92	54,62	46,73	44,39
PelFsp	49,57	62,05	63,95	67,47	73,32	69,01	62,92	54,62	46,73	44,39
Cards	0,26	2,37	1,38	0,97	3,74	0	0	0	0	0
Ill+Kn	35,91	43,79	43,68	49,1	56,33	45,26	54,26	65,05	53,19	65,83
Chl+Mm+Srp	24,54	28,12	31,32	23,85	0,42	30,95	26,32	15,15	14,61	6,82

Tab. 3. Zastoupení normativních minerálů v jednotlivých keramických třídách.

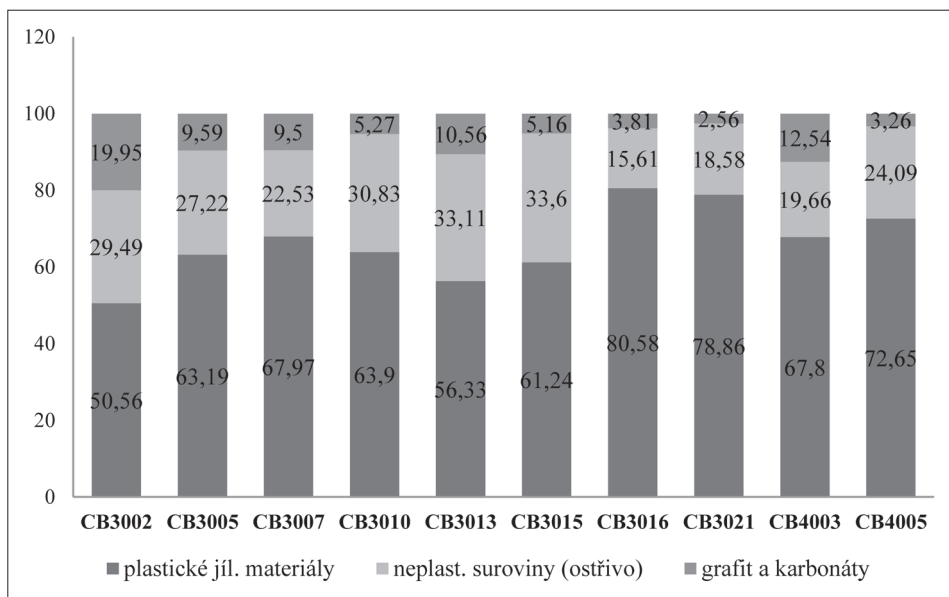
Vysvětlivky: Ab – albit; An – anortit; Pl – plagioklas; Or – ortoklas; Q – křemen; Mm – montmorillonit; Ill – illit; Kn – kaolinit; Ap – apatit; C – grafit; Dl – dolomit; Ank – ankerit; Srp – serpentín; Ht – hematit; Prl – pyrofylyt; Pr – pyrit; Rt – rutil; Gy – gysinít; Fsp – total živec; Pel – total jílovité materiály; PelFsp – suma živičů; Cards – suma uhličitanů; Ill+Kn – illit+kaolinit; Chl+Mm+Srp – montmorillonit + serpentín (označení převzato podle Kretz 1983, 277–279).

Tab. 3. Vorkommen normativer Mineralien in den einzelnen Keramikklassen.

Erläuterungen: Ab – Albit; An – Anorthit; Pl – Plagioklas; Or – Orthoklas; Q – Quarz; Mm – Montmorillonit; Ill – Illit; Kn – Kaolinit; Ap – Apatit; C – Graphit; Dl – Dolomit; Ank – Ankerit; Srp – Serpentin; Ht – Hämatit; Prl – Pyrophyllit; Pr – Pyrit; Rt – Rutil; Gy – Gysinít; Fsp – Total Feldspat; Pel – Total tonhaltige Materialien; PelFsp – Summe der Feldspate; Cards – Summe der Karbonate; Ill+Kn – Illit+Kaolinit; Chl+Mm+Srp – Montmorillonit + Serpentin (Bezeichnungen entnommen aus Kretz 1983, S. 277–279).

Na základě normativních přepočtů byly stanoveny hodnoty minerálů (tab. 3.). Nejvyšší zastoupení měly jílové minerály tvořící pojivo illit + kaolinit (Ill + Kn) a montmorillonit (Mm). Nejnižší hodnoty minerálů tvořící pojivo byly stanoveny u třídy CB3002 (50,56 %) a CB3013 (56,33 %). Naopak nevyšší hodnoty pojivotvorných minerálů byly zjištěny u světlé oxidační třídy CB3016 (80,58 %), oxidačně-redukční třídy CB3021 (78,86 %) a modrošedé redukční třídy CB4005 (72,65 %). Všechny analyzované vzorky se vyznačovaly převahou normativního illitu (Ill) nad kaolinitem (Kn) a montmorillonitem (Mm). Montmorillonit a kaolinit nebyl zaznamenán pouze u třídy CB3013.

Proměnlivé bylo zastoupení křemene (Q) v ostřivu. Nejvyšší podíl křemene ve vzorcích měly třídy CB3013, CB3015, CB3010 a CB3002 (33,1–29,49 %). U grafitových tříd je výrazný podíl grafitu (C), který však nepřevládá nad plastickými minerály. Nejvyšší podíl grafitu



Obr. 6. Graf procentuálního zastoupení plastické složky (pojivo), neplastické složky (ostřivo) a grafit-karbonátů. Vytvořil L. Čapek.

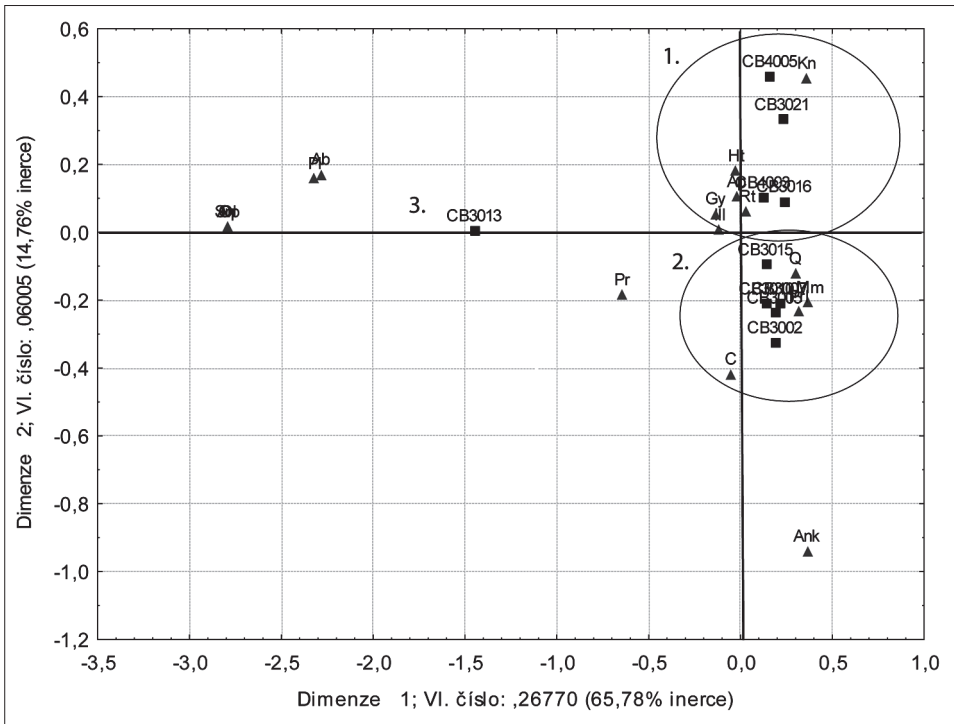
Abb. 6. Diagramm des prozentualen Vorkommens von plastischen Komponenten, (Bindemittel), nichtplastischen Komponenten (Magerungsmittel) und von Graphit-Karbonaten. Erstellt von L. Čapek.

měla třída CB3002 (19,95 %). Výrazný podíl grafitu u negrafitové redukční třídy CB4003 (12,54 %) lze vysvětlit kontaminací karbonáty, neboť analyzovaný střep vykazoval stopy očazení (obr. 6, 8, 9). Kromě vzorku keramické třídy CB3013 nebylo zjištěno významné zastoupení živců plagioklasů (Pl), ortoklasů (Or) a albitu (Ab), i když jsou živce nepřímou indikovány přítomností K_2O a Na_2O . Všechny vzorky obsahovaly jako příměs železitý hematit (Ht) a v menším poměru rutil (Rt). U vzorku CB3013 se vyskytl i vzácný dolomit (Dl) a u některých grafitových tříd byl zjištěn i ankerit (Ank).

Z hlediska studia vzájemných asociací mezi minerály a keramickými třídami byla data vyhodnocena prostřednictvím korespondenční analýzy v programu SPSS STATISTICA 6.0. Graf korespondenční analýzy (obr. 7) ukázal na vzájemnou podobnost a rozdílnost mezi keramickými třídami a minerálním složením. Celkem byly stanoveny dvě rozdílné skupiny, z nichž shluk č. 1 představuje převážně redukční negrafitovou keramiku a shluk č. 2 plastickou grafitovou keramiku. Těmito technologickým skupinám se vymyká izolovaná třída CB3013, která se liší minerálním složením v zastoupení minerálů, které se u jiných tříd nevyskytují (zejména živců) a přítomností zrn neplastického grafitu v keramické hmotě.

3.3 Rentgenová difrakční analýza

RTG difrakční analýza (XRD) je využívána ke studiu vnitřní stavby krystalických látek a určení jejich fázového (minerálního) složení. Pomocí XRD lze stanovit kvalitativní a kvantitativní fázové složení keramického střepu a identifikovat přítomné krystalické fáze a zároveň získat základní informace o obsahu jednotlivých fází. Dále můžeme určit velikost krystalitů v keramickém materiálu, studovat orientaci, texturu a deformaci krystalických fází v hornině. Při XRD analýze se projevuje výrazně pouze fáze krystalická, která má svůj jedinečný difrakční záznam. Vedle krystalické fáze je ve střepu i fáze amorfni, kterou však nelze pomocí RTG difrakce blíže specifikovat nebo určit její množství. Z jednotlivých identifikovaných krystalických fází ve střepu můžeme určit, které z minerálů s vysokou pravděpodobností tvořily surovinovou příměs studované keramiky a které vznikly až při



Obr. 7. Graf korespondenční analýzy. Vzájemné asociace mezi minerály a keramickými třídami. Rozlišené technologické skupiny 1 – převážně redukční keramika, 2 – grafitová keramika, 3 – třída CB3013 s neplastickými zrnky grafitu. Vytvořil L. Čapek. Abb. 7. Diagramm einer Korrespondenzanalyse. Assoziierung zwischen Mineralien und Keramikklassen. Technologisch differenzierte Gruppen 1 – überwiegend Reduktionskeramik, 2 – Graphitkeramik, 3 – Klasse CB3013 mit nichtplastischen Graphitkörnern. Erstellt von L. Čapek.

jejím výpalu. Z těchto údajů lze odhadnout i přibližnou teplotu výpalu (Ernée–Hanykýt–Mikyška 2004, 185; Gregerová a kol. 2010, 38; podrobně Dolníček 2005).

Vyhodnocení měření vzorků bylo učiněno na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro s Cu rentgenovou lampou. Měření probíhala v rozsahu $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Naměřené difrakční záznamy byly poté zpracovány a porovnány s databází referenčních práškových difrakčních záznamů pro identifikaci přítomných fází (kvalitativní fázová analýza). Vzorky byly stejně jako v případě RTG fluorescence připraveny jako výbrusy zalité v roztoku dentakrylu.

3.3.1 Výsledky difrakční analýzy

Rentgenová difrakční analýza identifikovala pouze krystalické fáze, které byly patrně součástí ostřiv (tab. 4). Za hlavní minerál krystalických fází střeptů byl identifikován především křemen a jeho polymorfni modifikace: coesit, stišovit, silicit, cristobalit. Nelze vyloučit, že některé modifikace křemene vznikly až během výpalu keramiky. Důležitou krystalickou fází je cristobalit, který vzniká z amorfního SiO_2 při teplotě 945°C . Dále byly u některých vzorků zjištěny fáze silikátových minerálů jako kaliofilit, andaluzit a fersilit, ze spinelidů hercynit, z karbonátů kalcit a z oxidů korund. Ve vzorcích nebyly identifikovány žádné záměrné příměsi, a to včetně grafitu i u grafitových tříd. Provedení kvantitativní fázové analýzy, tedy určení množství přítomných strukturních fází, nemohlo být v tomto případě provedeno, vzhledem velmi nízkým intenzitám difraktovaného záření u většiny zkoumaných vzorků (obr. 10). Kvantitativní vyhodnocení by díky tomu bylo velmi nepřesné, vzhledem k velkým chybám.

	CB3002	CB3005	CB3007	CB3010	CB3013	CB3015	CB3016	CB3021	CB4003	CB4005
SiO ₂ (1)	×		×		×		×			
SiO ₂ (2)	×		×	×		×				
SiO ₂ (3)	×	×	×	×		×	×	×		×
SiO ₂ (4)					×				×	
SiO ₂ (5)							×	×		
KAlSiO ₄		×								
Ca ₂ Mg _{0,7} Fe _{0,6} Si _{1,7} O ₇		×								
Ca(CO ₃)			×							
FeAl ₂ O ₄					×		×			
Al ₂ SiO ₅						×				
Fe ₂ C							×			
FeSi							×			
Al ₂ SiO ₅								×	×	

Tab. 4. Identifikované krystalické fáze v keramických třídách na základě XRD analýzy a záznamu difraktometru. Vysvětlivky: SiO₂ (1) – coesit; SiO₂ (2) – stišovit; SiO₂ (3) – křemen; SiO₂ (4) – silicit; SiO₂ (5) – cristobalit, KAlSiO₄ – kaliofilit; Ca₂Mg_{0,7}Fe_{0,6}Si_{1,7}O₇ – aktinolit; Ca(CO₃) – kalcit; FeAl₂O₄ – hercynit; Al₂SiO₅ – andaluzit, FeSi – fersilit; Al₂SiO₅ – korund.

Tab. 4. Anhand von XRD-Analysen und Diffraktometeraufnahmen in den Keramikklassen identifizierte Kristallphasen. Erläuterungen: SiO₂ (1) – Coesit; SiO₂ (2) – Stischowit; SiO₂ (3) – Quarz; SiO₂ (4) – Silizit; SiO₂ (5) – Cristobalit, KAlSiO₄ – Kaliophililit; Ca₂Mg_{0,7}Fe_{0,6}Si_{1,7}O₇ – Aktinolith; Ca(CO₃) – Kalcit; FeAl₂O₄ – Hercynit; Al₂SiO₅ – Andalusit, FeSi – Fersilit; Al₂SiO₅ – Korund.

4. Závěr a diskuze

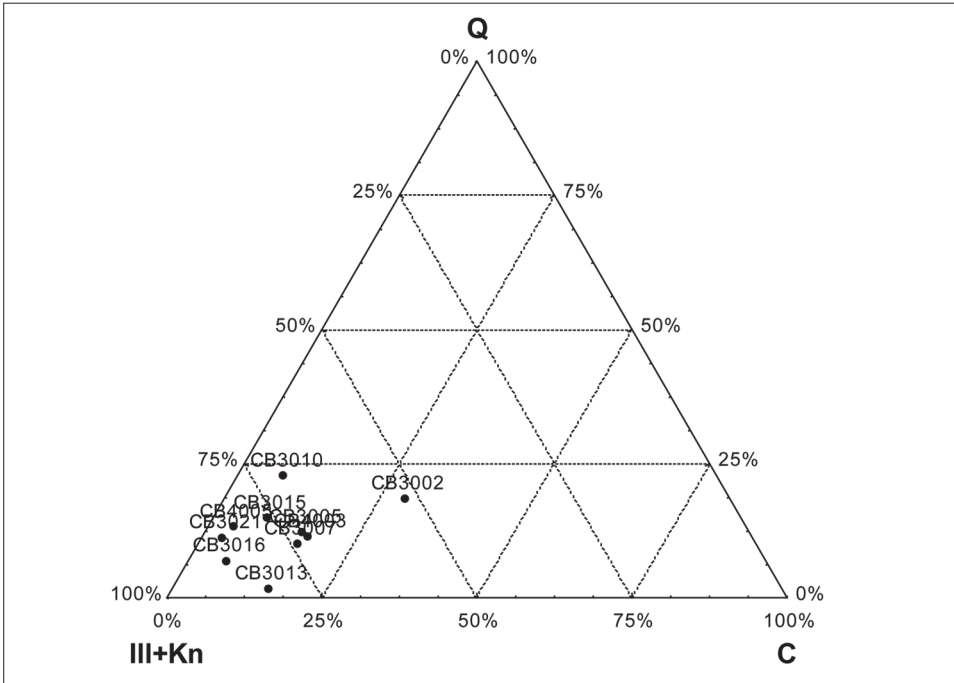
Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) na spektrometru ukázala na rozdíly v zastoupení SiO₂, CO₂ a Al₂O₃ mezi jednotlivými keramickými třídami. Tyto oxidy prvků tvoří převládající složku všech keramických vzorků. Vedle těchto hlavních prvků vzorky vykazovaly vysoký obsah oxidu železitého Fe₂O₃ a poměrně nízké hodnoty MgO, CaO a TiO₂. Všechny vzorky ukazovaly na převahu oxidu draselného K₂O nad oxidem sodným Na₂O. Nejvyšší obsah příměsí byl zjištěn u P₂O₅. U třídy CB3010 s vysokým podílem P₂O₅ (4,6 %) je možné uvažovat o kontaminaci. Ostatní příměsí se pohybují v desetinách procenta.

Převedením chemických prvků na minerály můžeme uvažovat o původu suroviny. Zjištěný illit, kaolinit a montmorillonit jako součást pojiva v keramické matrix je součástí terciérních jílu, které se vyskytují v jihočeských pánvích. Ložiska kvalitních terciérních jílu se například nacházejí severovýchodně od Českých Budějovic v oblasti Zlivské pánve nebo jihovýchodně v oblasti Borovan (Chábera a kol. 1985, 86–87; Novák 2002). Kvalitní ložiska kaolinů z kaolinit-ilitického pískovce využívaných k výrobě keramiky v 18. a 19. století se nacházejí u blízkého Hosína (Cílek 1990, 91–92; Novák 2002, 95–96).

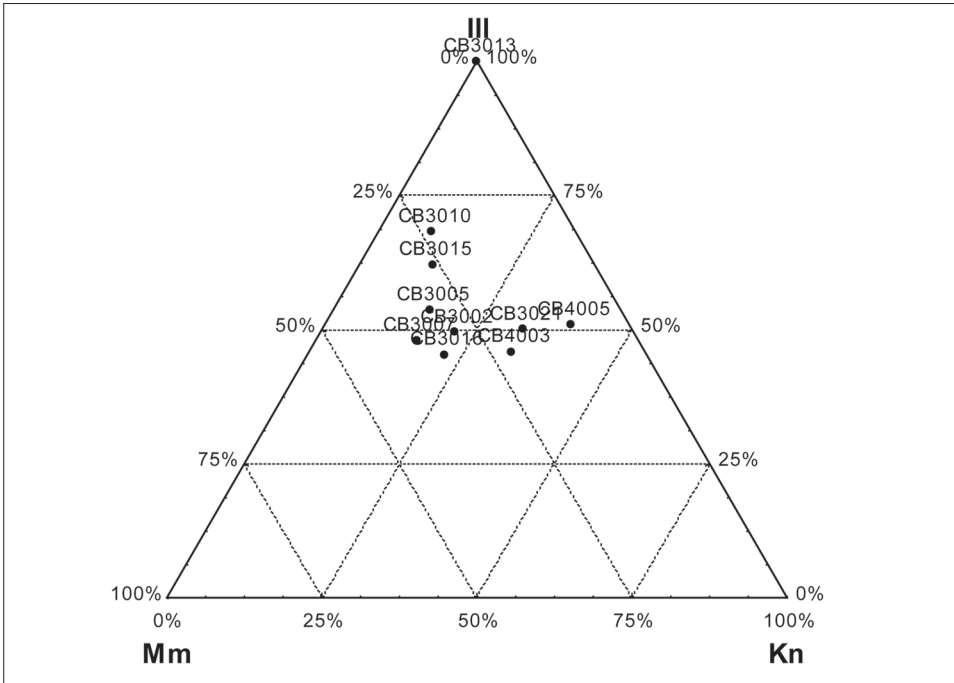
Grafit, který byl zjištěn jak v plastické, tak i neplastické podobě se vyskytuje v grafitických pararulách, jílovitých břidlicích a krystalických vápencích. Neblížejší ložiska nebo místa nálezů grafitu v okolí Českých Budějovic se nacházejí u Adamova, Dobré Vody, Lišova, Jelma, Libniče, Vidova a Jivna. Nelze vyloučit i dostupnost surovin z blízkého Českokrumlovska, kde se nachází celá řada historických ložisek i povrchových výchozů grafitu (Petáková–Rajlich–Stejskal 2008, 27–31; Chábera a kol. 1985, 82–83, s. 93, obr. 5; Kořan 1949; Novák 2002).

Draselné a alkalické živce (plagioklas, ortoklas) společně s albitem, které byly výrazně zaznamenány pouze u třídy CB3013, se vyskytují v magmatických metamorfovaných horninách a pegmatitech (typu rul, pararul, žul nebo svorů), jaké se nacházejí například na okrajích Českobudějovické pánve u Hluboké nad Vltavou a Vltavotýnsku (Chábera a kol. 1985, 85–86; Novák 2002). Přítomnost apatitu zjištěného u všech tříd má původ v biotitických pararulách (Litochleb–Novák–Pavliček 1990, 83–87). Všechny vzorky obsahovaly rovněž hematit a rutil, které se vyskytují v železitých rudách u hornin typu syenitů či metabazitů, jež jsou doloženy zejména na Písecku a Tábořsku (Chábera a kol. 1985, 99; Novák 2002).

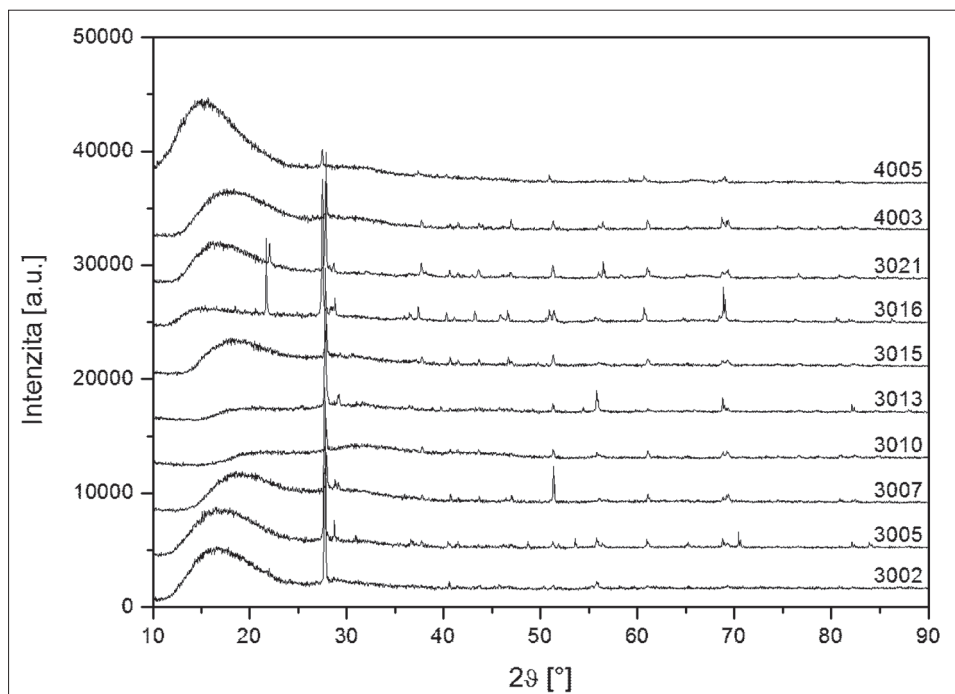
K detailnímu určení místa proveniencí surovin by však vyžadovala k provedení samostatné analýzy i předpokládaná užitá surovina. Na základě deseti analyzovaných střepeň rovněž nelze vyvozovat dalekosáhlé závěry. V budoucnosti bude nutné vyhodnotit další srovnávací keramický materiál i z jiných lokalit.



Obr. 8. Variabilita normativního zastoupení jílovitých minerálů III+Kn, normativ. křemene Q a uhlíku C. Vytvořil L. Čapek.
 Abb. 8. Variabilität des normativen Vorkommens der tonhaltigen Mineralien III+Kn, von normativem Quarz Q und Kohlenstoff C. Erstellt von L. Čapek.



Obr. 9. Variabilita normativního minerálního zastoupení pojiva keramických tříd. Vytvořil L. Čapek.
 Abb. 9. Variabilität des normativen Vorkommens mineralhaltiger Bindemittel der Keramikklassen. Erstellt von L. Čapek.



Obr. 10. Záznam z difraktogramu Panalytical X'Pert Pro s Cu lampou. Vytvořil J. Říha.

Abb. 10. Aufnahme eines mit dem System Panalytical X'Pert Pro mit Cu-Röhre erstellten Diffraktogramms. Erstellt von J. Říha.

XRD analýza zjistila pouze krystalické fáze. Nejvíce se na záznamu difraktometru projevil křemen a jeho modifikace (cristobalit, stišovit, coesit). Tyto modifikace křemene mohou vzniknout za vyšších teplot výpalu nebo při vystavení vyššímu tlaku (Hanýkř–Kutzendörfer 2000, 36–38). O zjištěných krystalických fázích na difraktogramu lze uvažovat jako o součástech minerálního složení ostřiva. Zajímavá je u třídy CB3013 zjištěná minerální fáze hercynitu, který se na Českobudějovicku nevyskytuje a je doložen u Myšence a Sepekova na Písecku (Novák 2002, 191, 253). Grafít v krystalické podobě nebyl zaznamenán, u všech vzorků byl zřejmě součástí pojiva, a to i v případě, že zrna neplastického grafítu byla zaznamenána optickým mikroskopem například u třídy CB3013. Je třeba ovšem upozornit na možné zkreslení výsledku XRD analýzy v závislosti na citlivosti přístroje a schopnosti detekce fázového složení jednotlivých minerálů (Gregerová–Procházka 2007, 271, 275). Zkreslení záznamu difraktogramu může být způsobeno i přítomností fosforečnanů na pozadí (Rzežník–Stoksik 2004, 327). V budoucnosti bude vhodné výsledky z XRD doplnit dalšími analýzami například pomocí diferenční termické analýzy (DTA) ke stanovení teploty výpalu (srov. Gregerová a kol. 2010, 38; Matějková–Stoksik 2011, 131).

Literatura

- BŘEŇ, D.–KAŠPAR, V.–VAŘEKA, P., 1995: K problematice počítačového zpracování středověké keramiky (databáze KLASIFIK), *Archeologické fórum* 4, 36–41.
- BUREŠOVÁ, M., 2000: *Keramika pozdního středověku a časného novověku z Českých Budějovic*. Magisterská diplomová práce na Katedře archeologie ZČU. Plzeň.
- CÍLEK, V., 1990: Kaolinové ložisko Hosín u Českých Budějovic, *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích – Hosín kaolinite deposit near České Budějovice*, *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích*, 91–96.
- ČAPEK, L., 2010a: Příspěvek k chronologii vrcholně středověké keramiky z Českých Budějovic – Contribution to the chronology of high medieval pottery from České Budějovice, *AVJČ* 23, 239–260.

- 2010a: Depoziční a postdepoziční procesy středověké keramiky na parcelách Českých Budějovic (Případová studie z domu č. p. 16). Plzeň.
- DOLNÍČEK, Z., 2005: Laboratorní metody výzkumu. Olomouc.
- ELIŠKA, J., 2012: Archeologický průzkum Pražského předměstí v Českých Budějovicích. Magisterská diplomová práce, ulož. na Ústavu pro archeologii FF UK. Praha.
- ERNÉE, M.–VAŘEKA, P., 1998: Die Graphittonkeramik des 13. Jahrhunderts in Südböhmen und Prag. In: ITM IV. Frühmittelalterliche Graphittonkeramik in Mitteleuropa (Poláček, L., ed.), 217–230. Brno.
- ERNÉE, M.–HANYKÝŘ, V.–MARYŠKA, M., 2004: Výsledky přírodovědných analýz gotických kamnových kachlů z Českého Krumlova – Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Analysen der gotischen Ofenkacheln aus Český Krumlov, PA XCV, 175–222.
- ERNÉE, M.–VAŘEKA, P.–ZAVŘEL, P., 1997: Nové doklady osídlení 13. století na Českokrumlovsku – New Archaeological Evidence of the 13th Century Settlement in the Český Krumlov Region, AVJČ 10, 41–57.
- GREGEROVÁ, M. a kol., 2010: Petroarchie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. Brno.
- GREGEROVÁ, M.–PROCHÁZKA, R., 2007: Exkurz k současnému stavu petrografického výzkumu brněnské keramiky 12.–13. století ve vztahu k distribuci surovin, PV 48, 271–299.
- HANYKÝŘ, V.–KUTZENDÖRFER, J., 2000: Technologie keramiky. Hradec Králové.
- HANYKÝŘ, V.–MARYŠKA, M., 2010: Příloha VIII. Rozbor a hodnocení kuchyňské a stolní keramiky a její srovnání s pálenou keramikou krytinou. CD příloha. In: Nováček, K. a kol., Kladrubský klášter 1115–1421. Osídlení – architektura – artefakty, 1–35. Plzeň.
- HLOŽEK, M., 2008: Encyklopedie moderních metod v archeologii. Archeometrie. Praha.
- CHÁBERA, S., 1985: Jihočeská vlastivěda. Neživá příroda. Praha.
- KOŘAN, J., 1949: Topografie a dějiny dolování grafitových ložisek jihočeských. Praha.
- KRETZ, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals, *American Mineralogist* 68, 277–279.
- LÖWENHÖFER, J., 1912: Nálezy uprostřed města Budějovic r. 1909. In: Výroční zpráva musejního spolku, 18–29. Budějovice.
- LITOCHELB, J.–NOVÁK, V.–PAVLÍČEK, V., 1990: Apatitový pegmatit od Dobřejovic u Hluboké nad Vltavou – The apatit pegmatite from Dobřejovice, near Hluboká nad Vltavou, Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích. Přírodní vědy, 83–87.
- MATĚJKOVÁ, K.–STOKSIK, H., 2011: Contribution of Scientific Analyses to the Archaeological Assessment of Pottery Production in Turnov, Czech Republic, *Interdisiplinaria Archaeologica – Natural Sciences in Archaeology* 2/2, 125–138.
- MILITKÝ, J., 1995: Archeologické výzkumy v Českých Budějovicích, Výběr – Časopis pro historii a vlastivědu jižních Čech 32/2, 77–85.
- MILITKÝ, J.–ZAVŘEL, P., 1994: Archeologické výzkumy v historickém jádru Českých Budějovic v roce 1993. In: *Mediaevalia Archaeologica Bohemica* 1993. PA – Supplementum 2 (Klápště, J.–Vařeka, P. edd.), 219–221. Praha.
- NEKUDA, V.–REICHERTOVÁ K., 1968: Středověká keramiky v Čechách a na Moravě. Brno.
- NOVÁČEK, K.–TETOUR, M., 2003: Možnosti využití databázových systémů pro zpracování keramického materiálu. Formalizovaná deskriptivní databáze KLASIKER. Nestránkovaný rukopis.
- NOVÁK, V., 2002: Topografická mineralogie jižních Čech 1966–1998. České Budějovice.
- PETÁKOVÁ, Z.–RAJLICH, P.–STEJSKAL, M., 2008: Příspěvek k poznání chemického složení jihočeských grafitů – Contribution to understanding of graphite from southern Bohemia, Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích. Přírodní vědy, 27–32.
- PROCHÁZKA, R.–PEŠKA, M., 2007: Deskripční systém brněnské keramiky. Příloha 1, PV 48, 234–270. Brno.
- PROCHÁZKA, V.–PETÁKOVÁ, Z.–THOMOVÁ, Z.–LAUFEK, F., 2011: Suroviny pro výrobu jihočeské keramiky bohaté grafitem v několika prehistorických a historických obdobích – Raw-materials used for graphite-rich ceramics of southern Bohemia in several prehistoric and historical periods, AVJČ 24, 299–315.
- REICHERTOVÁ, K., 1957: Příspěvek k datování středověké keramiky 13. století, ČNM A, 147–156.
- RICHTER, M.–KRAJÍC, R., 2001: Sezimovo Ústí. Archeologie středověkého poddanského města 2. Levobřežní předměstí – archeologický výzkum 1962–1988. Archeologický ústav AV ČR. Praha.
- ROSEN, O. M.–ABBYASOV, A. A., 2003: The Quantitative Mineral Composition of Sedimentary Rocks: Calculation from Chemical Analyses and Assessment of Adequacy (MINLITH Computer Program), *Lithology and Mineral Resources* 38/3, 252–264.
- RZEŽNIK, P.–STOKSIK, H., 2004: Silesian graphittonkeramik of the 12th–13th centuries in the light of specialist analyse of vessels from Racibórz – Grafitová keramiky ze Slezska 12.–13. století ve světle analýz nádob z Ratiboře, AR LVI, 321–342.
- ZAVŘEL, J.–ŽEGKLITZ, J., 1990: Geochemical and petrographical studies of the post-mediaeval pottery of the Prague and Beroun regions, *Studies in Postmediaeval Archaeology* 1, 95–126.

Mittelalterliche Keramik aus České Budějovice und die Möglichkeiten ihrer archäometrischen Untersuchung

Petroarchäologische, mineralogisch-geologische, geochemische und allgemein archäometrische analytische Methoden finden immer häufiger nicht nur bei der Untersuchung von frühzeitlicher und frühmittelalterlicher, sondern auch bei hochmittelalterlicher und neuzeitlicher Keramik Anwendung. Ziel der archäometrischen Analysen ist es in der Regel, Informationen über die Herkunft der jeweiligen Keramikrohstoffe, ihre Zusammensetzung und strukturellen Veränderungen während des Herstellungsprozesses und der Nutzung zu bekommen. Solcherart gewonnene Informationen sind Bestandteil des naturwissenschaftlich (archäometrisch) orientierten keramologischen Studiums, das sich mit Fragen zur Provenienz und Distribution von Töpferrohstoffen, der Herstellung und den Herstellungsverfahren von Keramik beschäftigt.

Ziel des vorliegenden Beitrags war es, die ersten Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie von hochmittelalterlicher Keramik aus České Budějovice vorzustellen, die an insgesamt zehn ausgewählten Keramikklassenproben getestet wurde. Die untersuchten Proben der mittelalterlichen, in den Zeitraum zwischen der zweiten Hälfte des 13. bis zum 14./15. Jahrhundert datierten Keramik stammen aus dem Kontext zweier ursprünglich mittelalterlicher Parzellen des heutigen historischen Rathauses am Přemysl-Otakar-II.-Marktplatz in České Budějovice.

Die untersuchten Keramikproben (Tab. 1, Abb. 5) wurden in den Labors des Forschungszentrums Neue Technologien an der Westböhmisches Universität in Pilsen zwei archäometrischen Analysen unterzogen, der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und der Röntgendiffraktion (XRD).

Die mit einem Röntgenspektrometer vom Typ S4 Explorer der Firma Bruker AXS mit Rh Anode vorgenommene Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) zeigte zwischen den einzelnen Keramikklassen Unterschiede in der Konzentration von SiO_2 , CO_2 und Al_2O_3 auf (Tab. 1). Diese Oxide der Elemente bilden die überwiegende Komponente aller Keramikklassen. Alle Proben wiesen eine hohe Konzentration des Eisenoxids Fe_2O_3 und relativ niedrige Werte von MgO , CaO und TiO_2 auf. Alle Proben deuteten auf ein Übergewicht des Kaliumoxids K_2O über Natriumoxid Na_2O hin. Die höchste Konzentration von Beimischungen wurde bei P_2O_5 festgestellt. Bei Klasse CB3010 mit ihrem hohen Anteil von P_2O_5 (4,6%) kann man eine Kontamination in Erwägung ziehen. Die übrigen Beimischungen bewegen sich im Zehntelbereich eines Prozents.

Die Übertragung, bzw. Umrechnung der chemischen Elemente auf Mineralien mit dem Programm MINLITH liefert Hinweise auf die Herkunft der Rohstoffe (Tab. 3, Abb. 6, 7). Festgestelltes Illit, Kaolinit und Montmorillonit als Bestandteil des Bindemittels in der Keramikmatrix ist in Tertiärlehmen enthalten, die in den südböhmischen Becken vorkommen. So befinden sich qualitativ gute Lagerstätten von Tertiärlehmen beispielsweise nordöstlich von České Budějovice im Gebiet des Zliver Beckens oder südöstlich im Gebiet Borovany. Qualitativ gute Lagerstätten von im 18. und 19. Jahrhundert zur Herstellung von Keramik verwendetem illitisch-kaolinitischem Sandstein befinden sich bei Hosín. Sowohl in plastischer als auch in nichtplastischer Form festgestellter Graphit kommt in graphitischen Paragneisen, Tonschiefern und kristallinen Kalksteinen vor. Die nächsten Graphitlagerstätten in der Umgebung von České Budějovice befinden sich bei Adamov, Dobrá Voda, Lišov, Jelmo, Libníč, Vidov und Jívno. Nicht auszuschließen ist auch die Verfügbarkeit von Rohstoffen aus der nahegelegenen Region Český Krumlov, wo sich eine ganze Reihe historischer Lagerstätten und Oberflächenausstriche des Graphits befindet. Seine absichtliche Beimischung kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die ausgeprägt nur bei der Klasse CB3013 verzeichneten Kalium- und Alkalifeldspate (Plagioklas, Orthoklas) kommen zusammen mit Albit in magmatischen metamorphen Gesteinen und Pegmatiten (vom Typ Gneis, Paragneis, Granit oder Glimmerschiefer) vor, wie sie sich beispielsweise an den Rändern des Budweiser Beckens bei Hluboká nad Vltavou und in der Mikroregion Moldauthein befinden. Das Vorhandensein von bei allen Klassen festgestelltem Apatit hat seinen Ursprung in biotitischen Paragneisen. Alle Proben enthielten auch Hämatit und Rutil, die in Eisenerzen bei den besonders in den Regionen Pisek und Tábor belegten Gesteinen vom Typ Syenit oder Metabasit vorkommen. Für eine Detailbestimmung des Herkunftsortes der Rohstoffe wäre jedoch auch der wahrscheinlich jeweils verwendete Rohstoff zur Durchführung einer eigenen Analyse erforderlich. Anhand der zehn analysierten Scherben lassen sich auch keine weitreichenden Schlussfolgerungen ableiten.

Künftig wird es notwendig sein, auch weiteres keramisches Vergleichsmaterial von anderen Fundstellen auszuwerten.

Anhand der mit einem Pulverdiffraktometer Panalytical X'Pert Pro mit Cu-Röntgenröhre durchgeführten XRD-Analyse wurden lediglich die Kristallphasen ermittelt (Abb. 4, Tab. 4). Auf den Aufnahmen des Diffraktometers wurden am meisten Quarz und seine Modifikationen sichtbar gemacht (Cristobalit, Stischowit, Coesit). Diese Quarzmodifikationen konnten bei höheren Brenntemperaturen, oder wenn sie einem höheren Druck ausgesetzt waren, entstehen. Die im Diffraktogramm festgestellten Kristallphasen können als Bestandteile der Mineralzusammensetzung des Magerungsmittels angesehen werden. Interessant ist die bei der Klasse CB3013 festgestellte Mineralphase Hercynit, die in der Region České Budějovice nicht vorkommt und bei Myšeneč und Sepekov in der Region Pisek belegt ist. Graphit in kristalliner Form wurde

nicht verzeichnet, bei allen Proben war er offenbar Bestandteil des Bindemittels, und zwar auch in den Fällen, wenn Körner von nichtplastischem Graphit mit einem optischen Mikroskop verzeichnet wurden, wie beispielsweise bei der Klasse CB3013. Allerdings muss auch auf eine mögliche Verzerrung der XRD-Analyse in Abhängigkeit von der Sensibilität und der Eignung des Gerätes, die Phasenzusammensetzung der einzelnen Minerale zu erkennen, hingewiesen werden. Die Verzerrung einer Diffraktogrammaufnahme kann auch durch das Vorhandensein von Phosphaten im Hintergrund hervorgerufen werden. Künftig sollten XRD-Ergebnisse um weitere Analysen ergänzt werden, wie beispielsweise um eine Differenz-Thermoanalyse (DTA) zur Ermittlung der Brenntemperatur.

Das Projekt wurde im Rahmen des Studentenförderwettbewerbs der Philosophischen Fakultät der Westböhmisches Universität in Pilsen „Interdisziplinäre Untersuchung archäologischer Artefakte mit modernen Technologien“ realisiert.

Mgr. Ladislav **Čapek**, Katedra archeologie Západočeské univerzity v Plzni, Sedláčkova 214/15, 301 00 Plzeň, capekla.st@google.com, capekla@kar.zcu.cz

Ing. Marcela **Čekalová**, Nové technologie – výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, cekalova@ntc.zcu.cz

Ing. Jan **Říha**, Ph.D., Nové technologie – výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, janriha@ntc.zcu.cz