

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

**ARCHEOLOGICKÉ SKLO A MOŽNOSTI
JEHO ANALYTICKÉHO STUDIA V ČESKÉ
REPUBLICI**

bakalářská práce

Martin Dvořák

**Environmentální geologie (B1201)
prezenční studium**

vedoucí práce: Mgr. Andrea Grígelová

červen 2010

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsem uvedl do seznamu použité literatury a řádně citoval. Souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci 8. července 2010

.....

Poděkování

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Mgr. Andree Grigelové za cenné rady a připomínky během zpracování mé bakalářské práce. Také bych rád poděkoval RNDr. Petru Sulovskému, PhD. za odbornou konzultaci při zpracování části týkající se analytických metod.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Martin Dvořák

Název práce: Archeologické sklo a možnosti jeho analytického studia v České republice

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: Mgr. Andrea Grígelová

Rok obhajoby práce: 2010

Abstrakt:

Bakalářská práce se zaměřuje na archeologické sklo, popis jeho historie použití a technologie výroby skla (starší doba bronzová – vrcholný středověk), dále na příčiny a typy degradace historického skla, popis analytických metod a nakonec vytvoření seznamu pracovišť s dostupnými analytickými metodami pro studium archeologického skla.

Počet stran: 45

Jazyk: čeština

Klíčová slova:

Archeologické sklo, analytické metody, Česká republika

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Martin Dvorak

Title: Archaeological Glass and Possibilities of its Analyses in the Czech Republic

Type of thesis: bachelor

Institution: Palacky University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: Mgr. Andrea Grigelova

The year of presentation: 2010

Abstract:

The Bachelor Thesis focuses on archaeological glass, first of all on the description of the history of its use and technology of its production from late Bronze Age to late Middle Ages, and on the causes and types of its corrosion and degradation. It further contains a description of analytical methods suitable for its study as well as the list of places specialized in its research including the contact numbers of responsible experts.

Number of pages: 45

Language: Czech

Key words:

archaeological glass, analytical methods, Czech Republic

Obsah:

1. Úvod.....	7
2. Historie a vývoj skla	8
2.1. Pravěk a Keltové.....	8
2.2. Středověk.....	9
2.2.1. Středověká pec.....	10
2.2.2. Rozvoj sklenářství.....	12
2.3. Historické technologie výroby.....	13
3. Výroba skla	15
3.1. Taviva.....	15
3.2. Čeriva	16
3.3. Barviva a odbarviva	16
4. Koroze a degradace skel	16
4.1. Faktory ovlivňující proces koroze skla	18
4.2. Projevy koroze historického skla.....	19
5. Analytické metody vhodné pro analýzu historického skla	20
5.1. Dělení analytických metod.....	20
5.2. Přehled analytických metod dostupných pro analýzu skla v ČR.....	21
5.2.1. Elektronová mikroanalýza (EPMA).....	21
5.2.2. Elektronový rastrovací mikroskop a environmentální elektronový rastrovací mikroskop (SEM a ESEM).....	22
5.2.3. Elektronový rastrovací mikroskop a environmentální elektronový rastrovací mikroskop (SEM a ESEM) v kombinaci s EDX analyzátozem.....	23
5.2.4. Rentgenfluorescenční spektroskopie (XRF).....	24
5.2.5. Metody vibrační spektroskopie.....	25
5.2.5.1. Infračervená spektroskopie (UV-FAR IR)	25
5.2.5.2. Ramanova spektroskopie.....	26
5.2.5.3. Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	27
5.2.6. Katodová luminiscence	28
5.2.7. Fluorescenční mikroskopie.....	29
5.2.8. Metody s indukčně vázaným plazmatem	30
5.2.8.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS).....	30
5.2.8.2. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací (LA ICP MS)	31
5.2.8.3. Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES).....	32
5.2.9. Neutronová aktivační analýza (NAA).....	32
5.2.10. Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	33
5.3. Příklady již provedených výzkumů archeologické skla pomocí moderních analytických metod	35
5.3.1. Mikroanalýzy skleněných korálek z raného středověku	35
5.3.2. Analýzy sklovité hmoty z tvz. sklářských pecí v Nitře.....	39
6. Diskuze.....	42
7. Závěr	43
8. Seznam použité literatury:.....	44

1. Úvod

Cílem mé bakalářské práce je popsat historii využití a technologie výroby historického skla na území českých zemí, a to od starší doby bronzové, kdy se na našem území poprvé objevovaly skleněné předměty, až po období vrcholného středověku (16. století). V další části se zaměřím na popis výroby skla a na příčiny a druhy degradace a koroze tohoto materiálu. V poslední části se budu zabývat analytickými metodami, vhodnými pro studium skla, které stručně popíšu. Dále vytvořím seznam dostupných pracovišť v České republice, kde je možné tyto metody provádět. Seznam bude zahrnovat také kontakty na odpovědné pracovníky, kteří s danými metodami pracují.

2. Historie a vývoj skla

Sklo původně vzniklo jako vedlejší produkt při výrobě keramiky ve starověké Mezopotámii asi v 5. století př. n. l. Nejstarším známým skleněným předmětem je zelená perla nalezená v Thébách (asi 5000 let př. n. l.). Ve druhé polovině 2. tisíciletí př. n. l. již v Mezopotámii skláři tvarovali duté nádoby. Kromě sklářů z Mezopotámie, výrobu skla ovládali hlavně Egypťané a Asyřané (Langhamer 1999). V 1. století př. n. l. byla vynalezena sklářská píšťala, to byl důležitý zlom ve výrobě skla, protože do té doby se na tvarování skla používal hrnčířský způsob (Bradáč-Nežárecký 1945).

2.1. Pravěk a Keltové

Do střední Evropy se první skleněné předměty, konkrétně kuličky, dostaly již ve starší době bronzové na konci druhého tisíciletí před naším letopočtem z blízkého východu v rámci obchodu (Langhamer 1999). Nejstarší nalezené skleněné předměty (nárámky a perly) na našem území pocházejí tedy z Egypta, egejské oblasti a oblasti Černého moře (Drahotová 1970).

V době železné se dá mluvit o tzv. importech, skleněných předmětech, předmětech vysoké hodnoty. V době halštatské jsou charakteristické zejména korále zdobené barevnými vložkami, proužky a oky a též modré korálky s bílou či žlutou vlnicí, začínají se objevovat korálky s očky, které jsou charakteristické i pro další období (Burgert 2009).

V laténském období (název odvozený od slavné lokality La Tène ve Švýcarsku) asi 400 let př. n. l. na naše území přišli Keltové ovlivnění antickou kulturou (Langhamer 1999), neví se však, zda byli schopni sami vyrábět sklo jako surovinu nebo až zpracovávali surové sklo (Burgert 2009). Sklářny nejsou z laténského období *in situ* doloženy (Burgert 2009). V této době jsou nejtypičtější předměty nárámky a masivní skleněné korály, jejichž výrobu lze připisat Keltům (Burgert 2009). Ukázalo se, že předměty dříve považované za mimořádné a vzácné se vyskytují prakticky v každé bližší prozkoumané sídlištní jednotce. Nové výzkumy prokázaly, že se s nárámky a korály setkáváme na všech sídlištích, včetně malých osad v okrajových oblastech. Přitom je zřejmé, že sklo bylo ve střední Evropě vyráběno pouze v několika málo dílnách (např. Stradonice, Staré Hradisko, Manching, Etzersdorf, Roseldorf) (Salač 2006).

Keltské sklo bylo na svou dobu velmi kvalitní, homogenní a průsvitné a téměř nepodléhalo korozi. Obsah oxidu křemičitého je asi 70 %, 10-18 % Na₂O a 5-9 % CaO. Kromě modré barvy mohlo být i tmavě fialové, žlutohnědé, zelené nebo bezbarvé (Langhamer 1999).

Technologie skla byla bezesporu převzata ze středomoří, ačkoli tam původně nevznikla. Dále z doby římského císařství se na našem území nachází importy skel z římských skláren. Z období stěhování národů byla objevena skleněná nádoba z knížecího hrobu v Kolíně z 5. století dovezená z Porýní (Černá 2000a).

2.2. Středověk

Odkryvem základů sklářských pecí v některých řemeslnických střediscích Velké Moravy byla doložena výroba skleněných perel v 9. století (Drahotová 1970). V 10. – 12. století byla sklářská činnost spjata s činností benediktinských klášterů, které do jisté míry znali antické řemeslné dovednosti. Nejstarší písemná zmínka, týkající se sklářství pochází z kroniky Kosmova pokračovatele, benediktinského mnicha z kláštera v Sázavě z roku 1162. Ta se týká sázavského opata Reginarda z Mét, který byl kromě jiných řemesel znalý i sklářského řemesla a to i malování a skládání okenních vitráží (Drahotová 1970, Langhamer 1999).

V 13. století byla díky křižáckým výpravám do Palestiny a rozvoji světového obchodu převzata znalost sklářství do Evropy z Palestiny, Alexandrie a syrských měst, kde bylo v té době sklářství na vysoké úrovni. V Čechách dochází za vlády Václava I. k osídlení pohraničních lesů, kde se vyskytovaly stěhovavé sklárny. Ty vyráběly draselný louh z množství bukového dřeva (Drahotová 1970). V 2. polovině 13. století v hustých pohraničních lesích vznikala tzv. oblastní jádra sklářské výroby. Na přelomu 13. a 14. století taková jádra vznikala v krušnohorské oblasti, v západních Krkonoších, Orlických horách a po obou stranách česko-bavorské zemské hranice na Šumavě (Langhamer 1999). Dále také v Českém Švýcarsku a Lužických horách (Černá 2000a). Brzy přešly hutě od výroby korálků a okenních terčíků na výrobu dutého skla (Langhamer 1999). Pro vysvětlení vyspělosti českého sklářství ve 14. století se předpokládá, že navazuje na předchozí tradici.

V pozdním středověku se nejvíce vyrábělo okenní sklo, které se ve sklárnách vyrábělo zároveň s dutým sklem (technikou roztočení bubliny v plochý terč). Barevné sklo pro okenní vitráže se pravděpodobně vyrábělo ve specializovaných sklárnách. První zmínky o českých vitrážích jsou z 2. poloviny 13. století, k rozkvětu tohoto umění dochází ale až v době lucemburské za vlády Karla IV. Dochovali se jen nepatrné zlomky z celkového bohatství českých kostelů, např. vitráže s výjevem ze života P. Marie v kostele sv. Bartoloměje v Kolíně nebo Ukřižování v kapli sv. Kateřiny na Karlštejně, fragmenty ze zámecké kaple krumlovské a další. Za vlády Karla IV. vznikla také mozaika s námětem Posledního soudu na Zlaté bráně katedrály sv. Víta v Praze z let 1370 – 1371. Použití unikátní techniky vede k závěru, že byla vyrobena ve spolupráci s italskými vitrážisty. Chemické složení skla je však odlišné od skla benátského a ze značného obsahem drasla a vápníku se usuzuje, že materiál byl dodán z českých hutí (Drahotová 1970).

Od poloviny 14. století se nachází archivní zprávy o existenci sklářských hutí na našem území. Přímé odkazy (např. v kupních smlouvách) i nepřímé jako jsou názvy obcí Sklenářova Lhota na vimperském panství, Schreiberhau v Krkonoších nebo Sklenařice u Vysokého (Drahotová 1970). Sklárny nevznikaly na městech, tudíž unikaly pozornosti písařů. Dnes jich na našem území registrujeme asi 49 (Langhamer 1999). Podle archeologických nálezů můžeme soudit, že v této době došlo k novému rozmachu výroby dutého skla.

2.2.1. Středověká pec

Rekonstrukce středověké pece na základě výzkumu v Krušných horách, na Šumavě a Moldavě by vypadala jako na kruhovém půdorysu z jílu a kamene postavený objekt se zaklenutou horní částí z udusaných žáruvzdorných jílu. V horní části měl pracovní nebo manipulační otvory s hliněnými uzávěry (Langhamer 1999). Na většině zkoumaných lokalit v Krušných horách byla zjištěna trojice pecí, z nich jedna hlavní a dvě pomocné. Dohromady tvořily zřejmě jakousi základní výrobní jednotku (Černá 2000b). Pece také pravděpodobně měly dřevěný přístřešek (obr. 1), který je a skláře chránil před nepřízní počasí (Langhamer 1999).



Obr. 1: Sklárna vyobrazená v bohemikálním rukopisu z doby kolem roku 1420 (převzato z: Petráň 1995)

Podle Agricoly¹ se v první peci „zahřívala směs sklářských surovin ostrým žárem plamenů ze suchého dříví tak dlouho, až se roztavila a proměnila ve skelnou hmotu, která se po vychlazení vyjmula a rozbila na kusy a rozdrtila na fritu...“, ve druhé, dvoukomorové peci „se do pánvi založila směs sklářských surovin nebo fritu, zamazaly pracovní otvory hlinou a přikryly žáruvzdornou hmotou a teplem, vzniklým spalováním se tavila směs sklářských surovin nebo fritu. Čím déle se sklovina tavila, tím byl výsledný skleněný výrobek čistší a průhlednější, tím méně skvrn a bublin v něm bylo a sklářům se snadněji tvaroval.“ Nakonec do

třetí pece „se ukládalo právě vytvarované skleněné zboží, aby se pomalu ochlazovalo“ (Langhamer 1999).

Podle chemického složení je česká středověká sklovina draselno-vápenatý křemičitan. Poměrně vysoký obsah vápna, patrný již v nejstarších nálezích, se stal jedním z určujících prvků ve vývoji českého skla a spolu s místním kvalitním křemitým pískem nejspíše přispěl k většímu pročištění skloviny (Drahotová 1970).

¹ Agricola = kronikář

Zatímco většina zachovaného středověkého německého skla má sytě zelenou barvu přirozenou příměsí železa (tzv. lesní sklo) (Petráň 1995), sklo z českých nálezů bývá většinou světlejší. Téměř bezbarvé, pouze slabě nabíhající dožluta vlivem obsahu organických sloučenin obsahujících uhlík (Petráň 1995), dohněda nebo do zelena, případně po zabarvení oxidy kobaltu do modra (Drahotová 1970, Petráň 1995, Langhamer 1999). Oxidy manganu sklo bylo zabarveno dorůžova nebo fialova (Petráň 1995). Složením se příliš nelišilo od později obdivovaného barokního křišťálu.

2.2.2. Rozvoj sklenářství

Ve 14. a 15. století se výroba skla oddělila od sklenářství. Zatímco sklářství zůstávalo v horských zalesněných oblastech, sklenářství se usadila ve městech jako řemeslo spojené nejprve s klášterní stavebními hutí, později i městských. Sklenářské řemeslo se rozšířilo ve formě skleněných výplní oken v šlechtických i měšťanských domech a jejich interiérech (Petráň 1995).

V této době byly poháry a číše v Praze, Plzni, Kutné Hoře, Mostě, Hradci Králové, Brně, Olomouci a dalších královských městech dle nalezených fragmentů hojně rozšířené (Langhamer 1999). Zajímavým a podle častých nálezů rozšířeným typem českého středověkého skla jsou vysoké štíhlé číše, zdobené drobnými perličkovými nálepy (obr. 2). Ty se nazývají nálepy českého typu, protože se u nás, na rozdíl od jiných Evropských zemí, hojně vyskytují. Dekor malých nálepů se vyskytuje v českých nálezech také na menších soudkovitých číškách ze 14. století. Sklo se zdobilo přímo v huti natavováním nálepů, žeber, kapek, pásků, popř. štípáním kleštěmi či foukáním do žebrované hmoty.



Obr. 2: Číše českého typu ze 14. století (převzato z : Rohanová 2002)

V nálezech z 15. století se nacházejí také baňaté žebrované láhve s vysokým štíhlým hrdlem, kutrolfy a číše s natavenými a taženými kapkami. Ve stejném období dochází k velkému rozmachu výroby skla a jsou první zprávy o vývozu skla do zahraničí (Drahotová 1970).

2.3. Historické technologie výroby

Udává se, že v nejstarších sklárnách se sklo tavilo při poměrně nízkých teplotách 900 – 1000 °C. Při takto nízkých teplotách se však tavilo fázově. Utavená hmota, která se nazývá fritta, nebyla dokonale protavená, proto se ještě horké sklo vypouštělo do vody, kde se zchladilo a následně rozpraskalo na drť, která se znovu tavila. Tento postup se několikrát opakoval, teprve potom se získalo dobře utavené sklo. Již v antice však existovaly pece, které dosahovaly teplot nad 1000 °C. Takovéto teploty již byly dostatečné pro tavbu poměrně kvalitního skla (Vondruška 2002).

Rozmach výroby dutého skla souvisel hlavně s růstem úrovně stolování zámožných vrstev, dále s rozvojem lékařství, lékárenství a alchymie. Převažují výrobky ve tvarech baňky, láhve a číše s drobnými nálepy a praménky modrého kobaltového skla nebo perličkami. Dále se vyrábělo ploché sklo pro okenní mozaiky nebo terče a mačkaná skleněná kompozice (prstýnky, korále a růžence) (Petráň 1995).

Do středověké pece se nístějí pece vkládalo nejen dřevo pro výhřev, ale i surovina sklářského kmene, tedy směs popele, křemičitého písku (nebo nadrceného křemene) a vápence, která se v pánvi pražila a následně slinula. Tato fritta se v keramických pánvích vkládala na vnitřní rampu pece, popřípadě přímo do ohniště k tavení. Skláři si z pánve nabírali sklovinu, kterou dále foukali píšťalou duté sklo a tvarovali na mramorové desce. V chladící peci se pak ochladily zformované nádoby (Petráň 1995).

Středověké tavicí pánve mají mísovitý tvar a některé z nich mají dovnitř přehnutý vodorovný okraj. Doloženo je také používání závěsné pánvičky, které se zavěšovaly na okraj velké tavicí pánve a jsou doloženy v Lužických a Krušných horách. Dále jsou v těchto oblastech nalezeny obdobné mělké pánvičky (Gelnar 2003).

Ploché sklo, které se zhotovovalo především jako barevné sklo pro okenní mozaiky, se vyrábělo tzv. metodou rozvíjením válců. Sklovina se nejprve vyfoukla do baňky, která se vyválčila do tvaru válce na mramorové desce. Dno se zahřálo do změknutí natolik, až se tlakem horkého vzduchu protrhlo, otvor se rozšiřoval plochým dřevem, dvě protilehlá místa měkkého obvodu se scvakly kleštěmi a mokřým dřevem se válec odklepl od píšťaly. Potom se sklo u odklepnutého konce nahřálo a rozšířilo. Válec se po té pomocí dřevěné tyče vložil do chladicí pece, po ochlazení se znovu zahřál na desce umístěné v tavící peci a na rovnací desce železnou tyčí rozřízl. Natavené sklo se pak rozetřelo do plochy, uhladilo a nechalo vychladnout (Petráň 1995). Tento způsob výroby plochého skla se nazývá jako tzv. „český způsob“. Na našem území se vyskytoval již ve 14. století a v Evropě se udržel až do 19. století (Petráň 1995).

Pro skleněné terče do oken se používalo korunové sklo, které se vyrábělo ze skleněných koulí. Foukáním skloviny se baňka na píšťale formovala tak, aby na jejím dně vznikl ztlustělý „pupek“. Sklo se pak rychle zahřálo a roztočením se následně zploštilo a rozšířilo svůj průměr. Píšťala se odklepla, sklo se přilepilo na žhavý nálepník a otvor se dřevem rozšířil do vzhladu „koruny“. Opětovným roztáčením a zahříváním vznikl kruhový terč (Petráň 1995).

3. Výroba skla

Při výrobě skla se jedná o proces, kdy se z homogenizovaného sklářského kmene nebo ze sklářské vsázky za vysokých teplot, to je 1400 – 1500 °C, taví sklovina, která se při nižší teplotě, asi 600 – 1300 °C, tvaruje. Pokud mluvíme o sklářském kmeni, znamená to směs základních surovin, pokud o sklářské vsázce, znamená to směs kmene a 30 – 50 % střeptů. Podíl střeptů v kmenu zlepšuje proces tavby a zajišťuje kvalitnější sklovinu. Podmínkou ovšem je aby střepty byly čisté a složením identické s kmenem, do něhož se přidávají (Bárta 1952, Vondruška 2002)

K výrobě skla jsou potřebné tři základní složky. A to křemičitý písek, který je obsažen asi v 60-70 %, dále pak taviva umožňující rozpad krystalické mřížky, což je soda (Na_2CO_3) nebo potaš (K_2CO_3), která jsou přidávána ke snížení teploty tavení várky a stabilizátory v podobě vápence (CaCO_3) nebo dolomitu ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$), které jsou důležité k tomu, aby sklo bylo voděodolné. Přidáním oxidu barnatého stoupá pružnost skla (Bárta 1952, Vondruška 2002).

Sklo vzniká tak, že se kmen nebo vsázka roztaví, jeho krystalická mřížka se díky tavivům, které snižují teplotu tavení, rozpadne. Molekuly tvořící jeho strukturu se rozdělí na volné radikály, které však mohou existovat pouze za vysokých teplot a následně se díky stabilizátorům při ochlazování znovu navážou a vytvoří novou amorfní strukturu a sklo se stabilizuje (Bárta 1952, Vondruška 2002).

3.1. Taviva

Tavbu oxidu křemičitého umožňují kromě sody, potaše a jiných i oxidy hliníku, konkrétně fonolit a živec. Další přídavek, který se přidává do směsi při výrobě skla je borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10 \text{H}_2\text{O}$), který zlepšuje proces tavby skla a současně zvyšuje jeho odolnost proti mechanickému opotřebení a také zlepšuje proces barvení skla. Fluorit (CaF_2) nebo kryolit (Na_3AlF_6) při tavení urychluje proces rozpadu krystalické mřížky oxidu křemičitého, aniž by podstatným způsobem měnil vlastnosti taveného skla. Kryolit se ovšem používal pouze v 19. století, kdy se těžil na jediném místě na světě a to v Grónsku. Přidáním olova je sklo snadno tavitelné, také je těžší a měkčí, vyznačuje se vysokým třpytem a při průchodu světla vysokým indexem lomu. Olovnatá skla s 24% obsahem olova jsou známa jako křišťálová skla a jsou vhodná pro broušení. Olovnatá skla mají také široké využití pro výrobu technického a optického skla (Bárta 1952, Vondruška 2002).

3.2. Čeřiva

Pro zlepšení vlastností hmoty se do směsí při výrobě skla přidávají další suroviny jako jsou čeřiva, např. sulfát (Na_2SO_4), který se za vyšších teplot rozkládá a vytváří velké množství plynů, které strhávají bublinky plynů vzniklé rozkladem uhličitánů, a tak je odstraňují (Vondruška 2002).

3.3. Barviva a odbarviva

Barevnosti skla se dosahuje přidáváním barviv, popřípadě odbarviv. Účelem barvení je dostat v procesu chlazení tavené hmoty skla do jeho struktury volné radikály dalších chemických prvků a stabilizovat je. Tyto prvky ovlivňují změnu struktury skla a ve výsledku mění zbarvení hmoty. Výsledná barva skla závisí nejen na přidaném prvku, ale i na podmínkách tavení a složení základní směsi. Používají se suroviny většinou na bázi kovů. Například modré barvy se dosahuje přidáním oxidem kobaltu (CoO), zelená barva oxidy železa (Fe_2O_3) nebo fialová oxidy manganu (MnO_2) (Bárta 1952, Vondruška 2002).

Základem chemického odbarvování na neutrální barvu je redukce železa oxidací a jeho vytěkání z tavené skloviny. Pro tento postup se používá síran sodný, oxid arzenitý nebo oxid antimonitý. Fyzikální odbarvování skla je založeno na dalším probarvení skloviny. Přidáním dalších barviv se v rámci spektra vytvoří dojem slabě naředěného odstínu skla, přičemž se železité přísady ve skle neredukují, ale překrývají. Nejrozšířenější je odbarvení sloučeninami selenu (Vondruška 2002).

4. Koroze a degradace skel

Roku 1770 byla publikována první zmínka o korozi skla. Lavoisier dokázal, že zbylá usazenina po destilaci vody na dně skleněné nádoby byla původně její součástí (Rohanová 2002)

Korozi skla (obr. 3) rozumíme změnu vlastností (kvality povrchu skla) působením vodných roztoků, vody nebo vlhkosti okolního prostředí. Dochází k výměně alkalických iontů ze skla za ionty H^+ z okolní fáze a to plynné nebo kapalné. Následně probíhá rozpouštění matrice skla. Dále se na narušeném povrchu sráží produkty vzniklé působením okolního prostředí na skelnou matici. Změnou kvality povrchu skla chápeme ztrátu vlastnosti, které jsou pro tento materiál charakteristické, např. transparentnost, barevnost, odraz světla a index lomu (Rohanová 2002).

Degradace je postupná ztráta původních vlastností materiálu nebo vlastností jeho povrchové vrstvy, která je vyvolaná stejně jako v případě koroze působením chemických

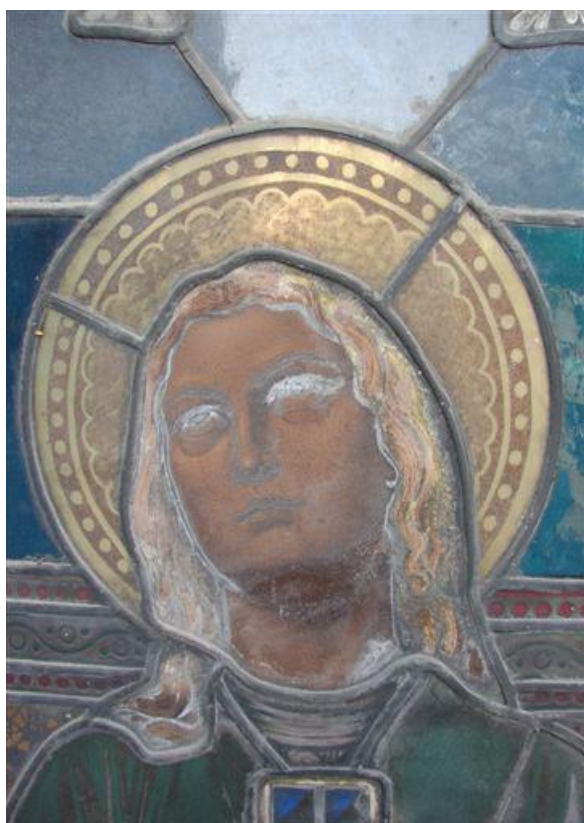
(vodnými roztoky) nebo fyzikálních faktorů (mechanické vlivy, UV záření) (Rohanová 2002).

Dalším nežádoucím jevem je devitrifikace, kdy dochází k chemickému zvětrávání vzdušnou vlhkostí a rozpadu křemičité sítě. Povrch postižených předmětů je protkán sítí prasklin, které postupují dále do hloubky. Dále z povrchu odpadávají šupinky skla a předmět se rozpadá (Rydlová 2003).



Obr. 3: Zkorodovaná pravá část korálku (Hrobový nález – Zeleneč) (Národní Muzeum, foto: J. Košta) (převzato z: Rohanová 2002)

4.1. Faktory ovlivňující proces koroze skla



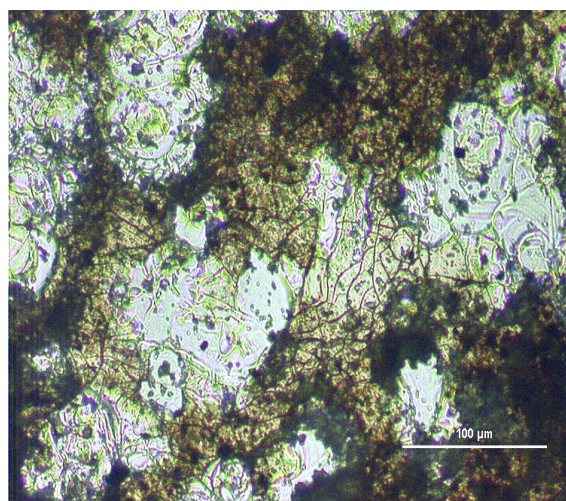
Obr. 4: Projevy koroze způsobené zvětváním na vitráži kostela sv. Cyrila a Metoděje v Praze (foto: P.Coufal – Umělecká huť sklenářská) (převzato z: Rohanová 2002)

kondenzace vodní páry na povrchu skla, složení okolního prostředí (většinou omítky nebo hlíny). Posledně jmenovaný vliv se projevuje například u mozaik, kde jsou hlavním korozním činitelem nejen povětrnostní podmínky, ale i složení a vlastnosti omítky, do které byla mozaika vložena bez mezivrstvy, která by je oddělovala. Mezi povětrnostní podmínky dále patří eroze skla způsobená prachovými částicemi, pískem a větrem. Takto namáhané sklo významně rychleji koroduje a na povrchu se navíc kvůli působení CO_2 a SO_2 vytvářejí korozní krusty (obr. 4, obr. 5) (Rohanová 2002).

Proces koroze skla ovlivňuje chemická odolnost skel, okolní podmínky (teplota, relativní vlhkost a povětrnostní podmínky) a doba působících činitelů vyvolávajících korozi (Rohanová 2002).

Vysoce křemičitá skla obecně odolávají lépe kyselému prostředí než alkalickému. Chemická odolnost skel však závisí i na dalších složkách tvořících skelnou hmotu. Obecně je odolnost skla vůči vodě, vodným roztokům a vodním parám tím vyšší, čím je nižší suma alkalických oxidů ve skle. Avšak přítomnost draselného iontu (K^+) v neprospěch sodného iontu (Na^+) také významně snižuje chemickou odolnost skla (Rohanová 2002).

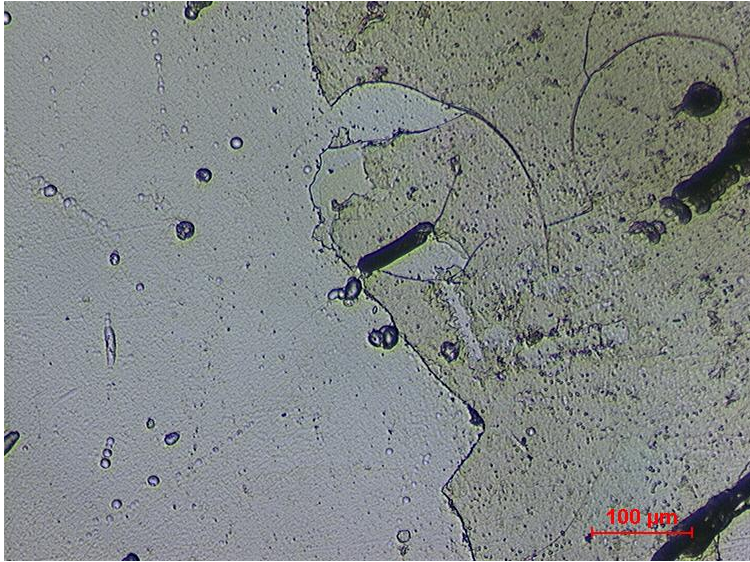
Dále mají na korozi skla vlivy prostředí, jako jsou okolní podmínky (teplota a její změny), relativní vlhkost a případná



Obr. 5Detail koroze vitrážového skla (Cyril a Metoděj, Praha) (převzato z: Rohanová 2002)

Na korozi skla má vliv také doba působení korozních činitelů. Koncentrace alkalických iontů ubývá z povrchové vrstvy skla exponenciálně s dobou působení vlhkosti a se zvyšující se relativní vlhkostí a teplotou okolního prostředí (Rohanová 2002).

4.2. Projevy koroze historického skla



Obr. 6: Exfoliace korozních vrstev plochého skla ze Šumavy (převzato z: Rohanová 2002)



Obr. 7: Iridiscence na sklech (převzato z: Rohanová 2002)

Vliv korozních činitelů způsobuje zmatnění (tzv. *dulling*) nebo tvorbu bílé nebo černé irizující vrstvy (řádově v μm až mm) (obr. 7). Dále v důsledku ztráty vody dochází k praskání gelovité vrstvy skla a exfoliaci (*flaking off*) (obr. 6). Koroze může vést k tvorbě drobných prasklinek po povrchu skla (*cracking*), které mohou vést až

k rozpadu nádoby nebo plochy skla. V trase prasklinky většinou začíná další korozní proces. Na vitrážích se koroze může projevovat v podobě důlků, teček a krust, které jsou tvořeny sféroliticky uspořádanými krustami (Rohanová 2002).

5. Analytické metody vhodné pro analýzu historického skla

Přírodovědné analytické metody jsou bezpochyby důležité a v současnosti nepostradatelnými pomůckami při archeologickém studiu historického skla a rozhodování o jeho dalších restaurátorských a konzervátorských postupech.

Analytickými metodami je možno stanovit:

- 1) chemické složení
- 2) povrchovou topografii
- 3) stupeň narušení (koroze, degradace)

Z výsledků těchto analýz je možné určit:

- 1) typologii
- 2) provenienci
- 3) stáří
- 4) sklářské technologie
- 5) použité suroviny

V případě určení typologie, je možné odhadnout také stáří a provenienci (původ). Dále určením chemismu minerálů ve skle, které se do materiálu mohli dostat ze sklářských pecí, je možné určit provenienci. Určením chemického složení je také možno určit sklářskou technologii, kterou bylo historického sklo vyráběno. Analýzou povrchové topografie a určením stupně narušení je možné stanovit způsob dalšího restaurátorského a konzervátorského ošetření.

5.1. Dělení analytických metod

Analytické metody se dále mohou dělit na:

1. destruktivní – analyzovaný materiál je při/po analýze zničen, nedá se dále použít
2. nedestruktivní – materiál je po analýze zachován, lze použít k dalšímu výzkumu

5.2. Přehled analytických metod dostupných pro analýzu skla v ČR

(seznam pracovišť, kde je tyto analýzy možné provést)

5.2.1. Elektronová mikroanalýza (EPMA)

Metoda EPMA je vhodná pro určení kvantitativního i kvalitativního chemického složení. Dále se využívá pro stanovení stupně narušení. Elektronová mikrosonda (obr. 8) v sobě spojuje elektronový mikroskop a RTG spektrometr, který je obvykle vybaven jedním energiově disperzním (EDX) a třemi až pěti vlnově disperzními (WDX) analyzátory. EDX analyzátor se využívá se k určení makroprvků, pro určení stopových prvků je méně vhodný. WDX analyzátory se využívají jak pro určení makroprvků, tak pro stanovení stopových prvků. Několik WDX analyzátorů se používá z důvodu ušetření času, jelikož každý WDX analyzátor analyzuje jeden prvek zvlášť. Vzorek je nutno před analýzou připravit a to tak, že se „napráší“ uhlíkem z důvodu zvýšení vodivosti. Upravená plocha je však velmi malá a



Obr. 8: Elektronová mikrosonda Cameca SX-100 (zdroj: <http://barrande.nm.cz/>)

po analýze lze vyleštit. Omezující je malá velikost pracovního prostoru (o velikosti několika cm), tudíž u větších předmětů vyžaduje odběr vzorku. Při přípravě vzorku pro analýzu dochází k jeho umístění do komory a vakuování – fáze vakuování může být nebezpečná pro vzorek v případě, kdy obsahuje prasklinu (mohl by být zničen). Metoda je nedestruktivní, vzorek se dá použít pro další analýzy (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 1: Pracoviště s dostupností elektronové mikrosondy

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Vědecko - výzkumné centrum kulturního dědictví České republiky - Projekt Barrande I., Národní muzeum, Praha	Cameca SX – 98	Mgr. Jiří Sejkora, PhD.	224497243	jiri_sejkora@nm.cz	http://barrande.nm.cz/index.php?p=1
Ústav geologických věd, MU Brno	Cameca SX – 99	Dr. Radek Škoda	549492445	rskoda@sci.muni.cz	http://www.ugv.cz/

5.2.2. Elektronový rastrovací mikroskop a environmentální elektronový rastrovací mikroskop (SEM a ESEM)

Metoda SEM a ESEM umožňuje studium povrchové morfologie vzorku při malých až velmi velkých zvětšeních (řádově až 100 000x), identifikaci a hlubší poznání vzorku, stanovení stupně a způsobu narušení nebo identifikaci korozních produktů a účinnosti konzervátorského ošetření (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Vzorek je nutno pokovit z důvodu vodivosti stejně jako v případě elektronové mikrosondy. Ovšem v případě environmentálního skenovacího mikroskopu (obr. 9) na rozdíl od klasického skenovacího mikroskopu vzorek pokovovat není nutné, protože pracuje při vyšším tlaku a menším urychlovacím napětí (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 9: Environmentální rastrovací elektronový mikroskop Hitachi S-3700N (zdroj: <http://barrande.nm.cz>)

Tabulka 2: Pracoviště s dostupností SEM

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Ústav petrologie a strukturní geologie, UK Praha		RNDr. Radek Procházka, PhD.		choda@seznam.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/petrologie
Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha	Hitachi S4700	Doc. RNDr. Ondřej Gedeon, PhD.	220443695	ondrej.gedeon@vscht.cz	http://tresen.vscht.cz/sil/
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice		Ing. Milan Vlček, CSc.	466036151	milan.vlcek@upce.cz	http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vybaveni/servis.html

Tabulka 3: Pracoviště s dostupností ESEM

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Vědecko - výzkumné centrum kulturního dědictví České republiky - Projekt Barrande I., Národní muzeum, Praha	Hitachi S-3700N	Mgr. Jiří Sejkora, PhD.	224497243	jiri_sejkora@nm.cz	http://barrande.nm.cz/index.php?p=1
Centrum výzkumu materiálů, UP Olomouc	Hitachi SU6600	Dalibor Jančík, MSc., PhD.	585631406	dalibor.jancik@upol.cz	http://nanocentrum.upol.cz/index.html
Ústav geologických věd, MU Brno		Dr. Radek Škoda	549492447	rskoda@sci.muni.cz	http://www.ugv.cz/

5.2.3. Elektronový rastrovací mikroskop a environmentální elektronový rastrovací mikroskop (SEM a ESEM) v kombinaci s EDX analyzátozem

Metoda SEM a ESEM v kombinaci s EDX analyzátozem umožňuje kromě povrchové morfologie i určení chemického složení a to z důvodu použití energiově disperzního analyzátozu (EDX). Postup je stejný jako u mikrosondy a v případě environmentálního skenovacího mikroskopu vzorek není nutno „napařovat“ uhlíkem z důvodu vyššího tlaku a menšího urychlovacího napětí (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 4: Pracoviště s dostupností SEM s EDX analyzátořem

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Ústav petrologie a strukturní geologie, UK Praha		RNDr. Radek Procházka, PhD.		choda@seznam.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/petrologie
Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha	Hitachi S4700	Doc. RNDr. Ondřej Gedeon, PhD.	220443695	ondrej.gedeon@vscht.cz	http://tresen.vscht.cz/sil/
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice		Ing. Milan Vlček, CSc.	466036151	milan.vlcek@upce.cz	http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vybaveni/servis.html

Tabulka 5: Pracoviště s dostupností ESEM s EDX analyzátořem

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Centrum výzkumu materiálů, UP Olomouc	Hitachi SU6600	Dalibor Jančík, MSc., PhD.	585631406	dalibor.jancik@upol.cz	http://nanocentrum.upol.cz/index.html
Ústav geologických věd, MU Brno		Dr. Radek Škoda	549492447	rskoda@sci.muni.cz	http://www.ugv.cz/

5.2.4. Rentgenfluorescenční spektroskopie (XRF)

Metoda XRF umožňuje kvantitativní i kvalitativní analýzu prvkového složení materiálu. Je založená na analýze fluorescenčního záření, které je emitované vlivem RTG záření. Je to jedna z nejrozšířenějších metod pro nedestruktivní prvkovou analýzu, která nachází uplatnění v oblasti průzkumu archeologických sbírkových předmětů. Metoda je využitelná pro průzkum předmětů za účelem jejich identifikace, dále pak pro rozbor produktů degradace vlivem prostředí a průzkum změn způsobených předchozími zásahy (např. předchozí analýzy, konzervace, restaurování apod.).



Obr. 10: Mikrorentgenfluorescenční spektroskop ARTAX 400 (zdroj: <http://barrande.nm.cz/>)

XRF analýza (obr. 10) je citlivější než elektronová mikrosonda. Na základě získaných výsledků je pak možné stanovit vhodné konzervační a restaurátorské postupy (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 6: Pracoviště s dostupností XRF spektroskopie

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Vědecko - výzkumné centrum kulturního dědictví České republiky - Projekt Barrande I., Národní muzeum, Praha	μXRF ARTAX 400	Mgr. Jiří Sejkora, PhD.	224497243	jiri_sejkora@nm.cz	http://barrande.nm.cz/index.php?p=1
Ústav skla a keramiky ve spolupráci s Centrálními laboratořemi, VŠCHT Praha	XRF spektrometr ARL 9400	RNDr. Jaroslav Maixner, CSc.	220444201	jaroslav.maixner@vscht.cz	http://www.vscht.cz/clab/index.html
Centrum výzkumu nanomateriálů, UP Olomouc	WD XRF S4 Pioneer (Bruker AXS), příruční XRF	Zdeněk Marušák, MSc.	585631432	marusak.zdenek@seznam.cz	http://nanocentrum.upol.cz/index.html

5.2.5. Metody vibrační spektroskopie

Mezi metody vibrační spektroskopie využitelné ke studiu archeologického skla patří infračervená spektroskopie (UV-FAR IR), Ramanova spektroskopie a nukleární magnetická rezonance (NMR) (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

5.2.5.1. Infračervená spektroskopie (UV-FAR IR)

Metoda UV-FAR IR je vhodná pro stanovení přítomných vazeb prvků, charakterizaci fázového složení směsí, charakterizaci skupin SiO, AlO a dále ke stanovení povahy vázané vody (H₂O, OH⁻ skupiny). Infračervená spektroskopie (obr. 11) se používá k identifikaci a charakterizaci materiálů, kde není možné použít jiných analytických metod (např. amorfni látky) (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 11: Infračervený spektroskop (zdroj: <http://www.iic.cas.cz>)

Tabulka 7: Pracoviště s dostupností infračervené spektroskopie

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Centrum výzkumu nanomateriálů, UP Olomouc		prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.	585634948	miroslav.maslan@upol.cz	http://nanocentrum.upol.cz/index.html
Společné laboratoře chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa – fakulta chemicko-technologická Univerzita Pardubice	Nicolet NEXUS	Ing. Jiří Navrátil, CSc.	466036152	jiiri.navratil@upce.cz	http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vybaveni/servis.html
Katedra analytické chemie, UP Olomouc		Ing. David Milde, PhD.	585634443	david.milde@upol.cz	http://ach.upol.cz/cs/laboratore.php

5.2.5.2. Ramanova spektroskopie

Metoda Ramanovy spektroskopie je vhodná pro kvalitativní chemickou analýzu, stanovení stupně narušení (devitrifikace) a pro odhad technologie výroby. Metodu je vhodné



Obr. 12: Ramanova spektroskopie (zdroj: <http://www.directindustry.com>)

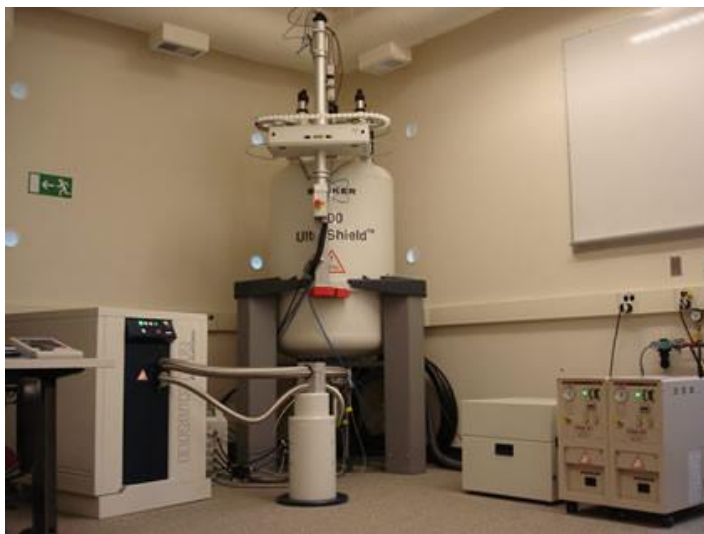
kombinovat s infračervenou spektrometrií, jelikož Ramanova spektroskopie (obr. 12) poskytuje spektrum částečně odlišné infračerveného světla. Metoda využívá Ramanův rozptyl, který vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul, kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku než dopadající záření (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 8: Pracoviště s dostupností Ramanovy spektroskopie

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Společné laboratoře chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa – fakulta chemicko-technologická Univerzita Pardubice	Nicolet NEXUS	Ing. Jiří Navrátil, CSc.	466036152	jiri.navratil@upce.cz	http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vybaveni/servis.html
Katedra analytické chemie, UP Olomouc		Ing. David Milde, PhD.	585634443	david.milde@upol.cz	http://ach.upol.cz/cs/laboratore.php

5.2.5.3. Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Metoda NMR je vhodná pro určení stupně depolymerace. Na základě NMR spektroskopie (obr. 13) je možné určit složení a strukturu molekul (stanovení vazeb molekul SiO_4 , AlO_4) zkoumané látky i jejich množství. K analýze touto metodou postačí jen malé množství vzorku (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 13: Nukleární magnetická rezonance
(zdroj: <http://www.chemistry.sfu.ca>)

Tabulka 9: Pracoviště s dostupností NMR

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefón	E-mail	
Laboratoř NMR spektroskopie, Centrální laboratoře, VŠCHT Praha	Bruker 600 Avance a Bruker Avance DRX 500	doc. Ing. Richard Hrabal, CSc.	220443805	richard.hrabal@vscht.cz	http://www.vscht.cz/nmr/index.html
Laboratoř NMR spektroskopie, Chemická sekce, PFF, UK Praha			221951206	sekce-ch@natur.cuni.cz	http://www.natur.cuni.cz/chemie/informace-o-sekci/laborator-nmr-spektroskopie
Laboratoř NMR spektroskopie, Katedra anorganické chemie, PFF, MU Brno		doc. RNDr. Jiří Pinkas, PhD.		jpinkas@chemi.muni.cz	http://inorgchem.muni.cz/research/nmr.html

5.2.6. Katodová luminiscence

Metoda katodové luminiscence umožňuje identifikaci minerálů přítomných ve skle.



Výhodou je možnost studia struktur, které nejsou běžnými optickými metodami detekovatelné. Dále je možno touto metodou kvalitativně stanovit obsah vzácných zemin. Metoda (obr. 14) je využitelná v případě drobných vad skla. Obsahuje-li sklo cizorodé minerály, je pravděpodobné, že jde o materiál ze sklářských pecí. Určením materiálu, které sklo obsahuje, je možno určit provenienci (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Obr. 14: Katodoluminiscenční mikroskop
(zdroj: <http://www.geology.upol.cz>)

Tabulka 10: Pracoviště s dostupností katodové luminiscence

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Katedra geologie, UP Olomouc		Doc. Mgr. Ondřej Bábek, Dr.	585634532	babek@prfnw.upol.cz	http://geology.upol.cz/
Ústav geologických věd, MUNI Brno	Neuser HC-2	Doc. RNDr. Jaromír Leichmann, PhD.	549495559	leichmann@sci.muni.cz	http://www.ugv.cz/

5.2.7. Fluorescenční mikroskopie

Metoda fluorescenční mikroskopie (obr. 15) je využitelná k určení stupně biologického narušení skla a distribuci fosforeskujících prvků (uranu, vzácných zemin) (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 15: Fluorescenční mikroskop
(zdroj: <http://www.geology.upol.cz>)

Tabulka 11: Pracoviště s dostupností fluorescenční mikroskopie

Pracoviště	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
		Telefon	E-mail	
Katedra geologie, UP Olomouc	Doc. Mgr. Ondřej Bábek, Dr.	585634532	babek@prfnw.upol.cz	http://geology.upol.cz/index.html
Ústav geologických věd, MU Brno	Doc. RNDr. Marek Slobodník, CSc.	549497055	marek@sci.muni.cz	http://www.ugv.cz/
Ústav experimentální biologie, MU Brno				http://www.sci.muni.cz/UEB/

5.2.8. Metody s indukčně vázaným plazmatem

Metody s indukčně vázaným plazmatem jsou vhodné ke stanovení jak makroprvků, tak i stopových prvků a izotopů v analyzovaném vzorku. Tyto metody jsou vhodné pro kvalitativní i kvantitativní chemické složení. Je možné analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

5.2.8.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

Metoda ICP – MS (obr. 16) je založená na rozprašování roztoku vzorku do argonového plynu a následně vháněn do hořáku. Za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole je udržováno argonové plazma. Následně se měří hmotová spektra. Jde tedy o semidestruktivní metodu, nicméně odebrané množství vzorku je velmi malé (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 16: ICP MS (zdroj: <http://chem.tamu.edu>)

Tabulka 12: Pracoviště s dostupností ICP MS

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Laboratoře geologických ústavů, UK Praha	Serie II Thermo Scientific	RNDr. Ladislav Strnad, PhD.	221951439	lada@natur.cuni.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore
Ústav chemie, MU Brno	Agilent 7500	Prof. RNDr. Viktor Kanický, Dr. Sc.	549494774	viktork@chemi.muni.cz	http://analytika.bvethost2.com/laboratore/las
Centrální laboratoře České geologické služby	X Serie II Thermo Scientific	Ing. Věra Zoulková	251085422	vera.zoulkova@geology.cz	http://www.geology.cz/extranet

5.2.8.2. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací (LA ICP MS)

Metoda (obr. 17) je vhodná ke stanovení makrokomponent, stopových prvků a izotopů. Je vhodná pro kvantitativní i kvalitativní chemickou analýzu. U této metody jde o rozvinutou variantu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Rozdíl je v přípravě vzorku. Do vzorku se vypálí kráter (řádově v stovkách mikronů), odpařený materiál je stržen proudem argonového plynu a za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole je udržováno argonové plazma. Měří se hmotová spektra. Jde tedy opět o semidestruktivní metodu, jelikož odpařené množství vzorku je velmi malé. Tato metoda představuje velmi moderní způsob analýzy a je citlivější než XRF spektroskopie (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 17: LA ICP MS
(zdroj: <http://archaeometry.missouri.edu>)

Tabulka 13: Pracoviště s dostupností LA ICP MS

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Laboratoře geologických ústavů, UK Praha	Serie II Thermo Scientific	RNDr. Ladislav Strnad, PhD.	221951439	lada@natur.cuni.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore
Ústav chemie, MU Brno	Agilent 7500	Prof. RNDr. Viktor Kanický, Dr. Sc.	549494774	viktork@chemi.muni.cz	http://analytika.byethost2.com/laboratore/las

5.2.8.3. Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES)



Obr. 18: ICP OES (zdroj: <http://researchpages.net>)

Metoda ICP OES (obr. 18) je využitelná ke stanovení makroprvků i stopových prvků. Vzorek je třeba vhodně upravit do formy roztoku, který je spolu s proudem argonu vháněn do hořáku. U této metody se měří emisní spektra (vlnová délka spekter). Odebrané množství vzorku je opět velmi malé a analýzy jsou velmi přesné (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 14: Pracoviště s dostupností ICP OES

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Laboratoře geologických ústavů, UK Praha	Thermo Scientific iCAP 6500 radial	RNDr. Ladislav Strnad, PhD.	221951439	lada@natur.cuni.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratoře/laboratoře-a-metody
Ústav chemie, MU Brno	Philips PU 7000	Prof. RNDr. Viktor Kanický, Dr. Sc.	549494774	viktork@chemi.muni.cz	http://analytika.bvethost2.com/laboratoře/las

5.2.9. Neutronová aktivační analýza (NAA)

Metodou NAA (obr. 19) je možno stanovit jak obsah makrokomponent, tak i stopových prvků. Využívá se ke kvantitativnímu i kvalitativnímu zastoupení prvků ve zkoumaném vzorku. Princip metody je založen na ozařování vzorku v jaderném reaktoru. Vznikají nuklidy, které se následně rozpadají, přičemž emitují gama záření, které se detekuje (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).



Obr. 19: NAA (zdroj: <http://www.ansto.gov.au>)

Výhodou této metody je pouze malé množství vzorku potřebné k analýze (ještě menší než u hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Naopak nevýhodou je nákladnost metody a její časová náročnost (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 15: Pracoviště s dostupností NAA

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Laboratoř analýz a modifikace látek iontovými svazky Ústavu jaderné fyziky AV ČR	Tandatron 4130 MC	doc. ing. Vladimír Hnatowicz, DrSc.	266173129	hnatovicz@ujf.cas.cz	http://www.ujf.cas.cz

5.2.10. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)



Obr. 20: AAS (zdroj: <http://www.vscht.cz/clab/aas/index.html>)

Metoda AAS (obr. 20) slouží ke stanovení obsahu stopových prvků v analyzovaném vzorku, pro stanovení makrokomponent není dostatečně vhodná. Kvantitativní analýza je možná vždy pouze pro jeden prvek, je nutno vyměnit katodu. Vzorek je před samotnou analýzou nutné nejprve upravit do formy roztoku. Z důvodu výměny žhavené katody je tato metoda rovněž finančně náročnější (Dolníček 2005, Stuart 2007, Hložek 2008).

Tabulka 16: Pracoviště s dostupností atomové absorpční spektrometrie

Pracoviště	Přístroj	Odpovědný pracovník	Kontakt		Webové stránky
			Telefon	E-mail	
Laboratoř atomové absorpční spektrometrie, Centrální laboratoře, VŠCHT Praha	Varian Spectr AA880 a Varian Spectr AA300	RNDr. Jiřina Sysalová, CSc.	220443813	Jirina.Sysalova@vscht.cz	http://www.vscht.cz/clab/aas/index.html
Centrální laboratoř ČGS, Česká geologická služba, Praha	Perkin – Elmer Analyst 100	Ing. Věra Zoulková	251085422	vera.zoulkova@geology.cz	http://www.geology.cz/extranet/sluzby/laboratore/anorganicka-geochemie/pristrojove-vybaveni
Laboratoře geologických ústavů, PFF, UK Praha	VARIAN SpectrAA 280 FS	RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.	221951430	lada@natur.cuni.cz	http://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody

5.3. Příklady již provedených výzkumů archeologické skla pomocí moderních analytických metod

5.3.1. Mikroanalýzy skleněných korálků z raného středověku

Výzkum chemismu za využití RTG mikroanalýzy středověkého skla byl v roce 2001 proveden na souboru raně středověkých skleněných artefaktů, který tvořilo 58 exemplářů, z toho 44 skleněných korálků a 12 prstýnků (kroužků). Tento soubor dále obsahoval jeden závěsek a dvě nepravidelné kuličky skla. Předměty určené k analýze pocházely z devíti lokalit. A to z lokalit: Čelákovice (okr. Praha), Dolánky (okr. Louny), Hrdlovka (okr. Most), Hrušovany (okr. Chomutov), Kadaň (Chomutov), Malé Březno (okr. Most), Olomouc, Praha a Žatec (okr. Louny) (Černá et al. 2001).

Cílem těchto analýz bylo zjistit, zda je chemické složení vzorků stejnorodé či různorodé v závislosti na době jejich výskytu nebo na jejich tvaru. Analýza chemického složení dopomáhá také k určení sklářských technologií (Černá et al. 2001).

Analyzovaná skla z celého časového období raného středověku byla nerovnoměrně zastoupena. S ohledem na barevnou typologii je naprostá většina korálků jednobarevných, zbytek tvoří korálky pestré (dva korálky ze žlutého skla, zdobené vrstvenými modrobílými očky). Prstýnky (kroužky) byly ve zkoumaném souboru zastoupeny třemi různými variantami. První skupinu tvořily jednoduché jednobarevné kroužky o šesti exemplářích, druhou skupinu jednobarevné kroužky s plastickou výzdobou nebo štítkem o třech exemplářích a třetí skupinu jednoduché kroužky se zatavenou výzdobou jiné barvy také po třech kusech (Černá et al. 2001).

Před samotnou mikroanalýzou byly jednotlivé vzorky zkoumány pod binokulární lupou z důvodu stanovení jejich korozního napadení, nehomogenit a neprotavů a výběru vhodné oblasti, kde byly následně vzorky lehce broušeny a leštěny na kotoučích s diamantovými zrny o velikosti 20–0,5 μm . Jako lubrikant byla použita inertní kapalina (isopropylalkohol) (Černá et al. 2001).

Vzorek byl při leštění kontrolován, aby bylo obnaženo původní nekorodované sklo, což se podařilo u všech analyzovaných vzorků. Na povrchu skla, které bylo vyleštěno, bylo možno přesně stanovit jeho původní barvu a homogenitu. Vyleštěná ploška obnaženého skla byla překryta hliníkovou fólií a vakuově napařena uhlíkem o tloušťce 20 – 30 nm. Překrytí hliníkovou fólií zabránilo kontaminaci vzorků uhlíkem, který by mohl znehodnotit zkoumané předměty (Černá et al. 2001). Do hliníkové folie se udělá malý otvor, takže se analyzuje a tedy i napaří uhlíkem jen velmi malá ploška skla. Potahování folií není vyloženě nutné, analyzovaná ploška se dá snadno vyleštit.

Vzorky připravené k analýze byly uchovány v exikátoru s náplní silikagelu, z důvodu zabránění koroznímu vlivu prostředí. Aby nedošlo k nové korozi skla, byla RTG mikroanalýze provedena v co nejkratší době (Černá et al. 2001).

Část vzorků byla měřena na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM 25 – IIS v kombinaci s EDS analyzátozem NORAN a druhá část byla měřena na RTG mikroanalyzátoru JXA – 50 s EDS analyzátozem EDAX. Měření byla prováděna minimálně v pěti různých místech nábrusu po dobu 50–100 s z důvodu stanovení homogenity vzorku. Získaná spektra byla následně statisticky vyhodnocena a převedena na koncentrace pomocí bezstandardových korekčních programů ZAF. Přesnost a správnost použitých korekčních programů byla průběžně ověřována pomocí analýz vzorků standardů skel podobného složení (Černá et al. 2001).

Část vzorků nebyla do výsledků zahrnuta. Čtyři z nich byly zcela zkorodované, takže výsledky analýz nemohly být reprezentativní pro určení původního chemického složení skla. Dále bylo vyloučeno pět vzorků. Analýzou bylo zjištěno, že u čtyř z nich se jedná o výrobky z kalcitu (CaCO_3) a pátý vzorek je vyroben z čirého sádrovce, tzv. mariánského skla ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Z původního počtu 58 vzorků bylo tedy 9 vzorků vyloučeno. Zbýlých 49 vzorků bylo rozděleno podle svého prvkového složení do 5 základních chemických skupin. Do těchto skupin se vzorky klasifikovaly bez ohledu na typologii, datování a původ předmětů samotných (Černá et al. 2001).

Klasifikace vzorků podle chemického složení na skupiny:

- A) Sodno-vápenatá skla ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)
- B) Binární olovnatá skla ($\text{PbO}-\text{SiO}_2$)
- C) Draselno-olovnatá ($\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$)
- D) Sodno-olovnatá skla ($\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$)
- E) Chemicky nezařazená skla

I. Skupina A: Sodno-vápenatá skla

Skupina byla charakterizována vysokým obsahem Na_2O . Dále byla rozdělena na dvě nestejně početné podskupiny A1 a A2 podle obsahu K_2O a MgO . Podskupinu A1 tvoří 8 vzorků, jejichž sklo obsahuje $\text{K}_2\text{O} < 0,8$ % hm. a $\text{MgO} < 1$ % hm. Podskupina A2 zahrnuje 20 vzorků ze skla s obsahem $\text{K}_2\text{O} > 1,5$ % hm. a $\text{MgO} > 2,5$ % hm. To je podstatně více než u první podskupiny. Vzorky jsou tvořeny nejrůznějšími typy drobných korálek, které jsou zhotovené z kvalitního čirého skla převážně tmavomodré nebo zelené barvy s minimálními stopami koroze. Skla této skupiny se vyznačují velmi dobrou chemickou odolností. Kvalita těchto raně středověkých skel vynikne zvláště při srovnání s pozdějšími středověkými draselnými skly, která korodují nesrovnatelně rychleji. Sodno-vápenatá skla obou podskupin se na našem území vyskytují v průběhu celého raného středověku, převážně v době starohradištní a středohradištní, vzácněji v době mladohradištní (Černá et al. 2001).

II. Skupina B: Binární olovnatá skla

Byly definovány podle obsahu hlavních i dalších doprovodných prvků. Skupinu zahrnovalo 8 exemplářů s obsahem 22–27 % hm. SiO_2 , 69–78 % hm. PbO a stop nečistot Fe, Al, Na, Mn, Mg a Ca nepřevyšujících jednotlivě 2 % hm. Celkově činila suma nečistot cca 4 % hm. Vzorky pocházely ze čtyř lokalit shodně datovaných do doby mladohradištní. Byly zhotoveny z čirého, více či méně průsvitného skla světlé až tmavě zelené barvy. Povrch vzorků byl poměrně málo korodovaný, šlo tedy snadno vybrat vhodnou oblast nezkorodovaného skla k lokální RTG mikroanalýze. Korozní napadení tohoto typu skla je celkově v porovnání se středověkými draselnými skly slabší a v zásadě jde o stabilní sklo (Černá et al. 2001).

III. Skupina C: Draselno-olovnatá skla

Do této skupiny bylo zařazeno 6 vzorků výhradně z Olomouce. Jednalo se o skla draselno–olovnatá, která byla dále rozdělena do dvou podskupin podle hodnot K_2O a PbO . První podskupina byla tvořena 3 vzorky s obsahem alkálie 3,74 – 6,78 % hm. a obsahem PbO 62,74 – 66,73 % hm. Druhá podskupina reprezentovaná třemi zbývajícimi vzorky, měla v porovnání s první podskupinou více alkálie (9 – 10,5 % hm.) a méně PbO (47,68 – 51,48 % hm.) (Černá et al. 2001).

Uvedené hodnoty svědčí o tom, že jako zdroj SiO_2 byl vybírán čistý křemen nebo čistý křemenný písek a jako zdroj K_2O popel rostlin, ne však popel z bukového dřeva (Černá et al. 2001).

Hmota analyzovaných předmětů byla poměrně dobře zachovalá, pouze v jednom případě bylo sklo silněji zkorodováno. Sklo tohoto složení bylo zjištěno pouze u kroužků – prstýnků. Jsou mezi nimi zastoupeny vzorky ze zeleného, modrozeleného nebo žlutozeleného skla, výjimečně ze skla žluté barvy (Černá et al. 2001).

IV. Skupina D: Sodno-olovnatá skla

Skupina D byla zastoupena pouze čtyřmi nálezy. Jednalo se ve všech případech o olovnatá skla obsahující jako alkálie Na_2O . Skla byla velmi opakní, nehomogenní a porézní, ostře žluté barvy. Hmota analyzovaných předmětů byla složena ze skelné a krystalické fáze. Pro sodno–olovnatá skla je příznačné značně široké časové, ale také i teritoriální rozpětí. Vyráběna byla již ve starověkých i antických sklářských centrech a jejich výskyt je dokonce doložen velmi časně také na evropském kontinentu, a to již v prostředí halštatských i laténských kultur (Černá et al. 2001).

V analyzovaném souboru bylo sklo tohoto typu zachyceno u 4 korálků ze dvou lokalit. Skelná fáze třech vzorků byla zřejmě tavěna ze sody vyrobené z popela mořských nebo pouštních slanomilných rostlin, neboť všechny tři vzorky měly typicky vysoký obsah K_2O a MgO . Složení čtvrtého vzorku vykazovalo mnohem nižší obsah K_2O i MgO a naopak vyšší obsah Na_2O . Zdrojem alkálií se v tomto případě pravděpodobně stal přírodní natron (Černá et al. 2001).

V. Skupina E: Chemicky nezařazená skla

Tuto skupinu tvořilo pět vzorků rozdílného chemismu, které svým složením neodpovídaly žádné z výše uvedených skupin. Ve srovnání s ostatními skupinami se obsahy hlavních oxidů pohybují v širokém rozmezí. Co se týče alkálií, pro vzorky byl charakteristický převažující obsah K_2O nad Na_2O a mimo to i poměrně dosti vysoký podíl CaO (Černá et al. 2001).

Skupina byla zastoupena pěti korálky, z nichž každý pochází z jiné severočeské lokality. Tato skupina byla velmi nesourodá. A to nejen z hlediska chemického složení, ale také tvaru a datování nálezů, které bylo dosti problematické. Analyzovaná skla spojovalo prakticky jen to, že obsahovala jako alkálii K_2O (Černá et al. 2001).

Závěr

Na základě statistického vyhodnocení výsledného složení vzorků byla skla rozdělena podle jejich chemismu do pěti skupin, které jsou charakterizovány úzkým rozpětím koncentrace typických prvků (mimo poslední skupiny) (Černá et al. 2001).

Použitá metoda se považuje za exaktní příspěvek pro hlubší poznání sklářských technologií v období raného středověku, jelikož umožnila klasifikovat mezi skleněnými nálezy čtyři samostatné chemické skupiny skel, které dokazují rozdíly v tehdejších sklářských technologiích (Černá et al. 2001).

Zásluhou analytických metod můžeme dnes konstatovat, že pro skla raného středověku je příznačná značná pestrost chemického složení, která vyniká zvláště v porovnání s uniformitou skel vrcholného středověku (Černá et al. 2001).

5.3.2. Analýzy sklovité hmoty z tzv. sklářských pecí v Nitře

V roce 1960 byly při záchranném archeologickém průzkumu v Nitře na Leningradské ulici (v současnosti ul. Damborského) objevené asi čtyři pozůstatky pravděpodobně sklářských pecí. Pozůstatky činnosti nebyly dosud analyzované. V nálezech okolí pecí se vyskytovaly železářské strusky a větší množství sklovité hmoty. Cílem dále provedených analýz bylo ověřit souvislost skleněných artefaktů se sklářstvím raného středověku (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Nálezky se nacházely poblíž hlavní pece spolu se struskami po výrobě železa. Bylo nalezeno 43 kusů homolí amorfního tvaru různé velikosti a váhy. Jednalo se o homole, odlomené hroudy a kusy odlomené z větších homolí. Nešlo o artefakty kapkovitého tvaru, jaké se nacházejí po výrobě skla z raného středověku. Všechny skleněné kusy měly tmavou, hnědou až hnědozelenou barvu, byly poloprůhledné a lesklé. Původní povrch je místy rezavohnědý, má pórovitou strukturu s bílými skvrnami (šupinkami), obsahuje nepřetavené minerály, vtavenou hlinu a zbytky železářských strusek (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Bílé skvrny (šupinky) se nacházely i na hutnických struskách, které byly analyzovány pomocí elektronové mikrosondy (EPMA), kde chemická analýza ukazovala vysoké zastoupení CaO. V některých případech je zřejmé, že sklovité artefakty mají vyšší obsah železa nebo byly v přímém kontaktu se železářskou struskou, jelikož měly zrzavé skvrny na povrchu. Pro interpretaci původu byly též důležité stopy po odštěpování, které mohly dokládat odsekávání, nebo vylamování skleněné masy z místa, kde vytvrdla. Taktéž je důležité, že bílé šupinky se nacházejí také zatavené ve skle, byly tedy před tavením jeho součástí. Nebyly původně rozemleté na prášek, ale jen rozlámané na kus, což je při sklářské výrobě nepřijatelné (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Chemické analýzy byly provedeny v Spišské Nové Vsi (Slovensko) a v laboratořích Katedry věd o Zemi (*Department of Earth Sciences*) Univerzity v Bristolu (Velká Británie). Analýzy byly provedené metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Analyzovány byly čtyři vzorky v Bristolu a jeden vzorek v Spišské Nové Vsi. Výsledky analýz ukázaly, že kromě oxidů SiO_2 , vzorky obsahují Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO a CaO . Podle obsahu těchto oxidů byly zkoumané vzorky přiřazeny do soustavy $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$. Dále obsahovaly vysoké množství MnO , TiO_2 a ze stopových prvků vysoký obsah S. Na základě tmavozelené barvy, která značí vysoký obsah Fe^{+2} a relativně vysokého obsahu S bylo usouzeno, že zkoumané vzorky vznikly při tepelném procesu, při kterém byly silně redukční podmínky. Chemické složení se výrazně odlišovalo od složení skel, která se v raném středověku používala na výrobu ozdobných nebo užitkových předmětů. Také obsah oxidů železa, které způsobují tmavozelené zbarvení, není pro tato skla obvyklý. Takováto sklovitá hmota vzniká při výrobě a zpracování železa (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Stejná analýza chemického složení pomocí ICP-OES byla provedena na železářských struskách a porovnáním výsledků se došlo k závěru, že jsou strusky ve stejné oxidické soustavě (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

Závěr

Vzhledem k tomu, že sklo bylo utuhnuté na nerovném povrchu a jeho chemické složení se nepochybně neliší od žádného jiného skla vyráběného v raném středověku ani v jiné době, šlo pravděpodobně o odpad při zpracování železa. V oxidické soustavě analyzovaného skla se nacházejí i železářské strusky. Bílé šupinky jsou téměř čisté CaCO_3 , které v hutnictví usnadňují struskování a zvyšují výtěžnost železa. Dále se v okolí pecí nenalezly žádné další stopy po sklářské výrobě. Je tedy nepravděpodobné, že by se o sklářskou výrobu jednalo. Analýzy chemického složení i makroskopické analýzy vypovídají naopak o kovářském zpracování železa v období raného středověku (Staššíková–Štukovská et al. 2002).

6. Diskuze

Moderní analytické metody jsou velmi přínosné v nejrůznějších odvětvích vědy. A v archeologii obzvlášť. Je nesporně velmi výhodné spolupracovat na řešení nejrůznějších úkolů a otázek spolu s přírodovědci. Analytické metody jsou v současné době na takové úrovni, kdy k samotné analýze obvykle dostačuje jen nepatrné množství vzorku a výsledky analýz mohou být překvapivé nebo rovnou poskytnout odpovědi na pokládané otázky. Vzorky se navíc často mohou opět použít i k jiným analýzám a z jednoho vzorku tak můžeme získat daleko více výsledků. Vývoj analytických metod a přístrojů jde neustále kupředu, je tedy velmi výhodné a perspektivní se jimi zabývat a využít jejich nesporných výhod.

7. Závěr

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřil na historii, vývoj a technologii skla na našem území od pozdní doby bronzové až po vrcholný středověk. Dále jsem popsal výrobu skelného materiálu, typy a příčiny jeho koroze a degradace a v poslední části jsem vytvořil seznam dostupných analytických metod v České republice spolu s kontakty na odpovědné odborníky, kteří se těmito metodami zabývají a v případě potřeby je možno se na ně obrátit. Úplně na konec jsem uvedl příklady již v minulosti prováděných analýz historického skla a jejich výsledků. Česká republika disponuje celou řadou přístrojů, vhodných pro analýzy historického skla. Je důležité zvolit vhodnou metodu, volit můžeme podle žádaných výsledků analýzy nebo podle toho, zda jsme ochotni nebo oprávněni obětovat obvykle jen malé množství vzorku. K nejdostupnějším a nejpoužívanějším metodám pro prvkovou analýzu patří elektronová mikrosonda (EPMA), která je velmi univerzální a pro chemickou analýzu má široké využití. Dále je pro chemickou analýzu vhodná a velice dostupná rentgen fluorescenční (XRF) spektrometrie nebo elektronový rastrovací mikroskop (SEM) s EDX analyzátozem, který ve své environmentální variantě (ESEM) vzorek nijak nepoškodí (respektive vzorek není před analýzou třeba nijak upravovat a tím poškozovat). Pro analýzu povrchu a studium koroze a degradace skla je hojně dostupný SEM, na některých pracovištích i v environmentální variantě ESEM. Pomocí přírodovědných analytických metod dochází ke zkvalitnění výzkumu i v oblasti archeologie, prostřednictvím výsledků analyzovaných vzorků je možno získat informace o použitých surovinách, určit původ, typologii, artefakty časově zařadit a stanovit jejich stáří.

Seznam použité literatury:

1. Banning E. B. (2002): *The Archaeologist's Laboratory. The Analysis of Archaeological Data*. Kluwer Academic Publishers, New York.
2. Bárta R. (1952): *Sklářství a keramika*. Průmyslové vydavatelství, Praha.
3. Bradáč-Nežárecký J. (1945): *Sklo - dějiny, výroba a zpracování*. Kniha pro spotřebitele, skláře, sklenáře, brusiče, leptaře, malíře a pro všechna příbuzná odvětví silikátového průmyslu. Prometheus, Praha.
4. Burgert P. (2009): *Sklářská výroba v době halštatské a laténské, možné kontakty s antickým světem*, (MS) Ústav pro pravěk a ranou dobu dějinnou FF UK. Praha.
5. Černá (2000a): *K problematice nejstarších nálezů středověkých skel na území Čech*. In: *Historické sklo 2*. Městské muzeum v Čelákovících, Čelákovice, pp. 45-62
6. Černá E. (2000b): *Přínos archeologického výzkumu pro poznání vrcholně středověkého sklářství*. In: *Historické sklo 2*. Městské muzeum v Čelákovících, Čelákovice, pp. 29-36.
7. Černá E., Hulínský V., Gedeon, O. (2001): *Výpověď mikroanalýz vzorků skel z raného středověku*. *Archeologické rozhledy*, 53, 58–89. Praha.
8. Dolníček Z. (2005): *Laboratorní metody výzkumu*. UP, Olomouc.
9. Drahotová O. (1970): *České sklo*. Odeon, Praha.
10. Gelnar M. (2003): *Typologie tavicích pánví ze stanovišť zaniklých sklářských hutí v Lužických horách a jejich okolí do průmyslové revoluce*. *Archeologia technica*, 15, 63-69. Brno.
11. Hložek M. (2008): *Encyklopedie moderních metod v archeologii*. Libri, Praha.
12. Langhamer A. (1999): *Legenda o českém skle*. Tigris, Zlín.
13. May E., Jones M. (2006): *Conservation Science*. RSC Publishing, Cambridge.
14. Partyk K., Tuláček V., Pacovský V., Vinš J., Broul J., Smrček A., Slezák F., Lederer J., Lukáš V., Balda V., Dusil J., Grisa M., Hais R., Kubát J., Gelnar M., Horáček J., Tománek B. (1982): *Historie sklářské techniky a technologie*. Dům techniky ČSVTS, Ústí nad Labem.
15. Petráň J. (1995): *Dějiny hmotné kultury*. Ministerstvo kultury ČR, Praha.
16. Podborský V. (2006): *Dějiny pravěku a rané doby dějinné*. MU, Brno.
17. Rohanová D. (2002): *Koroze a degradace skel. Koroze a degradace anorganických nekovových materiálů*. *Korozní inženýrství [výukové CD]*, Praha.

18. Rydlová (2003): Sklo poškozené korozi. In: Sborník z restaurátorské a konzervátorského semináře. Technické muzeum, Brno, pp. 41-43.
19. Salač V. (2006): O obchodu v pravěku a době laténské především. Archeologické rozhledy, 58, 33-58. Praha.
20. Staněk J., Černá E., Drahotová O., Broul J., Brožková H., Urbancová J., Hais R., Langhamer A., Brušík J., Markvart J., Smrček A., Lehner J., Lněničková J., Brabenec M. (1988): Historie sklářských technologií. Dům techniky ČSVTS, Ústí nad Labem.
21. Staššíková-Štukovská D., Plško A. (2002): K otázce interpretácie sklovitej hmoty z tzv. sklářských pecí v Nitre. Archeologia technica, 14, 27-34. Brno.
22. Stuart B. (2007): Analytical Techniques in Materials Conservation. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.
23. Vondruška V. (2002): Sklářství. Grada, Praha.