

## ENGOBY A PIGMENTY NESKOROLATÉNSKEJ KERAMIKY Z BRATISLAVSKÉHO OPPIDA

RADOSLAV ČAMBAL – MILOŠ GREGOR

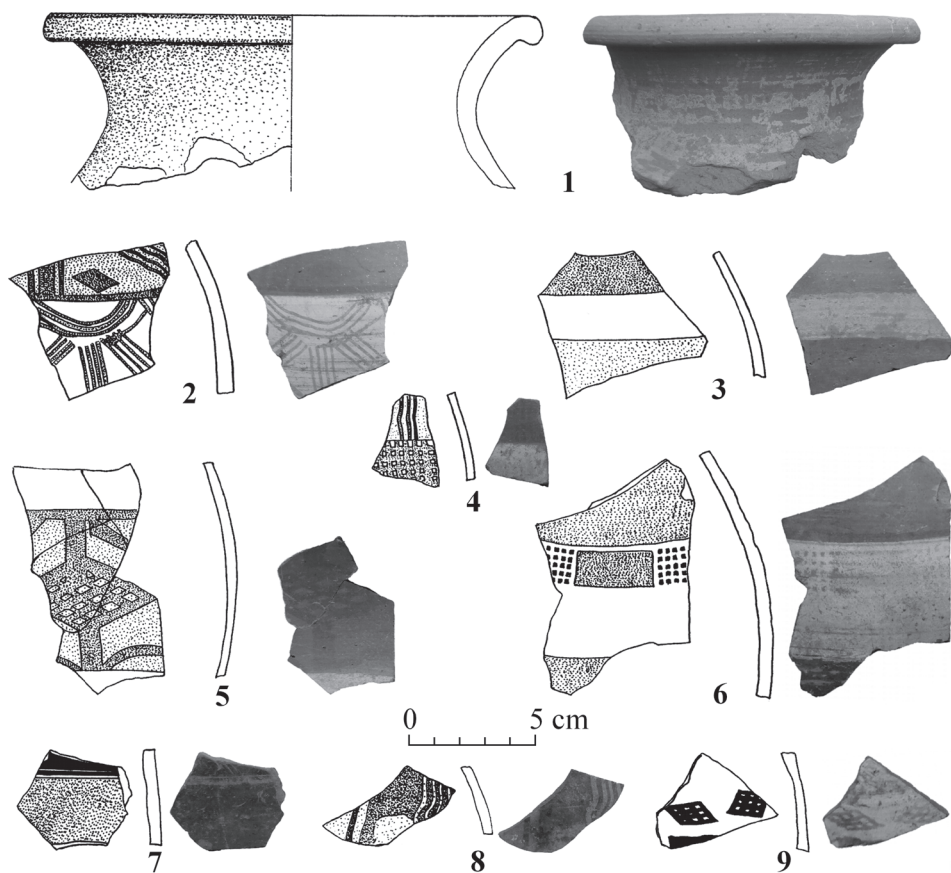
Samostatnou časťou keramickeho inventára z územia bratislavského oppida je neskorolaténska maľovaná keramika. V tomto príspevku sa budeme venovať predovšetkým rozboru maľovanej keramiky z mineralogického hľadiska. Konkrétne pôjde o zloženie pigmentov, používaných vo farebných engobách na neskorolaténskej maľovanej keramike. V príspevku sme podrobili analýzám niekoľko črepov maľovanej keramiky z dvoch polôh bratislavského oppida, resp. jeho zázemia. Ide o polohy v historickom centre mesta na bratislavskom hradnom vrchu (Čambal 2004) a na Čajkovského ulici č. 9 (Čambal – Gregor – Krampľ – Nagy 2006, 123 a n.) (obr. 1: 1, 2). V analyzovanej vzorke neskorolaténskej maľovanej keramiky sú zahrnuté rôzne farebné engoby, používané na keramike v bratislavskom oppide. Predovšetkým sú zastúpené farby: biela, ružová, oranžová, červená, sivá, čierna, tmavomodrá až čierna a odtiene sépie, používanej pri geometrickej výzdobe na bielom, resp. oranžovom podklade (viď opis nálezov).



Obr. 1 Bratislava - Staré Mesto (mapa: 44-24-02, M - 1: 10000), lokality hradný vrch (1) a Čajkovského ulica č. 9 (2) sú označené bodkou

## Opis nálezov

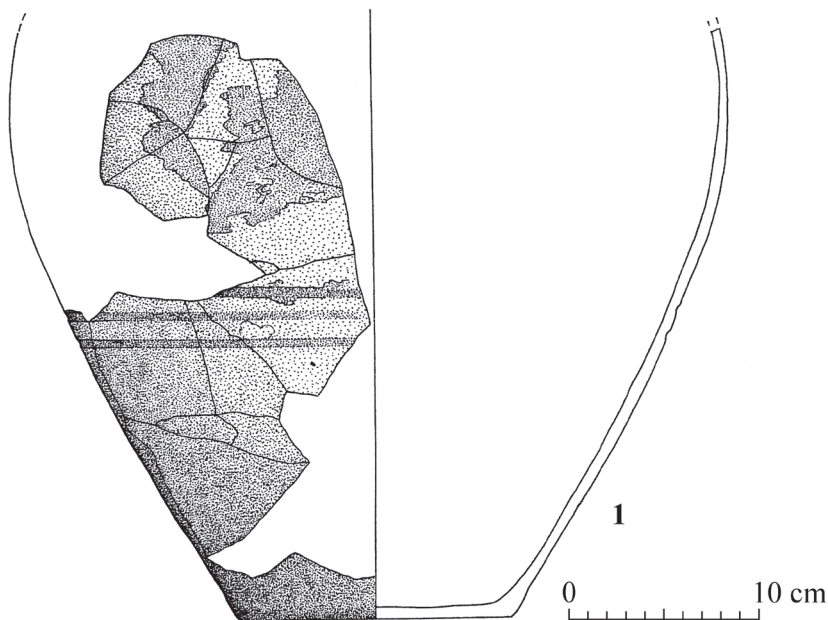
1. Maľovaný črep z tela tenkostennej nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny. Na oranžovom podklade v hornej tretine črepu vľavo je červenohnedá maľba pozostávajúca zo zvislého rebrikovitého vzoru, lemovaného z každej strany jedným zvislým pásikom, na pravom kraji motív štyroch šikmých vlnoviek nad sebou. V priestore medzi vlnovkami a rebrikovitým ornamentom ležatý plný kosoštvorec. V dolných dvoch tretinách črepu plošná biela maľba, na ňu sivohnedou farbou namaľovaný visiaci niekoľkonásobný poloblúk, z ktorého vychádzajú tri zväzky lúčov po štyroch. Pravdepodobne motív slnka. Povrch leštený. Rozmery: 6 x 6,3 cm (tab. I: 2, evid. č. HA 48698, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
2. Maľovaný črep z tela tenkostennej nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny. Na oranžovom podklade v hornej polovici črepu červenohnedou farbou maľované tri zvislé linky, v jeho dolnej polovici biela maľba s motívom mriežky sivohnedej farby. Povrch leštený. Rozmery: 3,5 x 2,5 cm (tab. I: 4, evid. č. HA 48701, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
3. Maľovaný črep z tela tenkostennej nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny. Maľba pozostáva z troch horizontálnych pásov, od vrchu oranžový, biely a svetlo hnedý pás. Povrch leštený. Rozmery: 5,8 x 6,8 cm (tab. I: 3, evid. č. HA 48711, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
4. Maľovaný črep z tela tenkostennej nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny. Podklad oranžový, na ňom červenohnedou farbou maľovaný motív šikmej mriežky, hore aj dole ukotvenej o biely horizontálny pás asi 0,8 cm širokými pásikmi. V dolnej časti zachytená časť oblúka. Povrch leštený. Fragment z dvoch kusov črepov. Rozmery: 7,5 x 5 cm (tab. I: 5, evid. č. HA 48711, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
5. Maľovaný črep z tela tenkostennej nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny žltej farby. Podklad žltý, na ňom maľba tmavomodrou až čiernou farbou vo forme vlníc a zvislej čiary. Povrch matný. Rozmery: 3,1 x 5,4 cm (tab. I: 8, evid. č. HA 48721, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
6. Fragment hrdla z troch črepov z veľkej vázovitej nádoby pravdepodobne súdkovitého tvaru s lievikovito roztvoreným ústím a von vykloneným okrajom, točenej na kruhu z jemne plavenej hliny oranžovej farby. Pod okrajom zachované stopy po plošnom maľovaní svetlo ružovou farbou. Priemer ústia 20 cm. Rozmery: 6,5 x 20 cm (tab. I: 1, evid. č. HA 48733, obj. BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
7. Maľovaný črep z tela nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny svetlohnedej farby. Maľba spočíva vo vrchnej časti črepu v širšom a úzkom horizontálnom čiernom páse nad sebou a širším hnedým pásom pod nimi. Rozmery: 3,9 x 4,4 cm (tab. I: 7, evid. č. HA 48872 - 920, BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
8. Maľovaný črep z tela nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny oranžovej farby. Maľba spočíva v troch širokých horizontálnych pásoch. Vrchný a spodný tmavosivej až čiernej farby a stredný bielej farby s motívom dvoch šachovnic a obdĺžnikom tmavosivej farby medzi nimi. Rozmery: 9,8 x 6,4 cm (tab. I: 6, evid. č. HA 48872 - 920, BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
9. Maľovaný črep z tela nádoby točenej na kruhu z jemne plavenej hliny hnedej farby. Maľba spočíva v plošnom bielom maľovaní a motíve dvoch mriežok a jedného fragmentu maľby hnedej farby. Rozmery: 3,5 x 4,9 cm (tab. I: 9, evid. č. HA 48872 - 920, BH - R9/65, poloha: *Bratislavský hradný vrch*).
10. Fragment veľkej tenkostennej vázovitej nádoby, točenej na kruhu z jemne plaveného materiálu oranžovej farby, kvalitne vypálená. Na tele nádoby sú stopy po točení na kruhu vo forme dvoch plytkých úzkych žliabkov. Na povrchu nádoby stopy po plošnom maľovaní oranžovočervenou farbou. Povrch nádoby leštený. Horná časť nádoby s ústím chýba. Rozmery: max. zachovaná výška: 31,5<sup>+</sup> cm, max. Ø výdute: 40 cm, Ø dna: 15,5 cm (tab. II: 1, evid. č. AP 44676, obj. 1/2004, poloha: *Čajkovského ulica č. 9*).



Tab. I Maľovaná keramika z polohy bratislavský hradný vrch (1-9)

### Rozbor maľovaného výtvarného štýlu

Maľovaná keramika dokresľuje vysokú úroveň keltského hrnčiarstva a odzrkadľuje vysoké umelecké cítenie a vkus jej tvorcov, ako aj užívateľov. Vyvinula sa v závere stredolaténského obdobia, približne v druhej polovici 2. storočia pred Kr. v južnom Francúzsku, kde sa pomerne dlho udržali iónske a iberské maliarske techniky (Zachar 1987, 45). Maľovaná keramika z územia Rakúska, Čiech, Moravy a Slovenska patrí k východnej skupine maľovanej keramiky (Maier 1963, 260). Vo východokeltskom prostredí objavuje niekedy v stupni LTC2 a trvá až do záveru stupňa LTD2 (Stöckli 1974, 372; Pieta 1982, 118; Cumberpatch 1993b, 60), pričom jej najväčší rozmach a produkcia bola v staršej fáze stupňa LTD1 (Pieta 1982, 118). Vyrábaná bola v niekoľkých strediskách ako Manching, Stradonice, Třisov, Staré Hradisko (Cumberpatch 1993a, 81 a. n.; Cumberpatch 1993b, 60; Píč 1903), Liptovská Mara (Pieta 1982, 119) a pravdepodobne aj na juhozápadnom Slovensku, predovšetkým v Bratislave (Pieta 1982, 118; Zachar 1987, 46; Cumberpatch 1993a, 60), kde je doložená veľká koncentrácia nálezov maľovanej keramiky. V nálezovom materiáli z bratislavského hradného vrchu je maľovaná keramika zastúpená veľ-



Tab. II Maľovaná keramika z polohy Čajkovského ulica č. 9

kým počtom predovšetkým črepov z tiel, okrajov a hrdiel nádob točených na kruhu, ako aj dvoma kusmi zrekonštruovaných nádob vázovitého typu II/1 a fľašovitého typu II/3 a tiež pokrývkami (Čambal 2004, tab. XXXIV: 1, 2; XXXVII: 1; LXIII: 1, 2; LXVIII – LXXIV; LVII). Z polohy na Čajkovského ulici č. 9 je zastúpená takmer kompletnou rekonštruovanou fľašovitou nádobou typu II/3 a vázovitou nádobou typu II/1 (Čambal – Gregor – Krampl – Nagy 2006, tab. II: 2). Vo všetkých prípadoch maľovanej keramiky z oboch lokalít ide o keramiku vysokej kvality do oranžova vypálenú z kvalitnej, jemne plavenej hliny. Nádobu boli maľované farebnými engobami, usporiadanými do horizontálnych pásov rôznej šírky, pričom v pásoch boli niekedy maľované vzory geometrického charakteru. Engoby boli na keramiku nanášané pred jej výpalom. V najväčšom meradle boli používané engoby červených a oranžových odtieňov farbiel a biele engoby v spoločných kombináciách (tab. I: 2–5; II: 1), ako aj hnedé - okrové odtiene (tab. I: 3, 7), čierne (tab. I: 7) a sivé engoby (tab. I: 6, 9) a ich odtiene. Na keramike sa vyskytuje aj svetloružové maľovanie v pásoch, so stopami po geometrickej malbe, ako aj svetloružová malba hrdla nádob (tab. I: 1). Na jednom črepe sa vyskytlo aj tmavomodré (indigo odtieň) až čierne maľovanie na svetlom, hnedožltom podklade (tab. I: 8). Keramika maľovaná horizontálnymi pásmi, v ktorých sa vyskytla v pásoch aj geometrická výzdoba, maľovaná sivohnedou (sépia) a hnedooranžovou farbou, sa podľa Ch. Cumberpatscha v Čechách, na Morave, Slovensku a v Maďarsku, okrem Poľska vyskytuje prevažne na sídliskách centrálného charakteru, čiže oppidách a nie v dedinskom prostredí (Cumberpatch 1993a, 76). Niekoľko črepov z hradného vrchu bolo maľovaných aj čiernymi a tmavosivými engobami, kombinovanými s červenou, alebo bielou malbou, sivá/čierna a hnedá kombinácia farieb, sivá/čierna a biela kombinácia, sivá a čierna kombinácia farieb, hnedá a biela, prípadne béžová kombinácia farieb. Všetky kombinácie farieb boli usporiadané do ho-



rizontálnych pásov, no rytmus maľovaných pásov na keramike nie je špecifickou črtou výrobkov Karpatskej kotliny (Zachar 1987, 46). Na základe podobnosti frekventovaných maľovaných vzorov v stredodunajskej oblasti aj na východnom Slovensku môžeme tvrdiť, že sa pravdepodobne s maľovanou keramikou obchodovalo, alebo prinajmenšom išlo o úzke kultúrne a obchodné vzťahy medzi jednotlivými keltskými oikumenami (Benadik 1965, 85), čiže o interregionálnu cirkuláciu maľovanej keramiky, ktorá je rozšírená v rámci území od Malopoľska (Woźniak 1970), severného a východného Slovenska so stredodunajskou oblasťou (Cumberpatsch 1993a, 76).

## Typológia nádob maľovanej keramiky

Na základe rekonštruovaných nádob, ich fragmentov, hrdiel a okrajov keramických tvarov môžeme v rámci bratislavského oppida vyčleniť štyri základné typy maľovaných nádob s ich niekoľkými skupinami, na ktorých bola uplatňovaná maľovaná výzdoba. Z hľadiska typológie tvary nádob nijak nevybočujú z bežne používanej škály tvarov neskorolaténskej sídliskovej keramiky. Typy maľovaných nádob sa z hľadiska formy od nemaľovaných neodlišovali. Boli však maľované len isté typy nádob, vyčlenené nižšie. Pre priestor bratislavského oppida vychádzame z typológie neskorolaténskej keramiky, vypracovanej L. Zacharom a neskôr upravenej a doplnenej (Zachar – Rexa 1988, 45–50; Pieta – Zachar 1993, 157 a n; Čambal 2004, 23–30). Hrnce – skupina I: typ I/4, fľašovitě/vázovité nádoby – skupina II: typ II/1, II/3, II/4, súdkovité nádoby – skupina III: typ III/1, III/2, III/3, misy – skupina V: typ V/3, V/5, pokrývky – skupina VIII: typ VIII/1a (Čambal 2004).

Neskorolaténska keramika v stredodunajskom priestore je charakteristická malbou v horizontálnych pásoch a vyskytuje sa v oboch jej stupňoch LTD1 a LTD2, počas celej dĺžky ich trvania. Na základe výskytu maľovanej keramiky v nálezovom materiáli z hradného vrchu môžeme skonštatovať, že väčšina keramiky bola aj tu maľovaná v horizontálnych pásoch, v ktorých sa niekedy vyskytoval aj geometrický maľovaný ornament, prevedený v sépiových odtieňoch (Čambal 2004, 23–30, tab. XXXIV: 1, 2; XXXVII: 1; LXIII: 1, 2; LXVIII – LXXIV; LVII). Vo väčšine prípadov išlo o pásy oranžových až červených farieb a ich odtieňov, prípadne svetlohnedých okrových odtieňov. Keďže z lokality je väčšina maľovaných črepov z tiel nádob, nebolo možné s istotou vyčleniť konkrétne typy nádob, z ktorých črepy pochádzali. Pravdepodobne išlo o nádoby fľašovitě/vázovitého tvaru skupiny II, prípadne o nádoby súdkovitého tvaru so zosilneným okrajom skupiny III/2, alebo s odsadeným hrdlom zo skupiny III/3, ktoré mohli ale nemuseli stáť na kalichovitých nôžkach. Maľovaný geometrický ornament, aplikovaný na vyššie spomenutých typoch nádob, zobrazovaný v horizontálnych pásoch mal typický cikcakový tvar, alebo bol kombinovaním trojicami zvislých jednoduchých či zahrotených vlnoviek s trojicami zvislých línií. Prevedený bol hnedočervenou resp. sivohnedou (sépiou) alebo čiernou farbou na oranžovom aj bielom podklade. Identické motívy sa bežne objavujú aj v rôznych nálezových celkoch – z Bratislavy - Starého mesta na Námestí SNP č. 31–32 (Zachar 1982, 173, obr. 3), v Zemplíne (Benadik 1965, Abb. 8: 6), na lokalite Gellérthegy - Tabán (Bónis 1969, Abb. 57: 3), v Salzburgu (Moosleitner 1975, Taf. 61: 1). Častým motívom je znázorňovanie mriežkových polí štvorcového tvaru s poliami, v ktorých je na bielom podklade znázornený ležatý kosoštvorec, ktoré sú taktiež bežné v Bratislave - Starom meste (Zachar 1982, 173, obr. 5–6; Zachar 1981, 42 a n., obr. 6), v Zemplíne (Benadik

1965, Abb. 8: 4–5; 9: 1), ako aj v Gellérthegey - Tabáne v Budapešti (Bónis 1969, Abb. 64: 3). Mriežkový vzor je rozšírený a typický pre celú strednú Európu. Vyskytuje sa v Bratislave na Hlavnom námestí č. 8 (Resutík 2007, 108, tab. 3: 3), ako aj na Manchingu (Maier 1976, príl. 3: 3). Podobne mriežky štvorcového a kosoštvorcového tvaru oranžovohnedej farby bývajú zobrazované v kombinácii so stojacimi alebo visiacimi poloblúkmi na oranžovom podklade. Ostatné črepy z nádob boli maľované len horizontálnymi pásmi alebo plošne bez ich ďalšej výzdoby s rôznou kombináciou rôznych použitých farieb. Misy boli zdobené horizontálnymi pásmi, plošne maľované, prípadne šikmými líniami, pomocou ktorých sa na ploche črepu vytvárali geometrické obrazce vo forme stojacich a obrátených trojuholníkov. Výskyt maľovanej keramiky, doložený predovšetkým na sídliskách centrálneho charakteru môže odrážať aj istý spoločenský status ľudí, ktorý túto keramikou používali v každodennom živote. V menšom meradle sa takto maľovaná keramika vyskytuje aj na nížinných sídliskách dedinského charakteru (Bazovský 2004, 95 a n.), tvoriacich zázemie centrálnych sídlisk.

Zdá sa, že v priestore bratislavského oppida sa maľovaná keramika vyskytuje predovšetkým v 1. storočí pred Kr., t.j. v závere stupňa LTD1 a predovšetkým v stupni LTD2. Otázkou je, či tento jav nesúvisí s príchodom časti kmeňa Bójev z územia Čiech do oblasti stredného Dunaja v prvých desaťročiach 1. storočia pred. Kr. a následným rozmachom razby mincí v priestore oppida (Kolníková 1991, 21) a istým oživením keltskej oikumeny v priestore Bratislavy a okolia.

## **Pigmenty neskorolaténskej maľovanej keramiky z bratislavského oppida**

### **Úvod**

Minerálnemu zloženiu pigmentov, používaných v engobách laténskej keramiky bola v svetovej a domácej literatúre doposiaľ venovaná len okrajová pozornosť. V prípade laténskej maľovanej keramiky zo Slovenska, Moravy a Čiech bola táto problematika čiastočne spracovaná autormi Cumberpatch a Pawlikowski (Cumberpatch – Pawlikowski 1988), ktorí sa venovali predovšetkým charakteristike červenej výzdoby. Čiastočne sa pokúsili analyzovať aj bielu výzdobu a načrtli aj možné technologické postupy (napríklad nanášanie pigmentov) pri aplikácii jednotlivých pigmentov. V prípade dvojfarebnej laténskej keramiky z Prunay (Francúzsko) prinášajú výsledky autorského kolektívu (Rigdbý et al. 1989, 10, 11) celkový prehľad o mineralogicko - petrografickom zložení a technologických postupov výroby nielen keramiky ale aj použitých pigmentov.

Na identifikáciu minerálneho zloženia vybraných črepov z akropoly neskorolaténskeho oppida v Bratislave (tab. I: 1–9, II: 1) bola použitá Ramanova spektroskopía, ktorá v sebe spája viacero výhod. V súčasnosti patrí táto metóda medzi najvýznamnejšie nedeštruktívne metódy identifikácie mineralogického zloženia archeologických materiálov, zahŕňajúce predovšetkým rôzne pigmenty (napríklad Peréz – Esteve-Tébar 2004), glazúry (Ricci et al. 2007), sklo (napríklad Colomban 2003) alebo aj keramiky. Avšak v prípade niektorých vzoriek nie je možné dobre interpretovať Ramanové spektrá (napríklad silná fluorescencia vzoriek spôsobená rôznymi nečistotami organického alebo anorganického pôvodu znemožňuje interpretáciu spektier), preto je vhodné túto metódu kombinovať s ďalšími analytickými metódami (napríklad rtg. difrakčná prášková analýza, infračervená spektroskopía a pod.), ktoré poskytujú informácie o mineralogickom

alebo chemickom zložení. Väčšina týchto metód vyžaduje špecifickú prípravu vzorky (príprava vzoriek do nosičov, rozpráškovanie vzorky a pod.) a je ich možné označiť ako deštruktívne. Nespornou výhodou Ramanovej spektroskopie je analýza mineralogického zloženia vzorky bez akejkoľvek úpravy (chemickej alebo fyzickej) a s použitím konfokálneho mikroskopu je možné analyzovať aj extrémne tenké vrstvičky na keramike bez toho, aby výsledky boli ovplyvnené samotným mineralogickým zložením črepu (Peréz – Esteve-Tébar 2004, 608).

Okrem identifikácie mineralogického zloženia pigmentov môže Ramanova spektroskopía priniesť aj zaujímavé informácie týkajúce sa technológie výpalu keramiky ako je teplota výpalu alebo atmosféra výpalu. V prípade ak je pomocou tejto metódy identifikovaný kalcit, tak teplota výpalu nepresiahla 850 °C. Ak teplota výpalu presiahla túto teplotu, tak termálnym rozkladom kalcitu vzniká oxid vápenatý, ktorý patrí medzi Raman inaktívne látky (zlúčenina neposkytuje žiadne informácie v Ramanovom spektre). Ak je identifikovaný hematit, môže sa predpokladať, že keramika bola vypalovaná v oxidačnej atmosfére (Maggetti 1982, 128).

Snahou tohto príspevku je priniesť informácie o mineralogickom zložení pigmentov, použitých v neskorolaténskej maľovanej keramike práve pomocou Ramanovej spektroskopie.

## Metodika

Ramanové spektrá vybraných vzoriek boli získané pomocou prístroja Renishaw RM 1000 mikro- Raman spektrometer (Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie) s použitím exitačného zdroja 20 mW He-Ne laserového lúča s vlnovou dĺžkou 532 nm s rozsahom merania spektra od 200 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Energia laserového lúča dosahovala 0,8 – 1,2 mW. Nízke hodnoty výkonu laserového lúča mali zabrániť prípadnému poškodeniu povrchu vzoriek a prípadnej degradácii minerálneho zloženia. Laserový lúč bol na povrch vzorky fokusovaný pomocou konfokálneho mikroskopu Olympus BX51 s objektívom s 50 násobným zväčšením. Priemer fokusovaného lúča dosahoval 2  $\mu\text{m}$ . Ramanové spektrá boli snímané od 20 – 200 s v závislosti od Ramanovho rozptylu a fluorescencie. Získané spektrá boli porovnávané s údajmi z databázy RRUFF([www.ruff.info](http://www.ruff.info)).

## Využitie Ramanovej spektroskopie pri identifikácii pigmentov

Ramanova spektroskopía našla pomerne široké uplatnenie pri nedeštruktívnych analýzach pigmentov použitých pri výzdobe pravekej až novovekej keramiky. Medzi najbežnejšie pigmenty používané na výzdobu keramiky patria rôzne odtiene červenej farby, ďalej je to čierna farba, biela alebo ojedinelo aj ružová, žltá alebo dokonca aj modrá. V niektorých prípadoch boli bez ohľadu na geografické, kultúrne alebo vekové zaradenie keramiky použité rovnaké suroviny na výrobu pigmentov, niekedy zloženie pigmentov vykazuje značnú variabilitu vzhľadom na geograficko – geologické podmienky, v ktorých sa daná kultúra nachádzala. Nasledovná krátka charakteristika pigmentov identifikovaných hlavne pomocou Ramanovej spektrometrie má poukázať na značnú variabilitu využívania rôznych typov surovín použitých na zhotovenie pigmentov a do istej miery slúži aj ako databáza pre ľahšie porovnanie výsledkov zo štúdia laténskej maľovanej keramiky

z akropoly neskorolaténskeho oppida v Bratislave. Z širokého spektra pigmentov aplikovaných na výzdobu keramiky boli vybrané tie pigmenty, do ktorých spadajú aj pigmenty laténskej maľovanej keramiky.

#### *Červený pigment*

Takmer vo všetkých prípadoch analyzovanej keramiky z rôznych časových období bol ako červený pigment používaný hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Hematit bol napríklad identifikovaný v červenom pigmente gréckej keramiky zo 4. – 5. storočia B.C. z nekropoly Cabez Lucero (Peréz – Esteve-Tébar 2004, 607) alebo napríklad aj v prípade keramiky z Caltigorzine na Sicílii, kde boli analyzované črepy od 17. storočia pred Kr. až po 14. storočie. Intenzita červeného sfarbenia pigmentu závisí predovšetkým na mineralogickom zložení a atmosfére výpalu. Sýtočervené sfarbenie je tvorené výhradne hematitom, ktorý vzniká v oxidačnej atmosfére (Maggetti 1982, 128). Ak bola atmosféra redukčnejšia, vzniká okrem hematitu aj magnetit, čím sa dosiahnu rôzne tmavočervené až tmavohnedé odtiene (Akyuz et al 2007, 151). Rovnako boli v hnedočervenom pigmente okrem hematitu identifikované aj oxidy mangánu (Baritaro et al. 2005, 829).

#### *Čierny pigment*

Mineralogické zloženie čiernych pigmentov môže byť po mineralogickej stránke značne variabilné. Najčastejším minerálom identifikovanom v čiernych pigmentoch je magnetit (napríklad magnetit bol identifikovaný v čiernych pigmentoch gréckej keramiky zo 4. – 5. storočia pred Kr. z nekropoly Cabez Lucero (Peréz – Esteve-Tébar 2004, 611). Rovnako ako v prípade hematitu, je vznik magnetitu viazaný na špecifický technologický postup. Magnetit vzniká len v redukčnej atmosfére (Maggetti 1982, 182). Okrem magnetitu bol v prípade čierneho pigmentu identifikovaný aj uhlík s nízkym stupňom usporiadanosti.

#### *Biely pigment*

Rovnako ako v prípade čiernych pigmentov, zloženie bielych pigmentov môže byť značne variabilné a do istej miery môže súvisieť aj s geologickou stavbou okolia sídlisk, kde sa keramika vyrábala. Ako biele pigmenty mohli byť využívané rôzne suroviny, napríklad karbonáty ako kalcit alebo dolomit (Ferrence et al. 2002, 366; Mazzocchin et al. 2003, 160; Peréz – Esteve-Tébar 2004, 611) ceruzit, sádrovec, kaolín, apatit (kostná múčka) alebo bauxity (boehmit a diaspor) (Peréz – Esteve-Tébar 2004, 612)

### **Pigmenty neskorolaténskej maľovanej keramiky**

#### *Červený pigment*

Červený pigment tvoriaci výzdobu na laténskej maľovanej keramike zo Slovenska, Moravy a Čiech bol identifikovaný ako hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Cumberpatch – Pawlikowsky 1988, 187). Mineralogické zloženie pigmentu bolo analyzované pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy a pomocou infračervenej spektroskopie. Rovnaké výsledky priniesli aj analýzy dvojfarebnej červeno – čiernej keramiky z Prunay (Francúzsko) (Rigdbly et al. 1989, 9), pričom na identifikáciu bola použitá rtg. difrakčná prášková analýza.



### *Čierny pigment*

Čierny pigment bol doposiaľ analyzovaný iba v prípade dvojfarebnej laténskej maľovanej keramiky z Prunay (Francúzsko). Pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy nebol identifikovaný žiaden minerál, ktorý by spôsoboval čierne sfarbenie (napríklad magnetit alebo hausmanit). Čierne sfarbenie mohlo byť dosiahnuté použitím organického uhlíku (napríklad sadze), ktorý sa vyznačuje nízkou kryštalinitou a nie je možné ho identifikovať pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy (Rigby et al. 1989, 10).

### *Biely pigment*

Z uvedených výsledkov práce Cumberpatch a Pawlikowski (Cumberpatch – Pawlikowski 1988, 187), ktorí do svojej práce zahrnuli laténsku maľovanú keramiky zo Slovenska, Moravy a Čiech, nie je jednoznačné aké je minerálne zloženie tohto pigmentu ale predpokladá sa, že biele sfarbenie je výsledkom použitia kaolínu ako pigmentu.

## **Výsledky**

### *Červený pigment*

Mineralogické zloženie červených pigmentov (tab. I: 2–5, II: 1) pozostáva výhradne z hematitu (obr. 2), ktorý bol identifikovaný pomocou Ramanovej spektroskopie. Hematit bol identifikovaný na základe prítomnosti charakteristických vibračných pásov s hodnotami 293, 409, 508, 614 a 1329  $\text{cm}^{-1}$ . Získané spektrum bolo následne porovnané so spektrom hematitu uvedeného v databáze RRUFF (obr. 5). Ojedinelo bol identifikovaný aj uhlík s nízkym stupňom usporiadania s charakteristickými hodnotami vibračných pásov 1580 a 1352  $\text{cm}^{-1}$ , ktorý by mohol zodpovedať napríklad sadziam.

### *Hnedočervený pigment*

Podobne ako v predchádzajúcom v červenom pigmente bol v hnedočervenom pigmente (tab. I: 7) identifikovaný hematit s hodnotami vibračných pásov 298, 411, 460, 613  $\text{cm}^{-1}$ . V menšej miere bol identifikovaný aj magnetit s hodnotami vibračných pásov 289, 396, 534 a 669  $\text{cm}^{-1}$ . Charakteristickým minerálom pre hnedočervený pigment je aj prítomnosť oxidov mangánu – pyroluzitu, ktorého prítomnosť bola potvrdená na základe prítomnosti vibračných pásov s hodnotami 587 a 1218  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 3). Získané spektrum bolo porovnané so spektrami jednotlivých minerálov z databázy RRUFF pre hematit (obr. 5), magnetit (obr. 6) a pyroluzit (obr. 7).

### *Čierny pigment*

V rámci čierneho pigmentu (tab. I: 6–8) bol identifikovaný iba uhlík s nízkym stupňom usporiadania s hodnotami vibračných pásov 1350 a 1580  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 4), ktorý by zodpovedal napríklad sadziam. Iné minerály charakteristické pre čierne pigmenty ako je napríklad magnetit neboli v Ramanovom spektre vzorky identifikované.

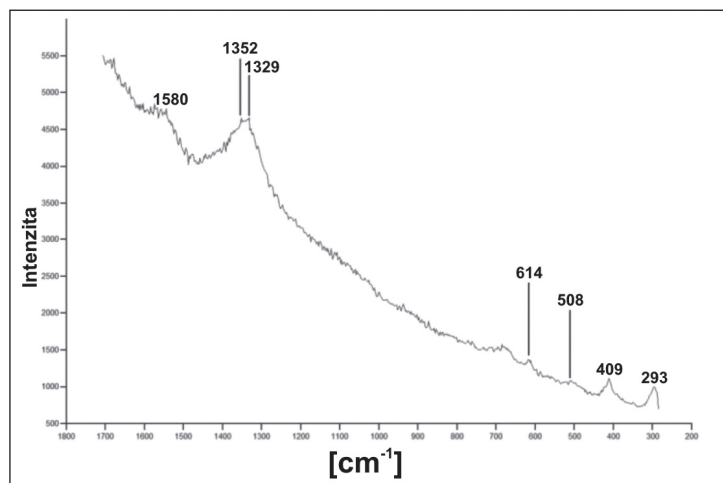
### *Biely pigment*

Ramanove spektrum bieleho pigmentu (tab. I: 2–6, 9) nevykazuje žiadne charakteristické vibračné pásy, ktoré by mohli zodpovedať akémukoľvek minerálu. Rovnako je vzorka do značnej miery ovplyvnená fluorescenciou, ktorá znemožňuje presné vyhodnotenie spektra. Na základe týchto údajov je možné predpokladať, že biely pigment je zlože-

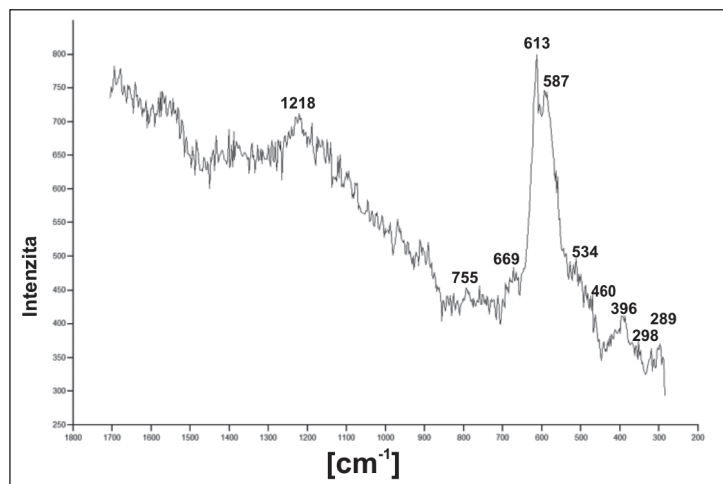
ný z oxidu vápenatého (CaO), ktorý patrí medzi Raman inaktívne látky t.j. pomocou Ramanovej spektroskopie nie je možné uvedenú zlúčeninu identifikovať. Prípadné vibračné pásy minerálov charakteristických pre biele pigmenty ako je kaolinit, kalcit, apatit (kostná múčka) alebo bauxity zanikajú na vysokom pozadí vyvolaným silnou fluorescenciou vzorky. Preto si charakterizácia tohto pigmentu vyžaduje ďalšie analytické spracovanie.

### Ružový pigment

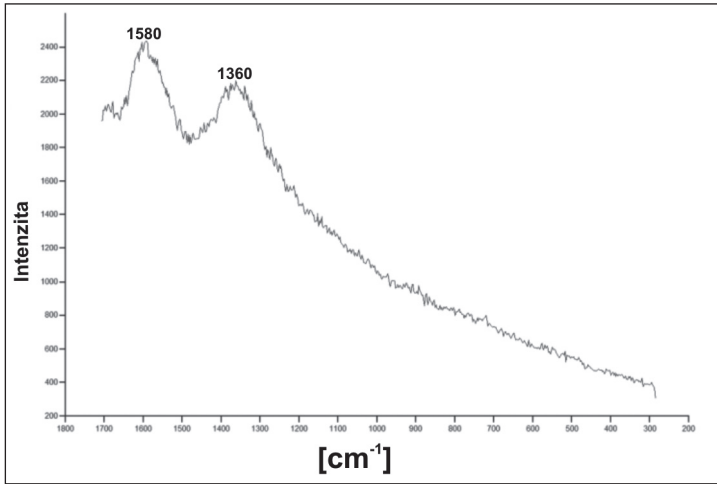
Zloženie ružového pigmentu (tab. I: 1) sa doposiaľ pomocou Ramanovej spektroskopie nepodarilo identifikovať vzhľadom na silnú fluorescenciu vzorky, ktoré znemožnila presné vyhodnotenie získaného spektra. V tomto prípade je vhodné výsledky z Ramanovej spektroskopie doplniť pomocou ďalších analytických metód ako je rtg. difrakčná prášková analýza alebo infračervená spektroskopcia. Obidve metódy sú síce deštruktívne, ale vyžadujú len malé množstvo vzorky.



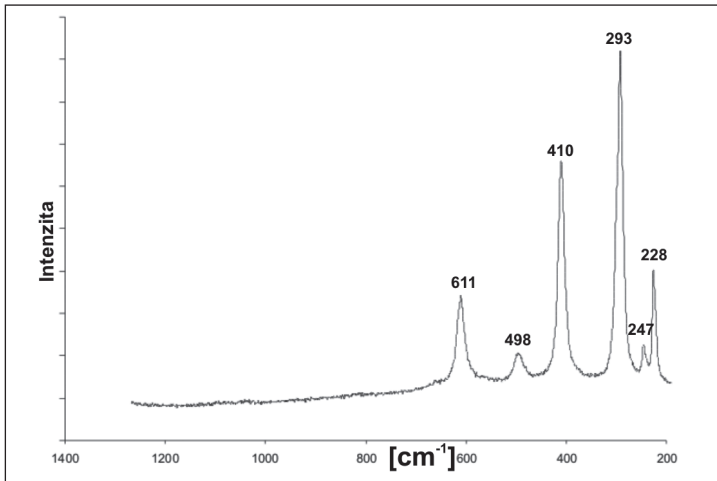
Obr. 2 Ramanove spektrum červeného pigmentu, v ktorom bol identifikovaný hematit (293, 409, 508, 614 a 1329 cm<sup>-1</sup>) a v menšej miere aj uhlík s nízkym stupňom usporiadosti (1580 a 1352 cm<sup>-1</sup>)



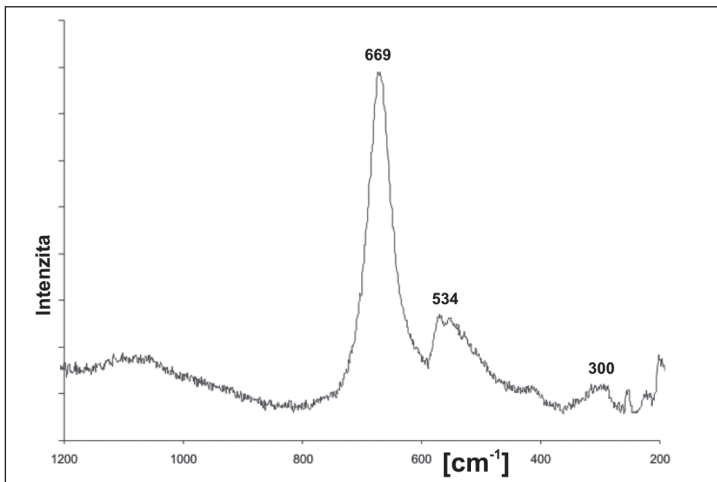
Obr. 3 Ramanove spektrum tmavohnedého pigmentu, v ktorom bol identifikovaný hematit (298, 411, 460, 613 cm<sup>-1</sup>) magnetit (289, 396, 534 a 669 cm<sup>-1</sup>) a pyroluzit (587 a 1218 cm<sup>-1</sup>)



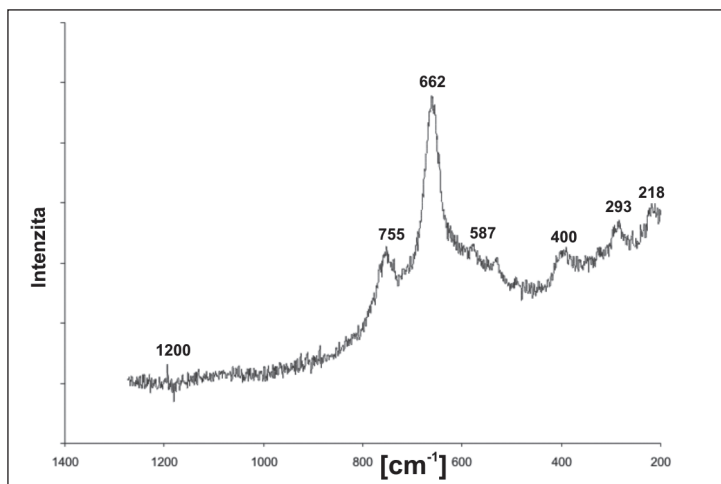
Obr. 4 Ramanove spektrum čierneho pigmentu s identifikovaným uhlíkom s nízkym stupňom usporiadanosti (1350 a 1580  $\text{cm}^{-1}$ )



Obr. 5 Ramanove spektrum hematitu z databázy RRUFF



Obr. 6 Ramanove spektrum magnetitu z databázy RRUFF



Obr. 7 Ramanove spektrum pyroluzitu z databázy RRUFF

## ZÁVER

Pigmenty laténskej maľovanej keramiky boli charakterizované pomocou Ramanovej spektroskopie. Ramanova spektroskopia patrí medzi nedeštruktívne analytické metódy, pomocou ktorej je možné stanoviť mineralogické zloženie vybranej vzorky bez akejkoľvek prípravy vzorky a bez poškodenia vzorky, čo je v prípade archeologických materiálov nespornou výhodou. V červených pigmentoch laténskej keramiky bol predovšetkým identifikovaný hematit. Sýta červená farba bola dosiahnutá v oxidačnej atmosfére výpalu. Hnedočervené pigmenty sú zložené z hematitu, magnetitu a pyroluzitu. Prítomnosť magnetitu v hnedočervených pigmentoch je odrazom redukčnej atmosféry, ktorej boli nádoby zámerne vystavené, keďže hnedočervená výzdoba najčastejšie vystupuje v kombinácii s čiernou. V čiernych pigmentoch neboli okrem uhlíka s nízkym stupňom usporiadania identifikované žiadne iné minerály. Rovnako ako v prípade hnedočervenej keramiky boli nádoby s čiernym pigmentom vypalované v redukčnej atmosfére, nakoľko pri teplote vyššej ako 600 °C v oxidačných podmienkach by prišlo k vyhorievaniu uhlíka. Zloženie bieleho a ružového pigmentu sa pomocou Ramanovej spektroskopie vplyvom silnej fluorescence vzoriek nepodarilo stanoviť. V prípade bieleho pigmentu je možné predpokladať jeho zloženie, ktoré môže pozostávať buď z oxidu vápenatého alebo kaolínu. Výsledky z Ramanovej spektroskopie by bolo vhodné doplniť aj ďalšími analytickými metódami, čo bude predmetom ďalšieho štúdia laténskej maľovanej keramiky.

## LITERATÚRA

- AKYUZ, S. – AKYUZ, T. – BASARAN, S. – BOLCAL, C. – GULEC, A. 2007: FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC, excavated in ancient Ainos – Turkey. *Journal of Molecular Structure* 834–836, s. 150–153.
- BARILARO, D. – BARONE, G. – CRUPI, V. – DONATO, M.G. – MAJOLINO, D. – MESSINA, G. – PONTERIO, R. 2005: Spectroscopic techniques applied to the characterization of decorated potteries from Caltagirone (Sicily, Italia). *Journal of Molecular Structure* 744–747, s. 827–831.
- BAZOVSKÝ, I. 2004: Sidlisko z neskorej doby laténskej v Bratislave - Rusovciach. *Zbor. SNM*. 98, Arch. 14, s. 95–108.

- BENADIK, B. 1965: Die spätlatènezeitliche Siedlung von Zemplin in der Ostslowakei. *Germania* 43, s. 63–91.
- BÓNIS, E. B. 1969: Die spätkeltische Siedlung Gellérthegy - Tabán in Budapest. Budapest.
- COLOMBAN, P. 2003: Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 323, s. 180–187.
- CUMBERPATCH, C. G. – PAWLKOWSKI, M. 1988: Preliminary results of mineralogical analyses of Late La Tène painted pottery from Czechoslovakia. *Arch. Rozhledy* XL, s. 184–193.
- CUMBERPATCH, C. G. 1993a: The Circulation of Late La Tène Slip Decorated Pottery in Slovakia, Southern Poland and Transdanubian Hungary. *Slov. Arch.* 41, 1, s. 59–81.
- CUMBERPATCH, C. G. 1993b: The Circulation and Exchange of Late Iron Age Slip Decorated Pottery in Bohemia and Moravia. *Pam. Arch.* 84, 1, s. 60–85.
- ČAMBAL, R. 2004: Bratislavský hradný vrch – akropola neskorolátenského oppida. Zbor. SNM – Archeológia, Supplementum 1, Bratislava.
- ČAMBAL, R. – GREGOR, M. – KRAMPL, T. – NAGY, P. 2006: Neskorolátenske objekty v Bratislave na Čajkovského ulici č. 9. Zbor. SNM 100, Arch. 16, s. 123–160.
- FERRENCE, S. C. – BETANCOURT, P. P. – SWANN, CH. P. 2002: Analysis of Minoan white pigment used on pottery from Kommos, Palaikastro, Mochlos and Knossos. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, s. 364–368.
- KOLNÍKOVÁ, E. 1991: Bratislavské keltské mince. Bratislava.
- MAGGETTI, M. 1982: Phase analysis and its significance for technology and origin. In: Olin, J.S. – Franklin, A.D., 1982: *Archaeological Ceramics*. Smithsonian Institution Press, Washington D.C.
- MAIER, F. 1963: Zur bemalten Spätlatènekeramik in Mitteleuropa. *Germania* 41, s. 259–268.
- MAZZOCCHIN, G.A. – AGNOLI, F. – COLPO, I. 2003: Investigation of roman age pigments found on pottery fragments. *Analytica Chimica Acta* 478, s. 147–161.
- MOOSLEITNER, F. 1975: Zonal bemalte Keramik spätkeltischer Art aus Salzburg. *Arch. Korrb.* 5, s. 201–203.
- PÉREZ, J. M. – ESTEVE-TÉBAR, R. 2004: Pigment identification in greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archaeometry* 46, 4, s. 607–614.
- PÍČ, J. L. 1903: Starožitnosti země České II. Čechy na úsvitě dejin. 2. Hradiště u Stradonic jako historické Marobudum. Praha.
- PIETA, K. – ZACHAR, L. 1993: Neskorolátenske oppidum v historickom jadre mesta. In: T. Štefanovičová a kol.: *Najstaršie dejiny Bratislavy*. Bratislava, s. 148–209.
- RESUTÍK, B. 2007: Východné suburbium bratislavského oppida – archeologický výskum na Hlavnom námestí 8. Zbor. SNM 101, Arch. 17, s. 97–120.
- RICCI, C. – MILIANI, C. – ROSI, F. – BRUNETI, G.B. – SGAMELLOTTI, A., 2007: Structural characterization of the glassy phase in majolica glazes by Raman spectroscopy: A comparison between Renaissance samples and replica processed at different temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, s. 1054–1059.
- RIGBY, V. – MIDDLETON, A. P. – FREESTONE, I. C. 1989: The Prunay Workshop: Technical examination of La Tène Bichrome Painted Pottery from Champagne. *World of Archaeology* 21, 1, s. 1–16.
- STÖCKLI, W. E. 1974: Bemerkungen zur räumlichen und zeitlichen Gruppierung der Funde im Oppidum Manching. *Germania* 52, s. 368–385.
- ZACHAR, L. 1981: Neskorolátenske vrstvy na Partizánskej ulici v Bratislave. Zbor. SNM 75, Hist. 21, s. 35–57.
- ZACHAR, L. 1982: Neskorolátenský objekt na námestí SNP č. 31 – 32. *Pamiatky a príroda Bratislavy* 7, s. 165–177.
- ZACHAR, L. 1987: *Keltské umenie na Slovensku*. Bratislava 1987.
- ZACHAR, L. – REXA, D. 1988: Beitrag zur Problematik der spätlatènezeitlichen Siedlungshorizonte innerhalb des Bratislavaer Oppidums. Zbor. SNM 82, Hist. 28, s. 27–72.



# ENGOBEN UND PIGMENTE DER SPÄTLATÈNEZEITLICHEN KERAMIK AUS DEM BRATISLAVAER OPPIDUM

RADOSLAV ČAMBAL – MILOŠ GREGOR

Eine selbständige Gruppe im Rahmen des keramischen Inventars aus dem Gebiet des Bratislavaer Oppidums bildet die spätlatènezeitliche Bemaltkeramik. In diesem Beitrag werden wir uns vor allem der Analyse von Bemaltkeramik aus mineralogischer Sicht widmen. Es geht konkret um die Zusammensetzung von Pigmenten, die in farbigen Engoben auf spätlatènezeitlicher Bemaltkeramik verwendet wurden. In dem Beitrag analysierten wir einige Scherben von Bemaltkeramik aus zwei Lagen des Bratislavaer Oppidums, bzw. dessen Hinterlands. Es handelt sich um Lagen im historischen Stadtkern auf dem Bratislavaer Burghügel (Čambal 2004) und in der Čajkovského-Straße Nr. 9 (Čambal – Gregor – Krampl – Nagy 2006, 123 ff.) (Abb. 1: 1, 2). In der analysierten Probe der spätlatènezeitlichen Bemaltkeramik befinden sich verschiedene Farbenschattierungen verwendet auf der Keramik im Bratislavaer Oppidum. Vor allem sind es folgende Farben: weiß, rosa, orange, rot, grau, schwarz, dunkelblau bis schwarz und die Sepien-Schattierungen verwendet bei geometrischen Mustern auf weißer, bzw. orangefarbener Unterlage.

Anhand der rekonstruierten Gefäße, deren Fragmente, Gefäßhälse und -ränder können wir im Bratislavaer Oppidum vier Hauptgruppen von bemalten Gefäßen aussondern, mit einigen Gruppen von Gefäßen, auf denen gemalte Verzierung appliziert wurde. Aus typologischer Sicht treten sie aus der gewöhnlichen Formskala der spätlatènezeitlichen Siedlungskeramik nicht hervor. Die Typen der bemalten Gefäße haben sich in ihrer Form von den unbemalten nicht unterschieden. Bemalt wurden jedoch nur gewisse Gefäßtypen, wie unten erwähnt. Für den Raum des Bratislavaer Oppidums gehen wir von der Typologie der spätlatènezeitlichen Keramik aus, die von L. Zachar ausgearbeitet und später modifiziert und ergänzt wurde (Zachar – Rexa 1988, 45–50; Pieta – Zachar 1993, 157 ff.; Čambal 2004, 23–30). Töpfe – Gruppe I: Typ I/4; Flaschen/Vasen – Gruppe II: Typ II/1, II/3, II/4; tonnenförmige Gefäße – Gruppe III: Typ III/1, III/2, III/3; Schüsseln – Gruppe V: Typ V/3, V/5; Deckel – Gruppe VIII: Typ VIII/1a (Čambal 2004).

Die spätlatènezeitliche Keramik im Mitteldonauraum ist charakteristisch durch die Bemalung in horizontalen Bändern und kommt in dem ganzen Verlauf der Stufen LTD1 und LTD2 vor. Es scheint als würde die spätlatènezeitliche Keramik im Raum des Bratislavaer Oppidums vor allem im 1. Jahrhundert v. Chr. vorkommen, d. h. am Ende der Stufe LTD1 und besonders in der Stufe LTD2. Die Frage ist, ob diese Erscheinung mit der Ankunft eines Teiles des Stammes der Boier aus dem Gebiet Böhmens ins Mitteldonaugebiet in den ersten Jahrzehnten des 1. Jahrhunderts v. Chr. nicht zusammenhängt sowie mit nachfolgendem Aufschwung der Münzprägung im Raum des Oppidums (Kolníková 1991, 21) und gewisser Belebung der keltischen Ökumene auf dem Gebiet Bratislavas und dessen Umgebung.

## **Pigmente der spätlatènezeitlichen Keramik aus dem Bratislavaer Oppidum**

Der mineralischen Zusammensetzung von Pigmenten verwendet in Engoben der latènezeitlichen Keramik wurde bisher in der Welt- sowie Heimplatur nur marginale Aufmerksamkeit geschenkt. Im Fall der latènezeitlichen Bemaltkeramik aus der Slowakei, Mähren und Böhmen wurde diese Problematik teilweise von Cumberpatch und Pawlikowski behandelt (Cumberpatch – Pawlikowski 1988). Sie widmeten sich besonders der

Charakteristik von Rotbemalung und teilweise auch Weißbemalung und deuteten auch mögliche technologische Verfahren bei Applikation von einzelnen Pigmenten an.

Zur Identifikation der mineralischen Zusammensetzung von ausgewählten Scherben aus der Akropolis des spätlatènezeitlichen Oppidums in Bratislava verwendete man die Raman-Spektroskopie, die mehrere Vorteile mit sich bringt. Gegenwärtig gehört diese Methode zu den wichtigsten nichtdestruktiven Methoden zur Identifizierung der mineralogischen Zusammensetzung von archäologischen Materialien, die vor allem verschiedene Pigmente (z. B. Pérez – Esteve-Tébar 2004), Glasuren (Ricci et al. 2007), Glas (z. B. Colomban 2003) oder auch Keramik einschließt. Doch im Fall von einigen Proben kann man die Raman-Spektren nicht gut interpretieren (z. B. die starke Fluoreszenz der Proben verursacht durch verschiedene Unreinlichkeiten von organischer oder anorganischer Herkunft verhindert die Interpretation von Spektren), deswegen ist diese Methode mit anderen analytischen Methoden zu kombinieren (z. B. röntgendiffraktometrische Pulveranalyse, Infrarotspektroskopie u. ä.), dank denen wir Informationen über die mineralogische oder chemische Zusammensetzung bekommen.

## **Ergebnisse**

### *Rotes Pigment*

Mineralogische Zusammensetzung von roten Pigmenten (Tab. I: 2–5, II: 1) besteht ausschließlich aus Hämatit (Abb. 2), der mit Hilfe von der Raman-Spektroskopie identifiziert wurde, u. z. auf Grund der Anwesenheit von charakteristischen Vibrationsbändern mit den Werten von 293, 409, 508, 614 und 1329  $\text{cm}^{-1}$ . Das erhaltene Spektrum verglich man nachfolgend mit demjenigen von Hämatit aus der Datenbasis RRUFF (Abb. 5). Vereinzelt identifizierte man auch Kohlenstoff mit niedriger Aufbaustufe mit charakteristischen Werten der Vibrationsbänder 1580 und 1352  $\text{cm}^{-1}$ , der z. B. Russ entsprechen könnte.

### *Braunrotes Pigment*

Ähnlich wie in dem vorigen roten Pigment identifizierte man in braunrotem Pigment (Tab. I: 7) Hämatit mit den Werten von Vibrationsbändern 298, 411, 460, 613  $\text{cm}^{-1}$ . In kleinerem Maße wurde auch Magnetit identifiziert, mit den Werten von Vibrationsbändern 289, 396, 534 und 669  $\text{cm}^{-1}$ . Charakteristisch für das braunrote Pigment ist auch die Anwesenheit von Manganoxiden – Pyrolusit, bestätigt durch die Anwesenheit von Vibrationsbändern mit den Werten von 587 und 1218  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 3). Das erhaltene Spektrum verglich man mit den Spektren von einzelnen Mineralen aus der Datenbasis RRUFF für Hämatit (Abb. 5), Magnetit (Abb. 6) und Pyrolusit (Abb. 7).

### *Schwarzes Pigment*

Im Rahmen des schwarzen Pigments (Tab. I: 6–8) identifizierte man nur Kohlenstoff mit niedriger Aufbaustufe mit den Werten von Vibrationsbändern 1350 und 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 4), der z. B. Russ entsprechen würde. Andere Minerale charakteristisch für die schwarzen Pigmente, wie z. B. Magnetit, wurden in dem Raman-Spektrum nicht identifiziert.

### *Weißes Pigment*

Das Raman-Spektrum von dem weißen Pigment (Tab. I: 2–6, 9) weist keine charakteristischen Vibrationsbänder auf, die irgendeinem Mineral entsprechen könnten. Die Probe ist ebenfalls in beträchtlichem Maße durch Fluoreszenz beeinflusst, die eine genaue Auswer-

tung des Spektrums unmöglich macht. Auf Grund dieser Angaben würde das weiße Pigment aus Kalziumoxid (CaO) bestehen, der zu den Raman-inaktiven Stoffen gehört, d. h. man kann die angeführte Verbindung mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nicht identifizieren. Eventuelle Vibrationsbänder von Mineralen charakteristisch für die weißen Pigmente, wie Kaolinit, Kalzit, Apatit (Knochenmehl) oder Bauxite, verschallen auf hohem Untergrund hervorgerufen durch die starke Fluoreszenz der Probe. Deswegen erfordert die Charakterisierung dieses Pigments weitere analytische Verarbeitung.

#### *Rosiges Pigment*

Die Zusammensetzung des rosigen Pigments (Tab. I: 1) konnte man bisher mit der Raman-Spektroskopie nicht identifizieren, u. z. angesichts einer starken Fluoreszenz der Probe, die eine genaue Auswertung des erhaltenen Spektrums unmöglich machte. In diesem Fall sind die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie mit Hilfe von weiteren analytischen Methoden zu ergänzen, wie die röntgendiffraktometrische Pulveranalyse oder Infrarotspektroskopie. Diese beiden Methoden sind zwar destruktiv, doch sie erfordern nur eine kleine Probenmenge.

### **Schlussfolgerungen**

Pigmente der latènezeitlichen Bemaltkeramik wurden mit Hilfe von der Raman-Spektroskopie charakterisiert, die zu nichtdestruktiven analytischen Methoden gehört. Mit deren Hilfe kann man die mineralogische Zusammensetzung der ausgewählten Probe ohne jede Vorbereitung und Beschädigung der Probe feststellen, was im Fall der archäologischen Materialien einen unbestreitbaren Vorteil darstellt. In roten Pigmenten der latènezeitlichen Keramik identifizierte man vor allem Hämatit. Die sattrote Farbe wurde in der Oxidationsatmosphäre des Brandes erreicht. Die braunroten Pigmente bestehen aus Hämatit, Magnetit und Pyrolusit. Die Anwesenheit von Magnetit in braunroten Pigmenten ist das Ergebnis einer mehr reduktiven Atmosphäre, der die Gefäße bewusst ausgestellt waren, da die braunrote Verzierung meistens in Kombination mit Schwarz erscheint. In schwarzen Pigmenten identifizierte man außer Kohlenstoff mit niedriger Aufbaustufe keine weiteren Minerale. Ähnlich wie im Fall der braunroten Keramik wurden die Gefäße mit schwarzem Pigment in Reduktionsatmosphäre gebrannt, denn bei einer Temperatur höher als 600°C käme es in Oxidationsatmosphäre zur Entkohlung. Die Zusammensetzung von weißem und rosigem Pigment konnte man mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wegen der starken Fluoreszenz der Proben nicht feststellen. Die vermutete Zusammensetzung von weißem Pigment besteht entweder aus Kalziumoxid oder Kaolin. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie sollte man auch mit anderen analytischen Methoden ergänzen, was zum Objekt von weiteren Studien der latènezeitlichen Bemaltkeramik wird.

---

*Mgr. Radoslav Čambal, Slovenské národné múzeum-Archeologické múzeum, Žižkova 12,  
P.O. BOX 13, 810 06 Bratislava 16, Slovenská republika  
radocambal@centrum.sk*

*Mgr. Miloš Gregor, Geologický ústav. Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina,  
842 15 Bratislava, Slovenská republika  
geolgregor@yahoo.com*