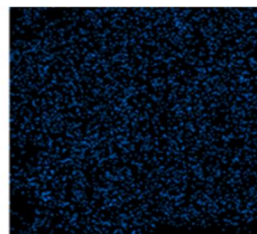
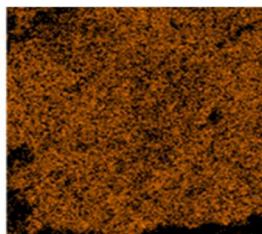
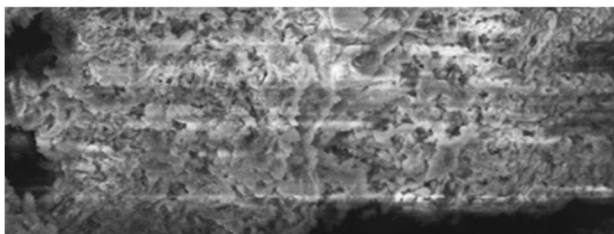


## **Metodika předlaboratorní selekce vzorků pro analýzy z velkých souborů**



Tato metodika vznikla v rámci projektu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI II, Ministerstvo kultury ČR) č. DG20P02OVV007 s názvem „Pokročilé archeometrické metody získávání kvalitních dat k velkým souborům artefaktů“

Petr Hrubý, Vilém Bartůnek, Jarmila Bíšková, Adam Gašpar, Markéta Havlíková, David Hons, Jaroslav Kapusta, Matěj Kmošek, Karel Malý, Jan Zavřel

**Oponentní posudek k metodice zpracovali:**

Ing. Ivana Kopecká, Národní technické muzeum

Mgr. Ivan Berger, Národní zemědělské muzeum

Ministerstvo kultury, Maltézské náměstí 1, Praha 1, odbor výzkumu a vývoje vydalo  
pod č. j. MK 80520/2021 OVV; Sp. Zn. MK-S 13932/2019 OVV Osvědčení č.233

## Obsah

<b>1. Cíl metodiky včetně definice cílové skupiny uživatelů .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Základní principy předlaboratorní selekce .....</b>	<b>6</b>
<b>2. 1. Nenáhodný výběr .....</b>	<b>6</b>
<b>2. 2. Výběr z prioritizovaných podmnožin souboru .....</b>	<b>7</b>
<b>2. 3. Náhodný výběr.....</b>	<b>9</b>
<b>2. 4. Počet vzorků .....</b>	<b>9</b>
<b>2. 5. Příklad možného řešení podle základní metodiky: struska .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Materiálové skupiny .....</b>	<b>12</b>
<b>3. 1. Strusky.....</b>	<b>12</b>
3. 1. 1. Popis .....	12
3. 1. 2. Specifika materiálu .....	13
3. 1. 3. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti .....	13
3. 1. 4. Strusky po hutnění polymetalických rud .....	16
3. 1. 5. Železářské strusky .....	18
<b>3. 2. Železné artefakty.....</b>	<b>21</b>
3. 2. 1. Specifika materiálu .....	21
3. 2. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti .....	22
<b>3. 3. Slitiny mědi .....</b>	<b>23</b>
3. 3. 1. Popis .....	23
3. 3. 2. Specifika materiálu .....	23
3. 3. 3. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti .....	24
<b>3. 4. Mazanice .....</b>	<b>26</b>
3. 4. 1. Popis, hlavní charakteristiky, kategorie, typy materiálu .....	26
3. 4. 3. Specifika materiálu .....	27
3. 4. 4. Vzorkování .....	27
<b>3. 5. Keramika .....</b>	<b>29</b>
3. 5. 1. Popis, hlavní charakteristiky, kategorie, typy materiálu .....	29
3. 5. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti .....	29
<b>3. 6. Sklo a sklohutní odpad.....</b>	<b>30</b>
3. 6. 1. Popis a specifika materiálu .....	30
3. 6. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti .....	30
<b>4. Metody analýz .....</b>	<b>31</b>
<b>4. 1. Metalografie .....</b>	<b>31</b>
<b>4. 2. Rentgenová fluorescence.....</b>	<b>32</b>
<b>4. 3. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....</b>	<b>33</b>

4. 4. Rentgenová difrakční analýza.....	36
4. 5. Ramanova a infračervená spektroskopie .....	37
4. 6. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP) .....	39
4. 7. ICP-MS.....	39
5. Závěr .....	41
6. Seznam použité literatury.....	42
7. Technické zkratky.....	45

## 1. Cíl metodiky včetně definice cílové skupiny uživatelů

Účelem metodiky je předložit postupy a přístupy předlaboratorní selekce vzorků umožňující finančně, časově i instrumentálně schůdné provedení analytického zhodnocení a prozkoumání velkých souborů nálezů pocházejících z archeologických výzkumů či uložených v muzejních sbírkách. Velkými soubory jsou myšleny početně (v některých případech zároveň i objemově) rozsáhlé kolekce čítající stovky a tisíce nálezů, kterým není pro jejich početnost a mnohdy zároveň i (mylně) předpokládaný nízký informační přínos věnována dostatečná pozornost. Cílem předlaboratorní selekce založené na logických kritériích i postupech náhodného výběru je umožnit zhodnocení potenciálu velkých souborů s minimalizováním vložené finanční, časové a/nebo instrumentální investice při zachování reprezentativnosti a výpovědní hodnoty získaných dat.

V některých případech jsou předmětem sbírkově méně citlivé artefakty, pocházející z historické metalurgické či stavební činnosti (např. strusky, mazanice), bez jejichž analytického zkoumání je jejich výpovědní hodnota pro archeologické poznání nízká až nulová. Těmto materiálovým skupinám se často už od fáze exkavace (mnohdy z neznalosti věci) nevěnuje odpovídající pozornost, nejsou vnímány jako plnohodnotný informační pramen, a tak jsou odebírány nekompletně, a bez dalšího plánu odborného zpracování jsou deponovány ve sbírkách. I v případě sbírkově a artefaktuálně citlivějších a cennějších materiálů (např. keramika, drobná kovová industrie, sklo), představuje předlaboratorní selekce prostředek pro výběr vhodných vzorků z často taktéž početných celků k analýzám, jejichž destruktivní dopad má být co nejnižší.

Cílovou skupinou uživatelů předložené metodiky jsou především pracovníci archeologických institucí provádějících terénní archeologické výzkumy a vědecký výzkum založený na studiu archeologického materiálu. Dalšími uživateli jsou pracovníci sbírkotvorných institucí v podobě muzeí i univerzit pracující s archeologickými nálezy ve výuce, vědě a výzkumu. Potenciálními uživateli jsou pracovníci od laborantů zpracovávajících primární materiál až po vědecké pracovníky spolupracujících s příslušnými analytiky a zpracovávající a interpretující získaná data (na něž má selekce značný vliv).

## 2. Základní principy předlaboratorní selekce

Předložená metodika předlaboratorní selekce vzorků pracuje se třemi základními přístupy výběrů:

1. nenáhodný výběr,
2. výběr z prioritizovaných podmnožin souboru,
3. a náhodný výběr.

Metodika se zaměřuje v první řadě na popis principu a použití selekce z prioritizovaných podmnožin. Tento přístup poskytuje u archeologického materiálu největší potenciál z hlediska výpovědní hodnoty získaných dat při udržení jejich vysoké reprezentativnosti a zároveň minimálního počtu analyzovaných vzorků. Všechny tři uvedené přístupy je možné a mnohdy dokonce žádoucí do určité míry vzájemně kombinovat.

Pokud se v dosavadní praxi u velkých souborů na analytické zpracování rovnou nerezignovalo, je zřejmé, že selekce se přirozeně prováděla. Nejpravděpodobněji však byla „intuitivní“, šlo o „nahodilý“ výběr. Výsledná selekce tak neposkytovala reprezentativní data a vždy byla primárně odvislá od míry heterogenity dat/nálezů a zkušenosti pracovníka s daným materiálem jak z archeologického, tak archeometrického hlediska.

Pro zcela reprezentativní analýzu určitého materiálového souboru by bylo nutné provést totální vzorkování (každý jedinec souboru je podroben analýze) kompletním spektrem analýz. Tuto možnost je možné aplikovat pouze výjimečně, a to na početně limitované soubory vysoké kulturní hodnoty. Kompletní analýza nepřichází v úvahu zvláště v případě velkých a početných souborů artefaktů s předpokládanou nevysokou kulturní hodnotou, a především v tomto případě je třeba přistoupit k odpovídající a systematické selekci vzorků. Selekcí vzorků ze své podstaty slouží k charakterizování základních rysů souboru, a nikoliv ke zkoumání odchylek jednotlivých jeho elementů. S tímto vědomím by mělo být přistupováno k celému procesu selekce, a zvláště k vyhodnocení výsledků analýz vzorků. V případě nejpočetnějších souborů je možné kombinovat všechny tři uvedené přístupy metodiky, avšak zvláště v případě nenáhodného výběru by měl být poměrný počet vzorků vybraných touto metodou minimalizován.

V případě archeologického materiálu není možné předem pevně určit homogenitu, resp. heterogenitu zkoumaných souborů, a při selekci je tak třeba alespoň částečně užít prvky náhodného výběru. V tomto ohledu navíc vždy záleží na charakteru výchozích souborů i na použité analytické metodě a způsobu její aplikace. Například u artefaktů ze slitin mědi (bronzy, mosaz) je blízká shoda mezi barvou a prvkovým složením projevující se charakteristickým zeleným zbarvením korozních produktů i při nízkém obsahu přítomného prvku. Bezpečná identifikace přítomnosti mědi i v souvislosti s dalšími materiály je tak velmi jednoduchá, avšak další prvky již takto jednoduchou identifikaci zpravidla neumožňují.

### 2. 1. Nenáhodný výběr

Nenáhodný výběr je dlouhodobě nejčastějším postupem selekce vzorků a zároveň tím nejintuitivnějším a často nejvíce zavádějícím. Založen je na výběru vzorků s přiřazenou maximální prioritou dle zkušeností a mnohdy i pocitů a předpokladů pracovníka často na základě určité zajímavosti, odlišnosti či unikátnosti vybíraného předmětu. Tímto postupem je získán zpravidla vysoce nereprezentativní soubor vzorků zaměřující se na zvláštnosti, a nikoliv pravidelnosti v souboru.

V důsledku tohoto přístupu dochází k nadhodnocování významu **outlierů** a deviací, a tak k získání zavádějících dat a nejméně reprezentativního vyjádření rozsáhlejšího souboru.

Nenáhodný výběr může být užitečný v případě malých souborů, kdy se výběr blíží kompletnímu vzorkování. Další opodstatněné užití nenáhodného výběru je v případě jednotlivých unikátních předmětů, u nichž je analytické prozkoumání zásadní z hlediska širší kulturně-historické hodnoty předmětu, případně jiných vztažných atributů (materiál, výzdoba, nálezové okolnosti atd.). Ani jeden z těchto případů se však přímo netýká velkých souborů běžně opomíjeného materiálů, na který se zaměřuje předložená metodika. Nenáhodný výběr je možné užít poměrně úspěšně i u početných souborů, avšak za předpokladu vysoké míry zkušenosti pracovníka provádějícího selekci, obeznámeného úzce se specifiky zkoumaného materiálu. V tomto případě ale už jde zpravidla o jeden z případů výběru z prioritizovaných podmnožin souboru uvedeného níže. Obecně je však nenáhodný výběr nejméně doporučitelným přístupem selekce vzorků a počty takto vybraných vzorků by měly být drženy na minimu a jistě by na tomto přístupu neměla být založena selekce kompletně.

## 2. 2. Výběr z prioritizovaných podmnožin souboru

Výběr z prioritizovaných podmnožin souboru kombinuje prvky náhodného i nenáhodného výběru, a to v jedné nebo i několika rovinách. Princip je založen na vymezení specifických podmnožin souboru na základě určitých atributů (např. barva, tvar, výzdoba, prvkové složení atd.). Právě vhodné zvolení rozlišujících atributů, a tedy kvalita vymezení podmnožin jsou klíčové pro výslednou reprezentativnost a výpovědní hodnotu získaných dat. Z podmnožin jsou náhodným výběrem vybrány vzorky na základě vhodné prioritizace. Prioritizace může být pro všechny vymezené podmnožiny totožná, případně může být odvislá od počtu jednotek v příslušné podmnožině (početnější podmnožina bude mít vyšší prioritu než méně početná) nebo na určitý specifický jev v souboru, který je pro výzkum relevantní (umožňuje se detailněji zaměřit na specifickou problematiku, avšak na úkor reprezentativnosti výsledných dat). Na definované podmnožiny je dle prioritizace následně aplikován náhodný, případně i nenáhodný výběr.

Tento přístup je vhodný primárně pro soubory rozdělitelné pomocí základních metod průzkumu na určité množství podmnožin (pro vyhodnocení ideálně  $2 < n \leq 5$ ) bez přítomnosti jejich vzájemných průniků ( $A \cap B = \emptyset$ ). Pomocí omezeného množství vzorků z vhodně definovaných podmnožin je tak možné reprezentativně prozkoumat celý soubor. Metody pro vymezení podmnožin mohou být různé, avšak musejí vhodně korelovat se specifiky zkoumaného materiálu. Užití metody mohou být od nejjednodušších v podobě základní metrologie (hustota, barva, rozměry, magnetismus atd.), přes kombinovanější postupy (např. typologie, chronologie), až po zapojení instrumentální techniky (mikroskopie, **pXRF** atd.). Výběr z prioritizovaných podmnožin souboru je zpravidla náročnější na rozdělení souboru z hlediska času, případně přístrojového vybavení, avšak dokáže kvalitněji postihnout soubory archeologických nálezů než náhodný i nenáhodný výběr. U tohoto přístupu je zvláště u velmi heterogenních souborů jistě nebezpečí vymezení početné množiny definované jako „různé“. V případě přílišné početnosti nezařaditelných jednotek (> 35 % souboru) je vhodnější užít pro postižení souboru náhodný výběr.

Různé metody vymezení podmnožin mohou být pro lepší podchycení souboru ideálně aplikovány souběžně, případně užity prostřednictvím víceúrovňového pyramidového principu (např. všechny jednotky souboru jsou rozděleny do podmnožin na základě barevnosti, z nich je náhodně vybráno shodnou prioritizací např. 50 % vzorků, které jsou podrobeny prvkové analýze **pXRF** spektrometrem a na základě výsledků je vymezena druhá úroveň podmnožin, která slouží k finální náhodné selekci vzorků pokročilými analýzami. Aplikované metody i jejich víceúrovňovost je možné individuálně volit dle dostupných prostředků (časových, finančních i instrumentálních). V případě víceúrovňového i souběžného aplikování různých metod je možné kvalitu jejich výpovědi vzájemně testovat, korelovat a

verifikovat z hlediska homogenity a reprezentativnosti vymezených množin. Čím kvalitněji jsou podmnožiny vymezeny (kvalita roste s mírou poznání souboru), tím vyšší je výsledná výpovědní hodnota a tím menší je počet vzorků potřebných k pokročilým analýzám.



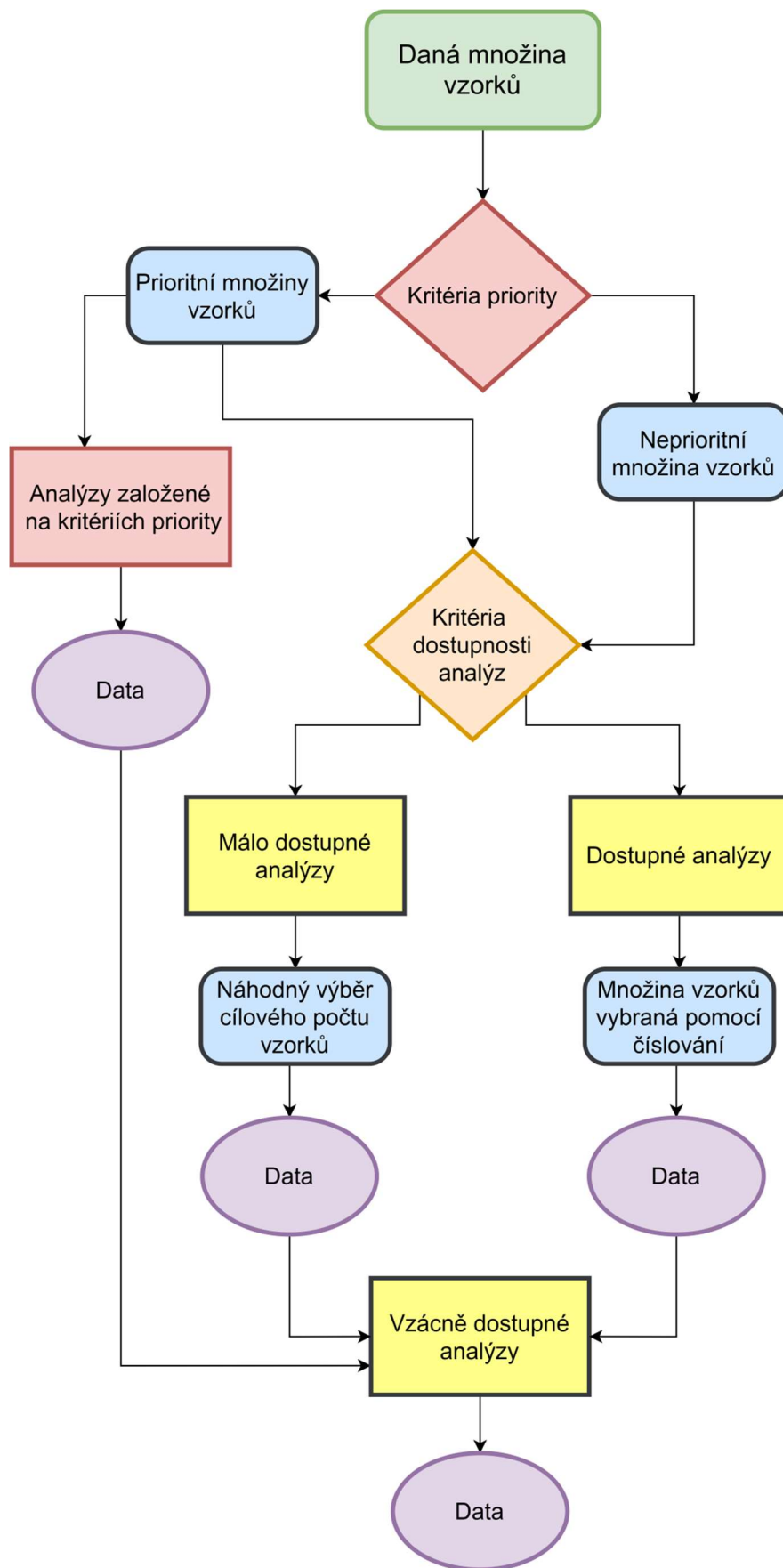
### 2. 3. Náhodný výběr

Náhodný výběr je založen na selekci bez zohlednění případné vnitřní struktury souboru. Vhodný je zvláště pro soubory vykazující vysokou homogenitu ( $n$  množin  $\leq 2$ ) nebo naopak výraznou heterogenitu ( $n$  množin  $> 5$ ), kdy není možné vymezit patřičný počet množin. Užitečný je také v případě, kdy soubor není možné z kapacitních či technických důvodů detailněji prozkoumat a k dispozici je například čistě výčet inventárních čísel, či pouze celkový počet položek souboru. Nevýhodou náhodného výběru je, že v případě velmi početných a/nebo silně heterogenních souborů nemusí poskytnout při malém množství vzorků ( $< 5\%$ ) reprezentativní postihu souboru a výpovědní hodnota získaných dat tak může být znatelně snížena. Princip náhodného výběru může být založen na řadě principů a postupů od sobě podobného výběru, přes randomizovaný výběr až po grafickou selekci vzorků.

### 2. 4. Počet vzorků

Počet vybíraných vzorků u jednotlivých přístupů je závislý na charakteru souboru. Jeho hodnotu je možné stanovit pomocí statistických metod, ale častěji jsou v tomto ohledu zásadním limitujícím faktorem a kritériem dostupnosti pro volbu počtu vzorků prostředky dostupné k provedení analýz vzorků, které spolu s finanční náročností příslušných analýz definují počet selektovatelných vzorků. Obdobným způsobem však mohou být kritérii dostupnosti také aktuální kapacity analytických pracovišť, případně časová náročnost jejich provedení. V případě kombinace přístupů je celkový počet vzorků součtem počtu nenáhodně vybraných vzorků, vzorků z prioritizovaných podmnožin a náhodně vybraných vzorků z celého souboru.

Z hlediska dostupnosti analýz je možné, a dokonce prospěšné postupovat při analýze vzorků hierarchicky. Vybrané prioritní podmnožiny souboru jsou podrobeny analýzám založených na kritériích priority. Neprioritní podmnožina vzorků je dle kritérií dostupnosti analýz (viz výše) podrobena méně či více dostupným analýzám. Po průběžném vyhodnocení dat veškerých podmnožin vzorků mohou být vzorky s nejvyšším výpovědním potenciálem podrobeny ještě vzácně dostupným analýzám (diagram 1).



Obr. 1. Diagram postupu předlaboratorního výběru.

## 2. 5. Příklad možného řešení podle základní metodiky: struska

Při terénním archeologickém výzkumu reliktních metalurgických zařízení z mladší až pozdní doby hradištní bylo odebráno 600 kusů strusek, které jsou ukazatelem metalurgické povahy zkoumané situace. Klíčovou výzkumnou otázkou je, zda jde o strusky z hutnictví železa či jeho kovářského zpracování, popřípadě o hutnictví neželezných rud a pokud ano, tak jaké kovy byly výstupním produktem (měď, stříbro, cín, olovo). Uvedený příklad demonstruje různé možnosti kombinování prioritizovaných podmnožin a náhodného výběru a hierarchické užití různých analytických metod.

Jednotlivé nálezy strusek byly pojmenovány podle standardů archeologického pracoviště a následně pracovním očíslovány od 1 do 600 v náhodném pořadí. Jako kritérium **priority** byly zvoleny vzorky, lišící se za A) porozitou a B) lesklým skelným povrchem (jde pouze o příklad zvolených atributů, v praxi by mohly být zvoleny atributy jiné). Takto bylo vybráno celkem do jedné desetiny strusek (60) a vytvořena podmnožina **prioritních předmětů** (sklovité a porézní vzorky). Velikost podmnožin je arbitrární pouze vzhledem k danému souboru a jde o všechny vzorky s uvedenými vlastnostmi, přičemž tyto vlastnosti musí být atributem menšího množství vzorků z celku. Ve všech porézních struskách bylo specifickou analýzou (**BET**, metoda Brunauer–Emmett–Teller), změřen specifický povrch a z toho určena porozita strusek a všechny vzorky ze skupiny sklovitých vzorků byly rozříznuty, vyleštěny a zkoumány pod metalografickým mikroskopem pro přítomnost různých ve skelné fázi uzamčených fází, krystalů a dalších objektů. Pro srovnání byly tyto analýzy provedeny i pro několik vzorků z neprioritní množiny. Pokud byly výsledky těchto analýz u těchto neprioritních vzorků srovnatelné, lze je použít jako standardy ve srovnání s prioritními vzorky.

Následně byla provedena analýza dostupnosti uvažovaných metod analýzy vzorků podle dostupnosti. Bylo zjištěno, že dostupnou metodou je stanovení obsahu prvků metodou **XRF** (pomocí stolního **XRF**). Pro tuto metodu bylo k dispozici celkem cca 200 měření, a proto bylo rozhodnuto, že budou náhodným výběrem měřeny z celého souboru strusky s čísly dělitelnými 3 a všechny s čísly dělitelnými dvěma z prioritní podmnožiny.

Jako málo dostupná analytická metoda byla vyhodnocena prášková rentgenová difrakce (**XRD**) s možností určit 80 vzorků. Metodou náhodného výběru (losováním čísel) bylo vybráno pro tuto analýzu 60 vzorků z celého souboru a 20 vzorků z prioritní podmnožiny (opět byly vybrány vzorky dělitelné 3). Podobně mohly být vzorky vybrány například pomocí prvočísel sudého pořadí, kdy by bylo použito každé druhé prvočíslo vyskytující se v intervalu 1–600, což by vedlo k podobně velkému souboru výběrů z celkové množiny vzorků. Je nutné si uvědomit, že zvolené analýzy jsou pouze příklad a nelze obecně rozhodnout, jaké analýzy budou provedeny a v jakém případě, protože způsoby analýzy nálezů se mění s vývojem metod a také proto, že ne všechny metody jsou vždy pro analýzu dostupné, a to jak fyzicky, tak finančně. Proto je třeba provést analýzu dostupnosti metod vždy pro každý případ.

Po vyhodnocení výsledků bylo zjištěno, že data, výrazně odlišná od zbytku množiny vzorků, poskytly čtyři vzorky z prioritní množiny a dva vzorky z neprioritní množiny, když bylo zjištěno desetkrát větší množství mědi než v ostatních vzorcích, vztaženo na průměr s odchylkou 100%. Další vzorek, sloužící jako reference, byl z ostatních vybrán náhodným výběrem pomocí losování čísel. Tyto čtyři vzorky byly analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie, která je v tomto případě vzácnou metodou pro svou časovou náročnost a vytíženost přístrojového vybavení, ale může ukázat mikrostrukturu vzorků a pomocí metody **EDS** (mapping) ukázat lokální oblasti výskytu prvků ve vzorku.

### 3. Materiálové skupiny

V následujících kapitolách se metodika zaměřuje na materiálové skupiny, které se z hlediska praktického provádění smysluplných archeometrických analýz jeví jako nejvíce problémové. To zejména proto, že se jedná o materiál relativně běžný a zároveň zpravidla hromadný. Mezi příčiny patří i to, že tento materiál je obvykle vnímán jako artefakturně a umělecko-historicky méně hodnotný, následkem čehož je mu věnována menší pozornost v úrovni sbírkové péče a dalšího vědeckého zpracování. Předložená metodika v tomto mimo jiné reaguje na nejaktuálnější výzkum v ČR v oblasti vývoje pokročilých analytických metod. Jmenovat lze např. projekty **Moderní chemická analýza zbytků organických materiálů v archeologickém kontextu** (GA ČR, č. 17–17346S), nebo **Pokročilé fyzikálně-chemické metody ve výzkumu a ochraně kulturního a uměleckého dědictví** (CZ.02.1.01/0.0/0.0/17 048/0007378; Bednář – Kučera 2021). Předložená metodika se v tomto smyslu zaměřuje na mezery v rozvoji pokročilých archeometrických analýz specifických skupin archeologického materiálu. Tyto mezery totiž i přes viditelný pokrok přetrvávají a představují závažný handicap moderních českých standardů výzkumu nemalé části našeho archeologického kulturního dědictví.

U každé materiálové kategorie jsou uvedeny hlavní charakteristiky, kategorie a typy daného materiálu. Následně jsou rozebrány hlavní nedostatky v dosavadním studiu a analytice. Nechybí přirozeně pojednání o tom, co interpretačně důležitého lze u dané materiálové skupiny standardními analýzami zjistit a co to pro historické poznání může přinést nového.

#### 3. 1. Strusky

##### 3. 1. 1. Popis

Struska je materiál vznikající jako vedlejší produkt termických procesů přírodního (např. vulkanická činnost) nebo antropogenního původu (např. metalurgie). Pro archeologii je zásadní zvláště metalurgická struska vznikající při výrobě i zpracování kovů. Antropogenní struska může vznikat v určitých případech také obecně při pyrotechnologických činnostech (ohniště, keramická pec, vápenná pec, prubířství atd.) nebo nehodách (požár) přetavením nekovového materiálu (např. v podobě vyzdívky pece či jiné hliněné konstrukce) nebo spalováním odpadu či dřevní hmoty (Bachmann 1982). Výzkum strusek se v archeologii koncentruje zvláště v souvislosti s metalurgickými aktivitami, u nichž má vypovídací hodnotu jak z hlediska charakteru vyráběného či zpracovávaného materiálu (typ kovu: Fe, Cu, Ag Pb atd. nebo rudy), tak o samotných proběhlých pyrometalurgických procesech (redukční či oxidační prostředí, užití dřevěného nebo kamenného uhlí, teplota zpracování, technologie apod.).

Obecně jsou strusky obvykle (ale nikoli výhradně) tmavé barvy a skelného vzhledu. Jejich fázové složení je velmi proměnlivé, závislé na fyzikálně-chemických podmínkách při tavně, tuhnutí i postdepozicičních procesech, které na strusky působí až po jejich vzniku. Jejich podstatnou součástí je často sklo, u strusek po tavně železa a barevných kovů minerály olivínové skupiny (zejm. fayalit) a wüstit; časté jsou různé druhy pyroxenů, spinelidy (včetně magnetitu), leucit, cordierit, živce, křemen, wollastonit, korund, baryt, ryzí železo. Pro strusky po tavně barevných kovů a stříbra jsou typické ryzí barevné kovy (Pb, Cu Ag aj.), sulfidy Cu, Pb, Fe aj. a sulfoarsenitany, sulfoantimonitany barevných kovů atd.

Při výzkumech nacházíme strusky jak v množství značném (typická vsázka do pece představuje desítky až první stovky kg materiálu, z něhož většina vytvoří právě strusku), tak i jako jednotlivé kusy (v tomto případě jde obvykle o sekundární uložení). Typickým prostředím výskytu kovářských strusek je intravilán měst, běžně se ale objevují i těžebních areálech, hradech apod. Strusky po hutnění stříbra,

barevných kovů a železa nejčastěji nacházíme v blízkosti nebo přímo ve vodních tocích – voda byla důležitým zdrojem energie pro pohon strojů i médium technologických úprav rud ve středověku.

### 3. 1. 2. Specifika materiálu

V nálezových kontextech se strusky (hutnické, zkujňovací, kovářské) mnohdy vyskytují ve velmi početných a zároveň objemných souborech. To v kombinaci s jejich vzhledem odsuzuje tento materiál do opomíjených skupin materiálu. Právě z toho důvodu má předlaboratorní selekce strusek velký význam, a to především pro aplikaci výběru z prioritizovaných množin. Navíc strusky jsou často specifické svým charakterem a jsou tak poměrně lehce kategorizovatelné (viz níže). Při terénních výzkumech nejsou strusky často kompletně odebírány a do muzejních sbírek se dostávají v omezeném množství po těžko definovatelné selekci, případně nejsou archivovány vůbec. Zpětný průzkum depozitárních strusek tak může být z tohoto důvodu problematický. Nejen že některé strusky mohou absentovat, ale ztrácí se i informace o původním množství strusek na lokalitě, která má výpovědní hodnotu z hlediska zkoumání intenzity produkce.

Zároveň je třeba při terénním výzkumu vždy brát v úvahu skutečnost, že strusky se velmi často sekundárně používaly jako stavební materiál, pro štětování cest, jsou známy i případy mletí strusek pro omítky apod. Strusky tak mohly z místa svého vzniku „putovat“ i na velkou vzdálenost.

Zásadním metodickým problémem při výzkumu strusek je jejich vysoká nehomogenita (a to jak v rámci celého souboru, tak často i v rámci jednoho makrovzorku). Tato nehomogenita je přirozeným výsledkem proměnlivosti vstupních parametrů pyrotechnologických procesů (zejm. tavby): měnilo se (kvalitativně i kvantitativně) složení vsázky, paliva, složení vnitřku pece, mohla se měnit obsluha pece. Také v rámci jedné tavby vznikají strusky velmi odlišného fázového a chemického složení – teplotní i chemický gradient v peci (i např. při odpichu strusky) je extrémně velký.

### 3. 1. 3. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti

Základní metody průzkumu umožňují poměrně jednoduché a rychlé rozdělení na základě povrchového vizuálního průzkumu (barevnost, tvar, morfologie, sklovitost) a základní metrologie (hustota, magnetismus). Zásadní jsou taktéž informace z čerstvých lomových ploch (barva, ostrost lomových hran, poréznost). Vzhledem k vysoké nehomogenitě a často poréznosti vnitřního objemu strusek je pro instrumentální metody nutné odebrat a jemně namlít vzorek vnitřního objemu strusek. Až tento homogenizovaný vzorek je vhodné podrobit pokročilejším analýzám. V případě **pXRF** je zvláště pro primární rozčlenění souboru možné analyzovat čerstvě vytvořené lomové plochy. Na strusky je možné aplikovat řadu pokročilejších analytických metod. Analýzami prvkového složení (**pXRF**, **ED-XRF**, **SEM/EDS**) je možné určit přibližný původ strusek a typ kovu, z jehož zpracování pocházejí. Analýza fázového složení (**XRD**) identifikuje přítomné krystalické fáze a přesněji určí charakter procesů, za jakých struska vznikla a jaké byly vstupní materiály. Obdobné informace poskytují metalografické výbrusy strusek.

Primární výběr vzorků je založen na makroskopickém posouzení textur a struktur strusek:

**Barva:** je třeba rozlišovat barvu na povrchu strusek (často ovlivněnou pozdějšími oxidačními procesy) a na čerstvém lomu. Většina strusek z metalurgických pochodů je tmavých barev. Oxidačními procesy do různých odstínů hnědé jsou na povrchu zbarveny zejména strusky železářské (hutnické i kovářské); výjimkou to však není ani u strusek jiných typů. Podobně zelené oxidační povlaky sloučenin mědi jsou typické pro pyrotechnologické zpracování Cu a jejich slitin; objevuje se však i u strusek po zpracování

polymetalických rud. Světlejší barvy mají strusky, které nepochází z metalurgických procesů (vápenictví, sklářství apod.) nebo strusky, jejichž složení bylo podstatně ovlivněno reakcí taveniny se stěnami pece. Typicky světlé modré a zelené strusky sklovitého vzhledu pochází z tavby železa ve vysokých pecích; vzácně se modré a zelené barvy objevují i v ostatních typech strusek, které vznikly v redukčním prostředí. Světle zelené až křídově bílé sklovité strusky jsou typické pro vápenictví.

**Lesk:** opět je třeba rozlišovat lesk na povrchu strusek a na lomových plochách. Silně sklovité strusky mívají vysoký až skelný lesk (po tavbě železa ve vysokých pecích, strusky po tavbě polymetalických rud, vápenické strusky aj.). Strusky kovářské mívají lesk nižší (mastný), příp. jsou i bez lesku.

**Tvar:** rozlišujeme zlomky a celotvary; u celotvarů má smysl posuzovat jejich velikost a hmotnost. Pro metalurgické procesy jsou charakteristické plankonvexní (miskovité) celotvary (které mohou vznikat při kovářských procesech i jako „výlitek“ vnitřku všech redukčních pecí). Významným texturním prvkem jsou znaky tečení (nejčastěji po odpichu strusky) – typické jsou pro strusky po tavbě železa a polymetalických rud.

**Porozita:** nižší porozitu mají obvykle strusky po tavbě polymetalických rud a redukční železářské strusky; vysoce porézní bývají strusky kovářské. Výjimku představují často strusky, které reagovaly např. se stěnou pece – bývají vysoce porézní.

**Otisky uhlíků příp. obsah uhlíků:** větší množství uhlíků obsahují strusky kovářské a strusky, které zůstávaly u dna pece (v nístěji).

**Otisky nástrojů:** zvlášť na kovářských struskách bývají někdy otisky po nástroji, kterým byla struska odstraněna z výhně.

**Nehomogenity:** na lomu strusek lze běžně pozorovat zjevně nehomogenní (barevně odlišitelné) složky. Může se jednat (nejčastěji) o neprotavené zbytky vsázky nebo stěny pece – tyto vzorky mohou být vzhledem ke svému fázovému složení zajímavé např. pro diskusi o otázkách teplot vzniku strusek. V metalurgických struskách nacházíme poměrně často inkluze kovů, jejich slitin, sulfidů, arzenidů apod.; ve struskách železářských i větší agregáty železa.

Makroskopický výběr vzorků pro další výzkum lze doplnit jednoduchými a rychlými instrumentálními metodami:

**Měření magnetické susceptibility:** provádí se ručním kapametrem; jedno měření trvá řádově několik sekund a negeneruje žádné přímé provozní náklady. Vysokou magnetickou susceptibilitu mají strusky kovářské, typický je pro ně velký rozptyl naměřených hodnot (od jednotek po horní desítky jednotek SI). Novověké železářské hutnické strusky (vysokopecní) mají susceptibilitu obvykle nízkou (jednotky SI), s výjimkami vzorků, které obsahují vyredukované železo. Středověké a starší železářské strusky mají susceptibilitu velmi proměnlivou; s pomocí kapametru lze velmi rychle a jednoduše mezi těmito vzorky strusek vyhledávat kusy s vyšším obsahem Fe, které jsou vhodné pro metalografický průzkum. Strusky po tavbě polymetalických rud mají magnetickou susceptibilitu závislou na typu hutněných rud: pokud rudy obsahovaly vyšší množství Fe (pyrit, pyrhotin, Fe karbonáty), je jejich magnetická susceptibilita řádově v jednotkách SI. Strusky vzniklé jinými, než metalurgickými pochody mají susceptibilitu nízkou až velmi nízkou. Nízkou susceptibilitu mají však i metalurgické strusky, které vznikly při reakci taveniny se stěnami pece.

**Pozorování pod binokulární lupou,** které umožňuje za většího zvětšení lepší pozorování výše zmíněných makroskopických jevů.

**Mikroskopické pozorování** v odraženém světle – je již standardní laboratorní metodou – pro předběžnou selekci vzorků se díky své rychlosti ukazuje jako velmi výhodné využití „kompozitních nábrusů“. Ty jsou připraveny tak, že ze zkoumaných vzorků jsou vyříznuty malé (několik mm) vzorky, které jsou společně (!) nalepeny na podložní sklo a standardním postupem je z nich (nejednou) připraven nábrus pro mikroskopická pozorování.

**Elektronová mikroskopie a EDS analýzy** – vzorky připravené výše uvedeným postupem lze předběžně vyhodnotit i touto (jinak sofistikovanou laboratorní) metodou. Přináší informace o fázovém a chemickém složení strusek i jejich fází.

**XRF (popř. pXRF, p - portable, přenosná) analýzy:** Jedná se o elementární (prvkovou) analýzu. Metoda je rychlá (jedno měření řádově několik sekund až desítek sekund), negeneruje žádné přímé finanční náklady. Při **pXRF** analýzách strusek je však třeba vždy brát v úvahu možnosti a omezení metody – hlavními problémy je nemožnost stanovovat lehké prvky (zpravidla po Mg), nemožnost odlišovat mocenství prvků, výrazný vliv matrice na relevantnost výsledků a zásadní vliv nehomogenity vzorků. Touto metodou lze stanovit pouze složení povrchu vzorku, které však bývá ovlivněno řadou korozních a degradačních procesů. Pro složení vnitřního materiálu vzorku je třeba metodou XRF analyzovat buď řez anebo vývrt.

Makroprvkové složení strusek (tedy např. obsah Si, Fe, Al apod.) má chybu stanovení v jednotkách až desítkách procent. Obsah stopových prvků ve struskách po tavbě polymetalických rud stanovený metodou **pXRF** na povrchu makrovzorků má statisticky významnou korelaci s obsahy stanovenými „standardními“ metodami (**AAS, ICP** – po celkovém rozkladu). Tato korelace je podstatně méně významná než u vzorků, které byly metodou **pXRF** analyzovány v rozpráškováném a homogenizovaném stavu. To je nicméně způsobeno právě tím, že XRF analyzuje pouze povrch vzorku. Korelace je však i v tomto případě velmi odlišná u jednotlivých prvků (např. u Pb, Zn, Cu se pohybuje mezi 0,8–0,9; u Sb, As je cca 0,6–0,7; pro Ag nebyla statisticky významná korelace vůbec zjištěna).

**Spektroskopické metody (FTIR, Ramanova spektroskopie):** v „terénní variantě“ mohou tyto metody přinést základní informaci o fázovém a chemickém složení vzorků. Měření je jednoduché, a rychlé, Zásadním problémem je však vyhodnocení získaného spektrálního záznamu – vzhledem k tomu, že struska představuje směs několika fází, je vyhodnocení obvykle komplikované a časově náročné nebo jen velmi orientační. Metoda má proto uplatnění spíše až v laboratorní fázi zpracování strusek. V budoucnu se dá očekávat další vývoj přenosných spektroskopických metod s vyšší přesností a se zaměřením na archeologické nálezy a specifické případy včetně specializovaných databází spekter.



**Obr. 2.** Struska po hutnictví stříbrnosných polymetalických rud z hutnického areálu 13. století Černov, kraj Vysočina. Foto P. Hrubý.

### 3. 1. 4. Strusky po hutnění polymetalických rud

Do této skupiny spadají především strusky po hutnění mědi, olova a stříbra, které jsou si svým chemismem a fázovým složením obvykle velice podobné (Vaněk – Velebil 2007). Samostatnou kategorií představuje odpad po destilační výrobě zinku (Zhou et al. 2014). Nejsnáze jsou rozpoznatelné vzorky po hutnění mědi, které mají obvykle na povrchu vyvinutou zeleně zbarvenou krustu. Ta je projevem jejich zvětrávání a fixace uvolněné mědi ve formě malachitu, brochantitu a dalších sekundárních fází (Hauptmann 2007). Pro strusky po zpracování Pb–Ag rud je běžné okrové zbarvení oxy-hydroxidy Fe nebo bílé až šedobílé zbarvení sekundárními fázemi olova (cerusit, anglesit). Proto je nutné popisovat barvu vždy na čerstvých lomech, ideálně na řezech. Zbarvení řezných ploch je nejčastěji černé, šedočerné, černozeleňé, šedé i zelené a modrozelené. Už makroskopicky je možné rozeznat strusky odpichové od vzorků vylomených z pece, a to díky vizuální stopě po tečení na povrchu, popř. „zapečeným“ zlomkům minerálů a hornin na bázi. Vzorky vylomené z pece jsou velice často ostrohranné a jejich složení je poměrně heterogenní. Podle zastoupení sklovité fáze se strusky dělí na sklovité (hyalinní), částečně krystalizované (hypokrystalické) a kompletně krystalizované (holokrystalické). Holokrystalické vzorky jsou na rozdíl od sklovitých raritní. Nejtypičtější skupinu představují vzorky hypokrystalické s proměnlivým zastoupením krystalické a sklovité fáze (Bachmann 1982).

Hlavní krystalickou fází struskových hmot je olivín, který bývá díky své variabilní morfologii využíván pro přibližný odhad rychlosti chladnutí taveniny (Ettler et al. 2009a). Jeho chemismus se nejčastěji blíží fayalitu ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Díky specifickému složení matrice a substituci  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ , je olivín schopen fixovat i značné obsahy ZnO. Z polských lokalit známe i olivíny složením odpovídající poměrně čistému willemitu ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) (Vanaecker et al. 2014). Vyšší obsahy CaO jsou spojovány s pomalým ochlazením



strusky (Ettler et al. 2001). Jako otisk zpracovávané rudy bývají interpretovány obsahy MgO a MnO (prvky vázané na nosnou horninu a karbonáty žiloviny) (Manasse – Mellini 2002a). Díky drobným inkluzím taveniny jsou v bodových analýzách relativně navýšené obsahy Al, K a Na (Ettler et al. 2012). Pyroxeny jsou další běžnou fází strusek. Jejich absence může být výsledkem prudkého ochlazení taveniny nebo nízkých celkových obsahů CaO (Manasse – Mellini 2002b). Chemismus pyroxenu se zpravidla blíží hedenbergitu ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) s příměsí MgO a proměnlivými obsahy ZnO. V Mn-bohatých struskách je běžnou příměsí i Mn (Manasse – Mellini 2002a). Méně častou akcesorií je živec, který tvoří složité srostlice. Většina krystalů vykazuje chemickou zonalitu, která se v běžných matricích projevuje sdruženou substitucí  $\text{Si}^{4+} \text{K}^{1+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} \text{Al}^{3+}$ . V případě neobvyklého složení strusky může živec obsahovat i vysoké obsahy Pb, či Ba (Ettler et al. 2009a, Kapusta et al. 2013). Spinelid je první fází krystalizující z taveniny a zároveň citlivým indikátorem změny parciálního tlaku kyslíku (posuzuje se obsah  $\text{Fe}^{3+}$ ) (Ettler et al. 2001). Jejich zastoupení je ve vzorku vždy jen akcesorické. Mezi oxidy se někdy objeví i wüestit (FeO), který je jinak charakteristickou fází železářských strusek (Ströbele et al. 2010, Bachmann 1982). V některých případech může mezi krystalickými fázemi dominovat i melilit. Ve složení melilitu obvykle převažuje gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) a ferro-akermanit ( $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_7$ ) nad ostatními koncovými členy. Mezi další silikáty strusek patří např. iscorit, kalsilit, leucit nebo třeba Pb-larnit (Ettler et al. 2009a, Ettler et al. 2015, Asmus 2012, Ströbele et al. 2010),

Specifickou složku strusek představují kulovité, oválné nebo zcela nepravidelné inkluze, které je možné podle převažujících fází rozdělit v zásadě na tři skupiny: inkluze dominované sulfidy, kovy a směsí arsenidů a antimonidů (např. Ettler et al. 2009b). Jejich zastoupení je ve struskách téměř výhradně akcesorické, vyšší podíl může odrážet nedostatečné vypražení rudy (Vaněk – Velbil 2007) nebo celkově špatně zvládnutou technologii hutnění (Artioli et al. 2015). Nejběžnější jsou inkluze sulfidické s převahou pyrrhotinu, ale můžeme se setkat i s exempláři tvořenými srůsty galenitu (PbS) s bornitem ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Z dalších fází je to především würtzit a rudashevskyt. Méně běžné jsou například dyskrazit, kuprostitit, digenit, nikelin, kovové železo a fáze stechiometrií blízké  $\text{Ni}_2\text{As}$ ,  $\text{Fe}_2\text{As}$  a  $\text{FeAs}$ . Inkluze kovů jsou reprezentované zejména Pb a Cu. Na Pb kapky jsou vázaná i zrna Cu a Ag, raritně i Sb. V inkluzích sulfidů jsou popisovány i oxidy olova, které vytváří impregnace trhlin uvedených fází i samostatné „ostrůvky“ (Ettler et al. 2009b, Ettler et al. 2003, Rehren et al. 1999).

Sklovina je všudypřítomnou fází a její chemismus je mnohdy variabilní i na jediném vzorku. Sklovina hypokrystalických strusek je typicky obohacená nekompatibilními prvky (např. Rehren 1999). V řadě publikací se setkáme s rozdělením skloviny na mezerní, která je zbytkem po krystalizaci fází, a sklovinu sklovité části strusky (Vítková et al. 2011, Ettler et al. 2001). U sklovitých strusek, které nevykazují známky chemické heterogenity, je možné na základě série bodových, liniových nebo plošných analýz přibližně určit jejich celkový chemismus (Hauptmann 2007). Sekundární minerály jsou obvykle zastoupeny oxy-hydroxidy Fe, anglesitem, cerusitem, barytem, brochantitem, malachitem a řadou dalších fází (Kolitsch et al. 2013, Tumiaty et al. 2005). Relikty jsou typicky reprezentovány otavenými a rozpraskanými zrny křemene (Hauptman 2007), ojedinele i živce (Ettler et al. 2009a) nebo barytu (Kapusta et al. 2017). Ve výbrusových preparátech bývají zachyceny i horninové fragmenty a uhlíky (Bachmann 1982).

Z chemického složení strusek je možné interpretovat typ zpracovávané rudy a efektivitu extrakce užitkového kovu. Za tím účelem jsou přednostně posuzovány obsahy Ag, Pb a Cu (Ströbele et al. 2010). Obsahy vybraných prvků jsou v kombinaci s mineralogickým složením strusky využívány pro přibližné stanovení teploty tání (Kądziołka et al. 2020). Modelová data je následně možné konfrontovat s experimentálními tavnými (Kapusta et al. 2017). Obsahy síry bývají využívány pro zhodnocení kvality pražného procesu (Saez et al. 2003). Stanovovaným parametrem je i index viskozity, který na základě jednoduchého výpočtu (podíl sumy jednomocných a dvojmocných kationtů vůči sumě  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) posuzuje schopnost prostupu vyredukovaného kovu silikátovou taveninou (Bachmann 1982).



**Obr. 3.** Větší množství kovářských i hutnických strusek z metalurgického areálu 13. století Černov, kraj Vysočina. Foto P. Hrubý.

### 3. 1. 5. Železářské strusky

Železářské strusky z výplně a okolí pyrometalurgických objektů středověkého i pravěkého stáří (doba halštatská, doba laténská, doba římská) vznikající při hutnické výrobě a kovářském zpracování železa představují výrazně dominující typ nálezů. Strusky mohou tvořit náleзовé soubory o tisících kusech a hmotnostech několika set kg. Např. vrstvy raně středověkého železářského odpadu vyvezeného do prostoru vltavské pravobřežní nivy v oblasti Starého Města pražského (kupř. v oblasti ul. Betlémská a Smetanovo nábřeží) mohou dosahovat mocností až přes 1 m v plochách o rozloze desítek m<sup>2</sup>. Co s tím?

Než se začne s výběrem vzorků strusek k dalšímu zpracování, je žádoucí nechat prohlédnout vše geologem/mineralogem. Mezi vzorky se mohou často nacházet kusy železářské suroviny ve formě rud, často různých genetických typů, někdy upražených nebo parciálně natavených. Některé Fe rudy mohou obsahovat živočišné i rostlinné fosilie. Rozpoznání a odběr rudní suroviny je pro další výzkum historické metalurgie železa v dané lokalitě zásadní. Kromě možného určení typu rudy (chemického složení, geologického stáří, druhu ložiska) lze v některých případech rozpoznat i jeden z častých technologických postupů používaný před vlastním hutněním rud. Přítomnost tepelně ovlivněných, případně slabě natavených rud železa bezpečně dokládá jejich primární fázi zpracování pražením. Touto tepelnou úpravou docházelo k odstranění prchavých látek (např. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S aj.) a částečné redukci rud. Dále se přitom materiál nakypřil a stával se křehčím, což umožňovalo jeho snadné roztloukání. Často se upražená a dosud teplá ruda polévala vodou, aby byla lépe rozpojitelná. Někde se ruda pražila jen jednou, jindy dvakrát i třikrát podle tvrdosti (Agricola 1559; Zavřel 1997).

Další důležité nestruskové komponenty v haldách železářského odpadu představují např. úlomky dyzen, zlomky pecních stěn, kameny využívané k drcení rudy, výhřevné kameny tmavých vyvřelin z konstrukce pecí, kusy přídatných surovin do vsádky (např. vápence, křemitého písku), kovářské okuje ad.

Pro vyhodnocení archeometalurgického pracoviště je kromě určení cílového produktu nutné i zjištění použitých technologií (pracovních postupů) při výrobě a zpracování kovu. Strusky tvořící kumulace v místech železářských dílen vznikaly hlavně při hutnické výrobě a kovářském zpracování železa a jejich rozlišení je často problematické. Nístejové hutnické strusky a plan-konvexní kovářské strusky mohou mít vnější vzhled velmi podobný. Vizuální zhodnocení strusek proto nemůže být dostatečné pro spolehlivé stanovení jejich druhu (Selskienė 2007, 22). Další komplikace při výběru materiálu k analýzám může způsobovat velká variabilita v rámci skupiny strusek vznikajících v kovářských dílnách (viz níže).

Na základě několika pokusů s makroskopickým roztríděním velkých souborů železářských strusek do různých kategorií (tvar, velikost, hmotnost, barva, porozita, stupeň navětrání, přítomnost silikátových povlaků atd.) lze konstatovat, že tyto heterogenní materiály je možné rozdělit do téměř neomezeného množství skupin a podskupin (např. Nováček 2000, Nováček 2002). Závěry formulované z takto provedených kategorizací strusek bývají v rozporu s nálezovými okolnostmi v místech archeometalurgických pracovišť (Podliska – Zavřel 2006).

Jaký postup při zpracování velkého množství železářských strusek z jedné lokality zvolit? Při plošném průzkumu lze doporučit kvantifikování celkového počtu kusů a hmotnosti strusek v jednotlivých čtvrcích. Následně můžeme aplikovat metodu kvartace, kdy veškerý vysušený struskovitý železářský odpad umístíme na pracovní desku (kvůli prachu a možnému znečištění nejlépe mimo vnitřní prostory pracoviště) a několikrát promícháme. Poté materiál rozdělíme úhlopříčkami a čtyři přibližně stejné díly, přičemž dva protilehlé segmenty odstraníme a zbylé opět smícháme (podle velikosti vzorku můžeme opakovat). Z takto získaného reprezentativního vzorku můžeme z dalšího zkoumání vyčlenit amorfní (beztvaré, nereprezentativní) úlomky strusek. U zbylých nálezů doporučujeme:

- Proměření magnetické susceptibility kapametrem (rychlá a levná metoda), které může hrubě rozčlenit strusky hutnické a kovářské, případně potvrdit přítomnost železné houby či lupy. Obecně se kovářské strusky vyznačují násobně vyššími hodnotami než strusky hutnické, protože jsou zčásti tvořeny magnetickými kovářskými okujemi. Železné houby a lupy pak vykazují hodnoty magnetické susceptibility ještě násobně vyšší než strusky kovářské (např. Geisler – Malý 2006).

- Prohlídku strusek makroskopicky a pod binokulárním mikroskopem. Takto je možné poměrně snadno vyčlenit některé typy strusek hutnických – např. odpichové strusky (tap slags) s povrchovou strukturou tečení (vzhled utuhlé lávy, proudovitě zvlněný povrch) nebo některé nístějové strusky (velké bochanovité tvary, s rozměrnými uhlíky, někdy s otisky natavených stěn pecí). Určit lze i některé typy strusek kovářských, které mají často vzhled plankonvexních koláčků o průměru kolem 10 cm s lesklým povrchem obohaceným o silikátovou složku, s vrstevnatou stavbou a vyšší magnetickou susceptibilitu způsobenou hlavně přítomností plochých magnetických okují. Nálezy můžeme ztotožnit s typickými koláčovitými struskami z kovářských výhní, které jsou v anglicky psané literatuře označovány jako **PCB's** (plano-convex hearth bottoms), nebo **SHB's** (smithing hearth bottom; Crew 1996; Pleiner 2006). Světlé silikátové sklovité partie na povrchu těchto strusek dokládají sypání křemitého písku na kovářsky zpracovávaný materiál k zamezení oxidace a dekarbonizace železa v prostředí kovářské výhni (např. Dunster – Dungworth 2012). Ploché okuje (flake hammerscale) vznikají v důsledku oxidace povrchu rozžhavené železné houby, železné lupy nebo kovového železa v kovářské výhni a do strusky i širokého okolí se dostávají hlavně při opracování železných polotovarů, ale i při tvarování železných předmětů.

- K bližšímu např. mineralogicko-geochemickému výzkumu strusek vybíráme vzorky celotvaré nebo takové, u kterých lze původní tvar snadno dovodit. Předmětem zájmu by se měly stát strusky s některými typickými znaky (např. otisky konstrukcí pecí či výhní, proudovými texturami ad.). Po fotodokumentaci, zvážení, změření a popisu strusky provedeme odběr vzorku. K zjištění minerálního složení, vnitřní stavby, mikrostruktury a chemického složení jednotlivých komponent lze použít např. **RTG** difrakci, studium petrografických výbrusů v polarizačním mikroskopu, měření na mikrosondě (**EDS-SEM**) atd. Pokud to charakter vzorku dovolí, je vhodné pro zhotovení výbrusu či nábrusu vyříznout plátek napříč vzorkem (řez vedený přibližně kolmo na povrch či bázi strusky zachycující celý průřez). K určení celkového chemismu železářských strusek bývá aplikována metoda silikátové analýzy. Naměřené koncentrace prvků (oxidů) jsou obecně značně variabilní, a to i v rámci jedné lokality. Chemický charakter hutnických strusek závisí na složení zpracovávané rudy i paliva, případně na přítomnosti záměrných či nezáměrných příměsí i na fyzikálně chemických podmínkách tavby souvisejících s využitými typy technologií. Na výslednou chemickou povahu kovářských strusek může mít vliv ještě více faktorů. Jiné složení budou mít strusky vzniklé při primárním zkujňování železné houby, sekundárním opracováním železné lupy nebo při formování či spojování (svažování) různých železných výrobků či jejich částí. Serneels a Perret (2003) rozlišili podle tvaru a složení osm

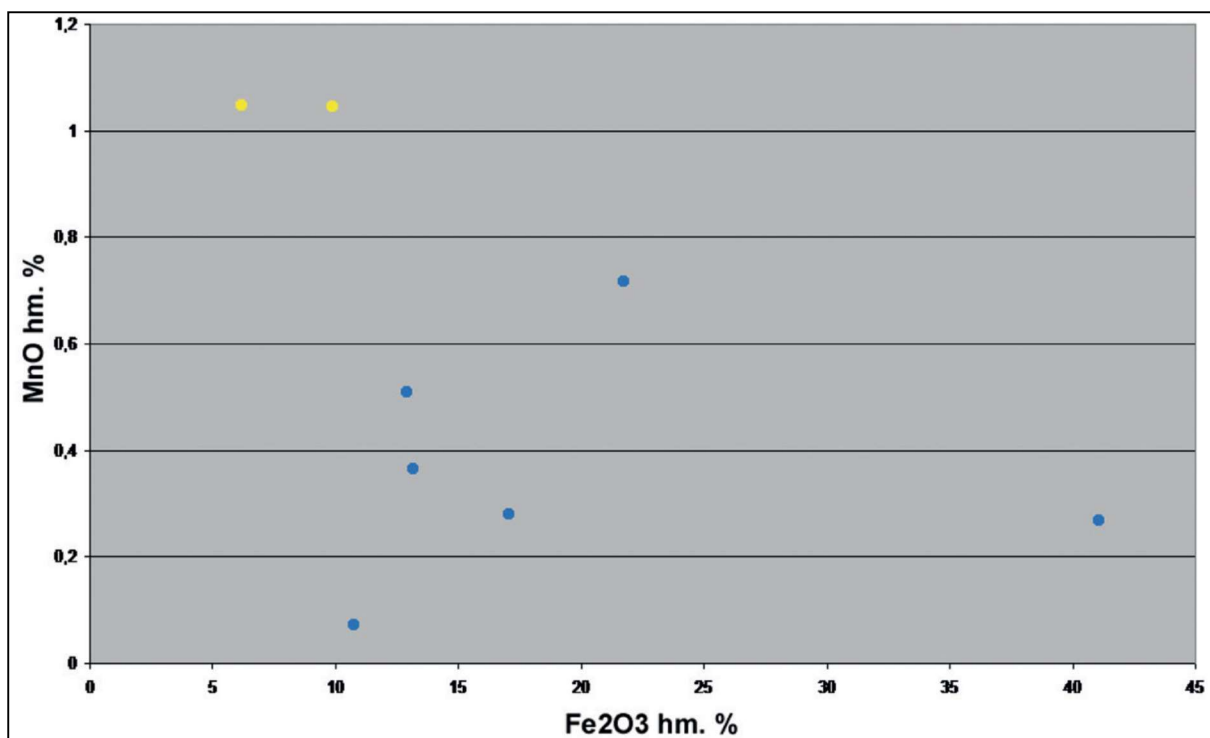
hlavních skupin tohoto železářského odpadu. Z rozborů chemických analýz velkých souborů železářských strusek vyplývá, že rozlišení hutnického a kovářského železářského odpadu je možné pouze na základě obsahu MnO, případně FeO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na diference v koncentracích manganu mezi hutnickými a kovářskými struskami upozornil již G. McDonnell (1986; týž 1987; citace dle Dunster – Dungworth 2012 a Blakelock 2014), který zjistil, že na rozdíl od hutnických strusek je v kovářských struskách mangan přítomen pouze v nízkých koncentracích. Toto tvrzení bylo potvrzeno pracemi několika autorů. Např. A. Selskienė (2007) při výzkumu strusek z více litevských nalezišť starší doby železné zjistila, že kovářské strusky obsahují nižší koncentraci manganu než hutnické strusky ze stejných lokalit. Pro E. Blakelock (2014), která se zabývala analýzami železářských strusek z různých finských nalezišť, byl obsah MnO také hlavním kritériem pro rozlišení hutnických a kovářských strusek. Významné rozdíly v koncentracích manganu mezi kovářskými a hutnickými struskami doložila dvojice autorů Dunster a Dungworth (2012), která kromě jiného srovnala průměrné chemické složení železářských a kovářských strusek publikovaných v deseti článcích různých autorů mezi roky 1969 až 2009 (Dunster – Dungworth 2012, viz Tab 1). Z tabulky vyplývá, že díky nevýrazným rozdílům v koncentracích sledovaných prvků mezi hutnickými a kovářskými struskami a vysokým směrodatným odchylkám obecně zůstává jediným možným kritériem pro rozlišení typu železářského odpadu obsah MnO.

	Kovářství (smithing)	Hutnictví (smelting)
Na <sub>2</sub> O	0.4±0.4	0.4±0.3
MgO	0.5±0.3	0.8±0.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3±2.3	4.0±2.2
SiO <sub>2</sub>	24.7±8.7	24.0±5.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.7±0.6	1,3±0.9
S	0.1±0.1	0.1±0.1
K <sub>2</sub> O	1.3±0.9	1.0±0.7
CaO	2.7±2.1	1.9±1.0
TiO <sub>2</sub>	0.2±0.1	0.2±0.1
MnO	0.1±0.1	1.0±1.8
FeO	64.9±11.9	65.0±7.1

**Tab. 1.** Průměrné chemické složení železářských kovářských a hutnických strusek (převzato z Dunster – Dungworth 2012, tab. 1).

Uvedenou skutečnost se podařilo potvrdit na vzorcích strusek z industriální osady z doby římské v Papírenské ulici v Praze-Bubenči (Bursák et al. 2018 – graf 1). Na základě analýz bubenečských strusek lze předpokládat, že dalším kritériem pro rozlišení kovářského a hutnického železářského odpadu z této lokality by kromě rozdílných koncentrací MnO mohl být i nízký obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v hutnických struskách (pod 10% hmotnosti). Tuto hypotézu je však nutné ověřit větším množstvím analýz.



Obr. 4: Obsahy MnO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve struskách z Papírenské ul.; žlutě – hutnické strusky, modře – kovářské strusky.

## 3. 2. Železné artefakty

Železo (*Ferrum*, Fe) je kovem, který na našem území od doby železné převážil nad ostatními materiály především pro výrobu nástrojů, zbraní, ale jeho užití nemíjí ani například sféru šperků a jeho obliba ve výrobě přetrvává až do dnešních dnů. Železo je zpracováváno především ve formě slitiny s uhlíkem, jakou je ocel (méně než 2,14% uhlíku) a litina (více než 2,14 % uhlíku). Vyrábí se redukcí železných rud přímou či nepřímou metodou (bod tání 1538 °C) a následně se zpracovává kovářským způsobem.

### 3. 2. 1. Specifika materiálu

Vzhledem k dlouhodobé oblibě železa pro výrobu většiny základních technických prostředků užívaných člověkem jde o velmi početně zastoupený nález při archeologických výzkumech a průzkumech. Problémem však je, že železné artefakty velmi výrazně korodují, přičemž například oproti slitinám mědi tvoří objemné krusty korozních produktů, které spolu se zeminou často zakrývají původní tvar předmětu a jeho identifikace, natož typologické určení, je tak mnohdy velmi obtížné i po časově náročném konzervátorském ošetření. Časové zařazení předmětů je problematické především u zlomků, ale také u některých kompletních předmětů, protože především mnohé typy nástrojů užívaných již od doby železné (např. srpy, kleště, kladiva) se z hlediska svého tvaru, rozměrů ani funkce výrazněji nezměnily až do moderních dob a jejich datování je tak mnohdy závislé pouze na nálezových okolnostech. V muzejních depozitářích jsou tedy ukládány početné soubory často i neočištěných železných předmětů bez jejich bližší identifikace či dalšího analytického zhodnocení.

### 3. 2. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti

Samotný artefakt nese zásadní informace o svém tvaru, funkci, technologii výroby či užívání. I v korozních produktech jsou však uloženy důležité informace například o doprovodných organických materiálech (textil, kůže, dřevo apod.), způsobu výzdoby, či charakteru místa uložení. Velký důraz je tak třeba klást již na kvalitní konzervátorské ošetření předmětů a průběžně odebírat a uchovávat nezkonzervované vzorky korozních produktů i samotných předmětů).

O samotném procesu výroby přináší více informací příslušný odpadní materiál (viz strusky výše), než výsledné železné artefakty. Ty jsou z hlediska analytického zhodnocení poněkud rezistentní vůči klasickým metodám. Například **XRF** prvková analýza je až na výjimky relevantní pro identifikaci pokovení železného předmětu (například cínování), případně pro základní charakterizaci korozních produktů. Zásadní analytickou metodou pro železa je rentgenografie (**RTG**), případně rentgenová tomografie (**CT**), která umožňuje nedestruktivně určit stav zachování předmětu (kovové jádro, lomy), tvar, konstrukci, výzdobu (rytí, tauzování), a to i v případě velmi zkorodovaných předmětů. Velmi prospěšnou metodou je analýza pomocí **metalografie**, která však vyžaduje odebrání vzorků vyříznutím reprezentativní části (částí) předmětu. Pomocí identifikace mikrostruktury kovu (v kombinaci s optickou nebo elektronovou mikroskopií) je možné zkoumat technologii výroby např. v podobě kalení, navaření ostří, parciálního nauhličení, damaskování atd., míru rafinace kovu, charakter a rozmístění vměstků apod.

### 3. 3. Slitiny mědi

#### 3. 3. 1. Popis

Měď (*Cuprum*, Cu) patří k nejvíce zpracovávanému neželeznému kovu v období pravěku a rané doby dějinné. Měď se charakterizuje jako měkký, tažný, houževnatý kov s výbornými licími vlastnostmi (bod tání 1083°C). Mezi její nejčtenější slitiny v archeologickém materiálu patří především cínový bronz. Jde o uměle vyrobený produkt s komplikovaným složením, kde jednotlivé přídavné prvky mají značný vliv na mechanické i další fyzikální vlastnosti kovu a mohou podat informace o použité surovině i samotné funkci předmětu. V archeologii se výzkum artefaktů z mědi a jejich slitin koncentroval především v oblasti čistě typologické, a i dnes jejich potenciál nebývá plně využit.



**Obr. 6.** Sekerky z doby bronzové. Vedle hřiven, žeber a zlomků artefaktů tvoří sekerky velmi početné soubory. Foto M. Havlíková.

#### 3. 3. 2. Specifika materiálu

Artefakty ze slitin mědi se v archeologických kontextech nachází poměrně častěji, od jednotlivých kusů a úlomků až po nálezové celky o desítkách kusů. V průběhu doby bronzové je také velkým fenoménem jejich záměrné hromadné deponování. S tím souvisí i stále se zvyšující počet kovových neželezných artefaktů v depozitářích institucí, k němuž přispívají časté nálezy detektorem kovů. Předměty ze slitin mědi podléhají poměrně silným korozním procesům, které jsou stejně jako pasivace ovlivněny vnějšími podmínkami i prvkovým složením. To má za následek postupnou degradaci kovu či kompletní destrukci a ztrátu kovového jádra. Je to také častým důvodem k rychlé konzervaci předmětu, a vzhledem k časové náročnosti, se k ní přechází bez zajištění všech výpovědních hodnot předmětu. Zpětný

průzkum depozitárních a konzervovaných bronzů či dalších měděných slitin může být velmi problematický. Korozní procesy vytváří také perfektní prostředí pro zachování organických reziduí, které by očištěním a následnou konzervací mohly zaniknout. Stejně tak z traseologického hlediska je mikroskopická dokumentace nutná před, nebo v průběhu konzervátorského procesu. Z tohoto důvodu má předběžná selekce měděných a bronzových artefaktů velký význam.

### 3. 3. 3. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti

Vzhledem k širšímu potenciálu výpovědní hodnoty v mnoha archeologických i materiálových otázkách, je prioritizovaný výběr skupin artefaktů slitin mědi komplikovanější. Výběr je však nutné provést před zahájením konzervace a její kroky tomu přizpůsobit, a to rutinním rozřazením kovových artefaktů v rámci druhů předmětů dle typologie do skupin, typů a variant. Pro prioritizovaný výběr pro podrobnou archeometrickou a traseologickou studii je v první řadě nejuhodnější posoudit předmět vzhledem ke stavu zachování vůči korozním procesům. V otázkách traseologie na měděných a bronzových artefaktech je poté stav původního povrchu a pasivace primárním aspektem. Výsledky traseologické analýzy (mikroskopické dokumentace a vyhodnocení povrchu) lze využít pro standardizaci následného sekundárního výběru vzorků, na něž budou aplikovány podrobnější archeometrické metody.

Jak bylo uvedeno, u slitin mědi je blízká shoda mezi barvou a prvkovým složením projevující se charakteristickým zbarvením korozních produktů, a to i při nízkém obsahu mědi ve slitině (např. Ag mince). Identifikace přítomnosti mědi i v souvislosti s dalšími materiály je tedy možná při první fázi selekce. K základnímu a bezpečnému určení slitiny lze využít také **p-XRF**, avšak množství takto zjištěných přídatných prvků přesně neodpovídá reálným hodnotám. Metoda **p-XRF** je vzhledem ke své rychlosti, finanční nenáročnosti a snadnosti provedení základní metodou pro předběžnou selekci. Při analýzách očištěného povrchu jsou výsledky měření **pXRF** reprezentativní a zatížené relativně malou chybou (u makroprvků do 3 relativních %). Měření na neočištěném povrchu s korozními produkty vnáší do měření neodhadnutelnou chybu o velikosti desítek relativních %. Pouhé odstranění korozních produktů (tj. „měděnky“) však pro reprezentativní analýzu není dostačující – svrchní vrstva oxidací postiženého kovu výsledky měření také zkresluje a kov je třeba před analýzou očistit do větší hloubky.

Po důkladném očištění povrchu analyzovaných předmětů metoda **pXRF** při stanovení obsahu stopových prvků (As, Pb, Sn, Zn, Ag, Sb atd.) poskytuje výsledky, které jsou statisticky dobře korelovatelné s výsledky získanými „klasickými“ metodami (**AAS**, **ICP** apod.), kde také přesnost výsledků závisí na parametrech použité instrumentace. Bez kalibrace přístroje (měřením obdobného materiálu: odstranění vlivu „matrice“) však získané výsledky nelze využít pro širší komparace, protože jsou zatíženy významnou systematickou chybou.

Podobně, jako u strusek, lze analýzami prvkového složení (**pXRF**, **ED-XRF**, **SEM/EDS**) určit charakter slitiny, proces výroby, nebo například přispět k otázce důležitosti barvy při zpracování kovu. V kombinaci s traseologickou analýzou stop po praktickém užívání lze vyčlenit typy artefaktů, které byly vyráběny pro jiný než praktický účel (např. artefakty z hrobových nálezů). Na pomezí předběžného a laboratorního průzkumu je studium nábrusů v optickém či elektronovém mikroskopu (s **EDS** nebo **WD** prvkovými analýzami). Analýza fázového složení či metalografie nábrusů řezu předmětem, identifikuje přítomné krystalické fáze a identifikuje způsob procesů, za jakých artefakt vznikl a byl následně upraven (kování za tepla/studena, žíhání apod.). Všechny tyto analýzy vyžadují menší či větší zásah do struktury předmětu a naruší jejich vzhled, je proto vhodné doporučit k těmto analýzám použít artefakty ve fragmentálním, či jinak narušeném stavu.

Pro přesnou analýzu prvkového složení (metody **AAS**, **ICP** aj.) postačuje vrt o průměru 1 mm (odebrán speciálně povrchově upraveným vrtákem), který lze následně zakrýt. Množství odebraného materiálu



(tj. hloubka odvrtání) je určena použitou analytickou metodou, způsobem přípravy vzorku a řádovým obsahem zkoumaných prvků. U analýz korozních vrstev a organiky lze analýzy provést zpětně, v případě zachování všech produktů odebraných z povrchu v průběhu konzervace. Je také třeba připomenout rozmanitost typů a druhů artefaktů ze slitin mědi a je tedy nutná jistá predikce očekávaných výsledků a zvolení správných postupů a míst k odebrání vzorku. Např. v případě šperků nás místo vzorkování nelimituje, u zbraní a nástrojů je vhodnější zaměřit se na funkční část předmětu, v lepším případě odebrat vzorky z více míst a následně je porovnat. Stejně tak u složených a kombinovaných artefaktů. Analýzou měděných artefaktů získáme informace nejen o jejich výrobě, způsobu praktického použití a jejich zániku, ale také o struktuře tehdejších společností, jejich schopnostech a symbolickém smýšlení.

### 3. 4. Mazanice

#### 3. 4. 1. Popis, hlavní charakteristiky, kategorie, typy materiálu

Jako mazanice označujeme přepálený hliněný materiál z nadzemních konstrukcí a jejich vnitřního vybavení. Nejčastěji vznikají během náhodného či záměrného požáru konstrukce, během kterého jsou vypáleny, díky čemuž se zachovávají v archeologických kontextech (např. Kuna a kol. 2012, 105–106). Často se jedná o jediný materiál, s jehož pomocí můžeme zkoumat alespoň některé prvky nadzemních struktur, jelikož se v jednotlivých fragmentech mohou zachovat negativy konstrukčních prvků. Cenné informace mohou poskytnout i fragmenty se zachovanou vnější plochou, na které jsou prezervovány zbytky hliněných či barevných omítek, popřípadě barev, aplikovaných na povrch konstrukce (Knoll 2018), eventuálně zachovaná plastická výzdoba, prozrazující estetické cítění tehdejších populací (např. Kmeťová – Hladíková – Gregor 2010).



**Obr. 5.** Soubor mazanic s otisky dřevěných stavebních prvků. Foto D. Hons.

### **3. 4. 2. Nedostatky v dosavadním studiu a analytice, přínos analýz mazanic**

Mazanice tvoří jeden z nejméně informačně vytěžovaných archeologických pramenů, kromě typologických, popisných prací (namátkou pro Čechy a Moravu: Zůbek 2002; Kuna – Němcová 2012; Ďuriš 2018). Chemické analýzy mazanicových fragmentů v rámci Moravy byly ve větší míře aplikovány až v rámci magisterské diplomové práce D. Honse (2020). Prozatím chybí výraznější míra aplikace petroarcheologických postupů jako je studium nábrusů, které může být cenným zdrojem informací. Dosavadní zájem o tento archeologický pramen byl spíše marginální. Mazanice může poskytnout informace především v následujících třech kategoriích. První se týká morfologicko-typologického popisu a zachování dokladů o používaných konstrukčních prvcích, což však pro danou metodiku není primární.

Výrazně vyšší důležitost je v možnostech chemických a petrografických analýz. Získaná data nám mohou pomoci poznat stavební a technologické úpravy mazanicového materiálu, který tvořil významnou složku každodenního života v pravěku, středověku i novověku. Ve světle současných snah o co neekologičtější způsoby výstavby obydlí může mít poznání stavebních postupů a úprav materiálu v minulosti klíčový dopad na budoucí směřování v některých segmentech stavebnictví, jelikož hlína je materiál, který je relativně snadno rozložitelný, či degradovatelný. Rovněž můžeme pomocí analýzy jednotlivých fází minerálů, souvisejících s teplotami výpalu, odhadnout, zda docházelo k intencionálním, či náhodným požárům, během kterých vznikají mazanicové fragmenty. Odpověď na tyto otázky může pomoci pochopit chování v minulosti.

Třetí kategorie poznatků souvisí s estetickým vnímáním, respektive s užíváním výzdobných prvků na povrchu staveb či dalšího mobiliáře. Může jít o zbytky omítek, kreseb, ale i plastických výzdobných prvků, díky nimž můžeme studovat jak znalosti o užívání různých materiálů pro výrobu barviv, tak vnímání předešlých populací, jelikož dekorace odráží určité představy o světě.

### **3. 4. 3. Specifika materiálu**

V archeologických kontextech ze všech historických období může být mazanice zastoupena od jednotek kusů po mnohatisícové soubory. Jedná se o materiál, který zpravidla není v silách většiny institucí zpracovat (především kvůli časové náročnosti a nedostatečnému personálnímu zajištění), má však potenciál doplnit a rozšířit naše znalosti. V mazanicových souborech můžeme i při zpětné revizi nalézt například plastické prvky, které dekorovaly povrch dřívějších konstrukcí, nicméně je nutná alespoň základní znalost materiálu a určitý čas věnovat jeho zběžné analýze. Analýzu souboru je vhodné provést co nejdříve, jelikož mazanice je materiál poměrně náchylný k destrukci, neboť teplota jejího výpalu není zpravidla tak vysoká, jako v případě cíleně vypalované keramiky. Mazanicový materiál byl s velkou pravděpodobností zpravidla lokální, ale může docházet ke změnám v tradici zpracování v průběhu kulturního vývoje. Mohou se měnit ostřiva případně další aditiva v hmotě, což může ukazovat na nový impuls v rámci společnosti.

### **3. 4. 4. Vzorkování**

Pro prioritizovaný výběr skupin tvořících mazanicové soubory je v první řadě nejvhodnější a nejjednodušší využít dělení na základě struktury materiálu. Barva ani tvrdost výpalu nejsou v naprosté většině případů významnými a vhodnými třídícími kritérii. Po vytřídění materiálu podle makroskopické struktury získáme jednotlivé skupiny, ze kterých dle finančních a časových možností můžeme náhodně vybrat stanovený poměrný počet vzorků pro analýzu. Je důležité projít, pokud

možno, všechny fragmenty, protože v případě mazanických souborů není možné odhadnout jak homogenní nebo heterogenní soubor může být. K základnímu rozdělení souboru podle struktury materiálu stačí při mírné zkušenosti poměrně krátký čas. Soubor o 300 fragmentech je možné v základní míře, podle struktury hmoty, zhodnotit a rozdělit v rozmezí 1–2 hodin. Například soubor o 300 kusech, ve kterém se podaří vytřídit dvě skupiny na základě makroskopického vzhledu vzorku v poměru 90 ku 180 (30 bylo neurčitelných, příliš malých etc.), můžeme analyticky hodnotit, jelikož poměrné zastoupení hlavních skupin je reprezentativní. V případě, že by jedna ze skupin měla jasnou dominanci (například tvořila 95% teoreticky uvažovaného souboru), je na zvážení, zda odebírat vzorky i z méně početné skupiny materiálu, které pak nemusí tvořit reprezentativní vzorek. Rozhodnutí se ale odvíjí od absolutní velikosti souboru. Na tomto místě je vhodné doporučit náhodný výběr ještě mírně ovlivnit a odebírat vzorky z hmotnějších fragmentů (pro analytické účely potřebujeme zpravidla 1 gram materiálu na jednu analýzu). Přitom je žádoucí co nejméně poškodit fragmenty se zachovanými negativy konstrukčních prvků, jelikož ty představující cenný materiál z dalších analytických důvodů. Odebrat vzorky z fragmentů, které mají zachycenou “pouze” vnější plochu omazu je přípustné, jelikož informace o tvaru povrchu zůstane zachována ve zbytku fragmentu a my máme teoreticky větší jistotu, že fragment skutečně pochází z konstrukce. Sekundární prioritizovanou skupinu k potenciální analýze představují fragmenty se zachovanými omítkami (ať už hliněnými, nebo tvořenými jiným materiálem), popřípadě s barvou či barevnou dekorací na povrchu vzorku. Jelikož se jedná o poměrně málo četný jev, dostáváme se na hranici nenáhodného výběru a prioritizovaného výběru vzorků. Vzhledem k potenciální hodnotě informací je však v tomto případě tento přístup odůvodněný. Informace o způsobech úpravy povrchu a o jeho dekoraci jsou pro nás cenným poznatkem o vnímání, schopnostech i estetickém cítění minulých společností. V závěru je dobré ještě jednou připomenout, že mazanice poskytuje jak analytické informace z materiálu, tak archeologické informace o charakteru konstrukcí a při vzorkování je důležité tyto doklady, pokud možno, zachovat.

Vzorky je možné analyzovat kromě makroskopického pozorování různými analytickými metodami od základního prvkového složení pomocí **pXRF** (vzorek ideálně v práškové formě), které je vhodné pro kvantitativně početné soubory pro základní třídění, přes **XRD**, kdy můžeme sledovat různé minerály, jejichž vznik je podmíněn určitou teplotou (můžeme tak stanovit, při jakých teplotách byla mazanice vypálena), po výbrusy materiálu, které mohou prozradit informace o struktuře a vzniku omazu konstrukce.

### 3. 5. Keramika

#### 3. 5. 1. Popis, hlavní charakteristiky, kategorie, typy materiálu

Keramika je kompozitní materiál složen z jílu nebo keramické hlíny (železité nebo vápenaté) a přidaného ostřiva. Příprava keramické hmoty z vhodných surovin, jakož i samotný výrobní proces a režim a druh výpalu specifikují danou keramickou skupinu (Noll – Heimann 2016). Rutinními archeometrickými cíli jsou identifikace keramických skupin a jejich původu, jakož i aspekty spojené s výrobou keramiky. Výrobní centra a dílny nabízejí ideální rámec pro zkoumání keramických výrobních procesů spjatých s výběrem surových materiálů a mohou tak sloužit jako lokalizované reference pro studie provenience. Naopak, konzumní centra jsou ideální pro diskusi o interakci artefaktů s lidmi. Archeologická klasifikace je obvykle založena na makroskopickém rozlišování morfologických vlastností keramiky a kompozičních a strukturálních vlastností (Buxeda i Garrigós – Madrid Fernández 2017).

Produkční postupy artefaktů mohou odhalit mnoho o mobilitě lidí, artefaktů a idejí během evropské historie. Keramika má významné postavení nejen proto, že je nejběžnějším archeologickým nálezem od pravěku, ale také proto, že nese různé druhy informací (např. výrobní podmínky a tradice, spotřebu a depozici, sociální identitu, mobilitu, chronologii).

#### 3. 5. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti

Přenosná analytická zařízení, a to především **pXRF** spektroskopie, umožňují předběžný průzkum, který předchází selekci vzorků a následné podrobné archeometrické analýze. První krok k identifikaci původu archeologické keramiky je objektivně keramiku zařadit do smysluplných keramických skupin, jejichž původ lze zjistit ve druhém kroku. Výsledky umožňují exaktně určit prvkové složení a vytvořit novou klasifikaci keramiky s podobnými morfologickými a makroskopickými vlastnostmi (Buxeda i Garrigós – Madrid Fernández 2017).

Přenosný **XRF** přístroj umožňuje rychlé určení prvkového složení povrchů keramického materiálu. Lze tak podrobněji určit např. matrix v lomu nebo na reprezentativní části povrchu, tedy prvkové složení hlíny a ostřiva a rozpoznat tak signifikantní chemické skupiny (Frahm 2018). V případě glazované keramiky je vhodné analyzovat samotné části glazury. Výsledky **pXRF** analýzy jsou zatíženy relativně velkou chybou: analyzovaný materiál je nehomogenní a samotná metoda není pro analýzu tohoto typu materiálu ideální. Výsledky lze tedy chápat pouze jako semikvantitativní – použitelné pro primární selekci.

Metody **pXRF** analýzy jsou velmi dobře využitelné při předběžném studiu (selekci) technické keramiky (tyglíky, kapelky, prubířské střepy apod.) – metoda podává informace o spektru zpracovávaných kovů.

V primární části výzkumu lze (vzhledem k nízké finanční náročnosti) využít optickou mikroskopii zejména v procházejícím, méně pak i v odraženém světle. Lze tak identifikovat jednotlivé složky (fáze) keramiky, jejich vzájemné vztahy a na základě toho dovozovat detaily o provenienci surovin a technologii výroby.

Je možné sledovat zbytky organických materiálů či pigmentů použitých například v inkrustaci pomocí **FTIR** či Ramanovy spektroskopie, ale také specifické složení samotné keramické hmoty nebo glazury, například přítomnost některých krystalických fází v souvislosti s teplotou výpalu (Jordá et al. 2015, Yan et al. 2021).

Přechod k laboratorní fázi zpracování keramiky představuje využití elektronové mikroskopie (s **EDS** nebo **WD** analýzami), práškové rentgenové difrakce a ve specifických případech i „klasické“ chemické (silikátové) analýzy. Metodou do značné míry specifickou pro studium keramiky je termická analýza (**DTA**, **TG** aj.) – podává informace k fázovému složení i technologii výroby.

### 3. 6. Sklo a sklohutní odpad

#### 3. 6. 1. Popis a specifika materiálu

Sklo a odpad z jeho výroby je materiál, se kterým se v archeologii setkáváme často, obvykle ve fragmentárním stavu. Zároveň je to specifický materiál, na který obvykle nelze jednoduše aplikovat obvyklé analytické metody. Pro detailnější průzkum složení skla a technologie jeho výroby je důležité jeho předběžné roztřídění podle makroskopických fyzikálních znaků (barvy, tvaru, užitné funkce apod.).

#### 3. 6. 2. Vzorkování, metody analýz a jejich možnosti

Mikroskopické techniky mohou podat informace o technologiích výroby, použitých surovinách apod. (bubliny, šlíry aj.). Výhodou je, že sklo lze obvykle studovat bez dalších úprav. Pouze v případech, kdy je sklo velmi intenzivně barveno, příp. je neprůhledné (opálová skla, skla barvená příměsemi, skla malovaná apod.) je třeba pro optický průzkum připravit klasické výbrusy.

Jako vhodná metoda primární selekce skel pro další průzkum se jeví metoda měření indexu lomu. Je vhodné ji použít u skel barevně jinak makroskopicky nerozlišitelných – index lomu skla je dán jeho chemickým složením. Metoda je rychlá, levná a instrumentálně nenáročná. Lze ji provádět orientačně s pomocí mikroskopických technik (stanovení indexu lomu skla obvykle v určitém rozmezí) nebo měřit přesně pomocí refraktometru (pak je obvykle žádoucí měření na předem zbrúšené ploše vzorku).

Velmi specifické je využití **pXRF** analýz v primární fázi průzkumu skel. Bohužel častou chybou je ignorování faktu, že běžná instrumentace ručních **XRF** analyzátorů neumožňuje stanovení lehkých prvků jako jedné ze základních složek celé skupiny skel (sodnovápenatá skla). Stanovení obsahu dalších lehkých prvků (pro skla zejm. K, Mg aj.) je pak zatíženo relativně velkou chybou. Komplikací je i skutečnost, že naprostá většina skel z archeologických situací je do určité míry postižena korozí – poměry prvků v takto postižené korodované vrstvě mohou být dramaticky odlišné od původního složení skla.

Metody **pXRF** analýz je tedy při primární selekci vzorků samozřejmě možné využívat, ale vždy s přihlédnutím k omezením metody. Jako bezproblémová se **pXRF** analýza jeví při hledání většiny barvicích prvků (Fe, Mn, Co, Cu, Au atd.) – i v tomto případě však výsledky analýzy je třeba chápat jako semikvantitativní a tedy pouze návodné pro další směřování průzkumu. Obdobně lze chápat i metodou **pXRF** zjištěné „makroprvky“ charakterizující další vlastnosti skla (obsah Ca, Mg, opálové sklo s P, As, Pb v olovnatém skle atd.).

Přechod k podrobnému průzkumu skla pak tvoří „klasické metody“: elektronová mikroskopie s **EDS (WD)** analýzami, **AAS**, **ICP** apod.

## 4. Metody analýz

V následující kapitole je uveden přehled v archeologii nejběžněji používaných chemicko-analytických metod: je podána jejich obecná charakteristika, princip, výhody a nevýhody dané metody (její omezení), využitelnost v archeologii, nutnost úpravy vzorků, časová náročnost, finanční náročnost a příp. finanční náročnost na pořízení přístrojového vybavení.

Je třeba zdůraznit, že dále uvedené metody představují pouze výběr z celkového portfolia analytických metod. Tento výběr je sice dán objektivními okolnostmi (finanční náročnost, aktuální využitelnost v archeologii, dostupnost přístrojů apod.), je však jisté, že se bude měnit v čase: analytická technika prochází velmi dynamickým rozvojem. Ten vede ke „komerčnímu“ využití přístrojů, které ještě v nedávné době pracovaly v „experimentálním režimu“, konstrukci přenosných zařízení, zrychlování, zjednodušování a zlevňování analytického procesu atd.

Dále uvedený přehled metod slouží k základní orientaci v problematice pro archeology: jedná se o metody určené jak k předběžné charakteristice archeologického materiálu ve velkých souborech, tak zároveň často o metody, které se využívají při detailním a pokročilém průzkumu.

### 4. 1. Metalografie

Metalografie je soubor převážně mikroskopických technik, které se používají pro studium kovových předmětů (odpadu z výroby a zpracování kovů, kovových slitků, zbraní, šperků, nástrojů apod.). Informace získané touto metodou umožňují materiálovou charakteristiku zkoumaného předmětu: přináší informace o jeho složení, technologii výroby apod. a nepřímo tak informace o původu, stáří, provenienci apod.

Principem metody je (mikroskopické) pozorování broušeného a leštěného povrchu předmětu (nábrusu) v odrazovém (metalografickém) mikroskopu – sleduje se fázové složení, strukturní a texturní charakteristiky apod. Podle typu materiálu a hledaných informací se využívá různých doplňujících technik (leptání, barvení, pozorování v polarizovaném světle, měření mikrotvrdosti apod.).

Nutností je obvykle odebrat ze zkoumaného předmětu vzorek pro zhotovení nábrusu (jen výjimečně lze nábrus zhotovit přímo na předmětu). Velikost nábrusu může být různá (řádově v cm); v současné době se pozorování v optickém mikroskopu již téměř vždy doplňují pozorování v elektronovém mikroskopu – nábrus se proto připravuje ze vzorku o velikosti řádově do 2 cm (nebo menším) a to zalitím a broušením v rozměrově standardizované epoxidové tabletě.

Samotná technika negeneruje přímé finanční náklady; je však časově náročná a náročná na zkušenosti analytika. Výroba nábrusu trvá (podle typu materiálu) i několik hodin, v běžném případě je cena nábrusu kolem 500 Kč a více. Zařízení a spotřební materiál pro výrobu nábrusů (bruska, brusiva, lešticí prostředky, pila atd.) představují investici v řádu prvních statisíců Kč. Kvalitní odrazový mikroskop s běžným příslušenstvím (kamera apod.) lze pořídit od cca 250.000 Kč.

Metalografie je samostatným odvětvím odrazové mikroskopie se specializací na studium kovů a slitin. Za cíle si klade především popis fázového složení vzorku a morfologie jednotlivých fází a jejich vzájemných vztahů. Finálním krokem je obvykle stanovení plošného zastoupení jednotlivých fází pomocí obrazové analýzy nebo planimetrie. Mezi další aplikace patří identifikace reliktních struktur (např. rozpoznatelné hranice po rozpadu austenitu) a samostatnou kapitolu představuje defektoskopie. Přístrojově je tato metoda méně náročná, to je ovšem vyváženo destruktivním přístupem v přípravě preparátů. Vzorky je nutné pro potřeby metalografie dělit nebo nabrušovat a následně leštit do vysokého lesku. Drobnější materiál se zpravidla pro lepší manipulaci nejdříve zalévá do epoxidové pryskyřice nebo se lisuje s vhodným aditivem. Pro zvýraznění vnitřní struktury slitiny se používá široké spektrum leptacích roztoků a volba vhodného leptadla je závislá na zpracovávaném materiálu. Jedním z nejtypičtějším leptadel používaným pro nelegované a nízkolegované slitiny železa

je známý pod označením NITAL (5% roztok  $\text{HNO}_3$  v ethanolu). V archeologii nachází metalografie uplatnění při studiu železářských strusek, které v akcesorickém množství obsahují i inkluze vyredukovaného kovu, ale především kovových předmětů. Užitečná je obzvláště při studiu zbraní a nástrojů, kde umožňuje rozlišit na základě strukturních znaků mezi uhlíkem bohatými a chudými částmi (např. navařované břity nebo překládaná ocel). U uhlíkových ocelí je metalografie užitečná při posouzení kvality a dosažených teplot při tepelném zpracování, kterým jsou kalení (přítomnost jehlic martenzitu a zbytkového austenitu) a popouštění (postupný rozpad martenzitu a vznik sorbitické struktury).

## 4. 2. Rentgenová fluorescence

Analytická metoda založená na principu rentgenové fluorescence (**XRF**) využívá analýzy fluorescenčního rentgenového záření, které emituje vzorek po ozáření (obvykle) rentgenovým zářením. Je vhodná pro stanovení prvkového složení vzorku. V archeologii se v posledních letech velmi široce používají ruční **XRF** analyzátoři (**pXRF**) v terénní i laboratorní fázi výzkumů.

Podle způsobu detekce a zpracování emitovaného rentgenového záření se metody **ED** spektrometrie dělí do dvou hlavních skupin:

**Vlnově disperzní (WD)** – v tomto případě je záření nejprve monochromatizováno difrakcí na krystalu podle vlnové délky a až pak přichází do detektoru. Tento typ analýzy má obvykle nižší detekční limity a je i přesnější. Instrumentace s WD detektorem je však v současné době podstatně dražší a analýzy jsou časově náročnější než s ED detektorem.

**Energiově disperzní (ED, EDS)** – záření dopadá přímo na detektor, který ho rozlišuje podle energie (vlnové délky) a počtu pulsů na konkrétní vlnové délce. Tato metoda má výhodu v rychlosti analýzy a jednodušší konstrukci přístroje.

Metoda rentgenové fluorescence je jednou z nejrozšířenějších analytických metod pro stanovení prvkového složení. K jejím výhodám patří zejména:

**Rychlost:** analýza je hotova za dobu už od několika sekund (platí ovšem, že čím delší analýza, tím jsou výsledky spolehlivější),

**Možnost stanovit prvky v množství od desítek hmotnostních procent až po stopové obsahy.**

**Velmi nízké detekční limity pro řadu prvků:** běžně kolem desítek ppm, často však i řádově nižší.

**Nedestrukčnost metody:** analyzovaný materiál se nespotřebuje; často je ale vhodné odebrat ze zkoumaného předmětu vzorek); dnes jsou v prodeji i ruční přístroje umožňující práci kdekoli v terénu.

**Jednoduchá obsluha:** některé přístroje jsou přizpůsobeny tak, že jejich obsluha nevyžaduje žádné hlubší znalosti z analytické chemie.

**Nízké provozní náklady:** v podstatě není nevyžadován provozní materiál, a tedy žádné další náklady.

Jako každá analytická metoda, ani rentgenová fluorescence však není „všemocná“ a má svoje nedostatky a nevýhody. K nim patří zejména:

**Problémy se stanovením lehkých prvků:** některé přístroje (zejm. ve variantě **pXRF**) nedokážou lehké prvky vůbec stanovit, typicky je možné stanovení až od Mg. Jiné přístroje vyžadují buď práci ve vakuu nebo „proplachování“ pracovního prostoru plyným heliem – pak jsou schopny stanovit prvky od Na. Lehčí prvky mají vždy vyšší detekční limity a nižší přesnost stanovení.

**Analýza velmi tenké povrchové vrstvy zkoumaného materiálu:** tloušťka této vrstvy závisí na intenzitě použitého budicího záření a na typu analyzovaného materiálu: u běžných přístrojů se tloušťka



analyzované vrstvy u těžších kovů pohybuje max. v  $X0 \mu\text{m}$ . Na povrchu zkoumaného předmětu proto nesmí být žádné povlaky – korozní produkty, oxidační vrstvy, nátěry apod.

**Vliv složení i dalších vlastností analyzovaného předmětu na výsledek analýzy:** na výsledky analýzy má vliv např. velikost zrn, tzv. matrice. Pokud tedy vyžadujeme spolehlivé analytické výsledky, je třeba přístroj kalibrovat na standardech známého složení, které mají vlastnosti podobné analyzovanému vzorku. Až v posledních letech jsou běžně k dispozici přístroje pracující tzv. bezstandardovou metodou (ta je založena na zpracování naměřených dat pomocí speciálního SW). Kalibrace je však vždy spolehlivější cestou k dosažení dobrých výsledků – je ovšem časově (a tedy finančně) náročná a vyžaduje od obsluhy přístroje orientaci v problematice.

**Nutná úprava vzorků kvůli přesnosti měření:** využívá se např. rozemletí vzorku na analytickou jemnost a slisování tohoto materiálu pod vysokým tlakem do tablet nebo se materiál roztaví a rychlým ochlazením se z něj připraví sklo.

Jednoduchost obsluhy některých přístrojů svádí k nekritické interpretaci získaných výsledků a zcela nerealistickému použití výsledků.

Vlastní analýza (např. **pXRF** přístrojem) negeneruje přímé náklady. Cena analýzy v komerční laboratoři se liší podle přístroje a stanovovaných prvků (např. na přístroji s **WD** instrumentací při stanovení 10 prvků je cena za jednu analýzu cca 600 Kč). Dále je třeba uvažovat náklady na přípravu vzorku (čištění analyzované plochy, příp. mletí, homogenizace, lisování apod.).

Ruční XRF analyzátor (**pXRF**) lze pořídit v instrumentaci vhodné pro archeologický výzkum za cenu od cca 700.000 Kč. Přístroj je vhodné každoročně servisovat a kontrolovat (náklady kolem 10.000–15.000 Kč ročně).

### 4. 3. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Elektronová mikroskopie využívá k zobrazování struktury a povrchové morfologie vzorků proudy elektronů procházejících vzorkem (**transmisní el. mikroskopie – TEM**) nebo odražených od vzorku (**skenovací el. mikroskopie – SEM**). Metoda umožňuje rozlišení detailů, které jsou pro běžnou optickou mikroskopii nedosažitelné. Velmi často se elektronová mikroskopie kombinuje s elektronovou mikroanalýzou – díky ní lze s vysokou přesností prvkově analyzovat nedestruktivním způsobem i zcela miniaturní vzorky.

Spolehlivost výsledků je velmi vysoká. V mineralogii jde v současné době vůbec o nejrozšířenější analytické metody, velmi široké využití má proto také v petroarcheologii i samotné archeologii. Příklady použití v archeologii je nepřeberné množství: analýzy pravěkých skel, analýzy keramiky, barevných pigmentů, železných nástrojů, bronzů a jiných slitin barevných a drahých kovů, analýzy nerostných surovin (rudních i nerudních), obrazové i chemické analýzy kostí a zubů, analýzy strusek a jiných odpadních produktů, studium struktury látek, morfologická analýza rostlinných zbytků, pylů apod.

V archeologii je mnohem běžnější využití **SEM**. Tato metoda umožňuje studium vzorků ve dvou variantách – podle toho, jaký typ elektronů je detekován. Tzv. sekundární elektrony se přednostně využívají pro studium povrchové morfologie studovaného vzorku – metoda se označuje jako **SEI** (z angl. secondary electron imaging). Metoda využívající tzv. odražených elektronů je označována jako **BEI** nebo **BSE** (z angl. back scattered electron imaging). Materiály s vyšší atomovou hmotností (tzn. ty, které obsahují „těžší“ prvky) odrážejí elektrony intenzivněji a budou tedy v metodě BSE zobrazeny světleji než materiály tvořené lehčími prvky. Metoda SEM má menší rozlišení než metoda **TEM**, maximální rozlišení se pohybuje v jednotkách  $\mu\text{m}$ ; reálně dosažitelné zvětšení je kolem  $200.000\times$ . Velkou výhodou metod SEM oproti **TEM** je však podstatně jednodušší příprava vzorku – jde proto o metody velmi rozšířené a hojně používané.

Metody elektronové mikroskopie jsou nedestruktivní – při vlastní analýze není vzorek nijak poškozen nebo spotřebován. Prakticky ale téměř ve všech případech musíme ze zkoumaného materiálu vzorek destruktivním způsobem odebrat. Při použití **SEM** můžeme do komory přístroje umístit vzorek i celý, tedy bez nutnosti část z něj odebrat. V praxi jsme však limitováni velikostí komory přístroje – běžně nelze do elektronového mikroskopu umístit vzorek větší než asi 20 × 20 × 15 cm nicméně obvykle je reálné umístit na podložní stolek objekt o rozměrech max. 10 × 10 × 3 cm (obr. 7).

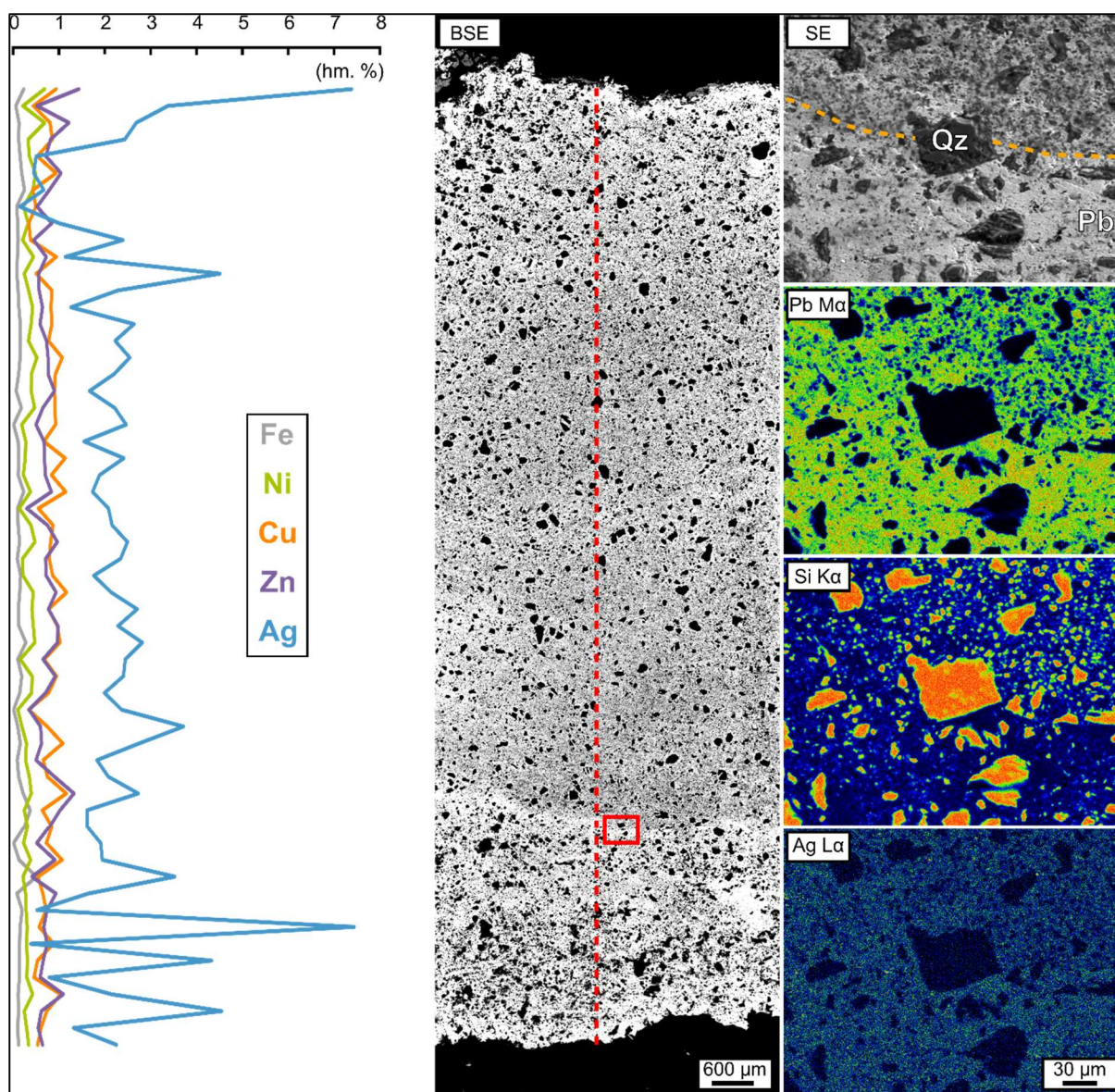


**Obr. 7:** Komora elektronového mikroskopu **SEM** (spodní strana záběru 30 cm; Ústav geologických věd PŘF MU Brno).

Dále je třeba počítat s tím, že vzorek bude zkoumán uvnitř přístroje, a tedy ve vakuu. Zvláště u biologických vzorků a u vzorků organického původu to může vést k jejich poškození. Bombardování povrchu vzorku elektrony může v některých případech vést k jeho přehřátí a odpařování v místě analýzy – na samotném vzorku sice stopy po analýze okem nenajdeme, výsledky analýzy jsou ovšem obvykle nepoužitelné. Ve většině případů je velmi žádoucí vzorek také na povrchu opatřit velmi tenkou vodivou vrstvou. Pokud to neuděláme, bude se vzorek při bombardování elektrony elektricky nabíjet a možnost jeho pozorování i možnosti analýzy budou velmi omezené. Vrstva (obvykle uhlíku nebo zlata) se na vzorek nanáší napařováním ve vakuu. Z povrchově členitých vzorků je prakticky nemožné po analýze tuto vrstvu odstranit. Aby bylo možné zkoumat i vzorky, které není možné na povrchu opatřit vodivou vrstvou nebo i vzorky, které by byly poškozeny vakuem, byla pro **SEM** a **EDS** analýzy vyvinuta metoda práce ve sníženém vakuu a implementována do aparatur některých mikroskopů. Je však nutné vždy počítat s tím, že jak zobrazení, tak i výsledky analýzy budou vždy horší, než když vzorek můžeme připravit standardním způsobem (tj. pokovit a zkoumat ve vakuu). Pokud požadujeme od **EDS** a **WD** analýzy kvalitní výsledky, je nutné, aby proud elektronů dopadal kolmo na analyzovaný povrch. Toho se dosahuje tím, že vzorek je dokonale vybrušen a vyleštěn – do přístroje se proto

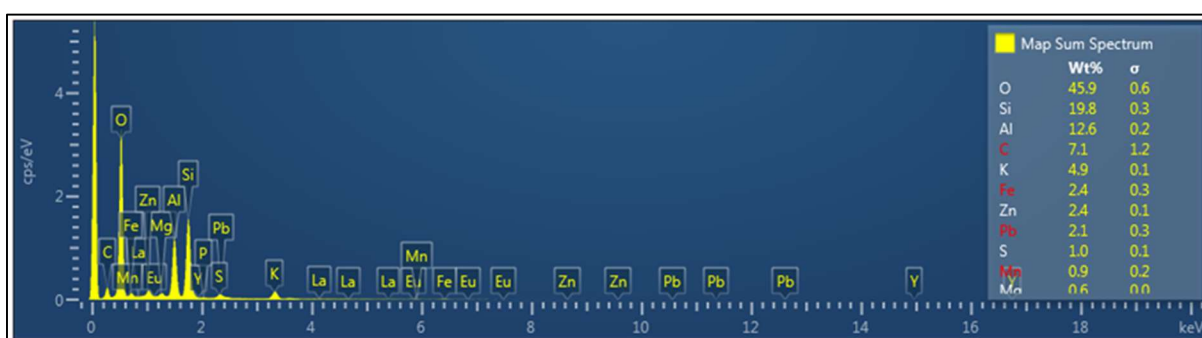
vkládají preparáty připravené stejně nebo obdobně jako leštěné výbrusy a nábrusy pro optickou mikroskopii. EDS analýzy lze provádět i na neupraveném (tzn. nebroušeném a neleštěném) povrchu vzorku, přesnost i správnost analýzy bude ale nižší.

Praktickým omezením pro obě metody je velmi vysoká pořizovací cena přístroje, která začíná na asi 10 mil. Kč. Přístroje jsou také relativně komplikované a jejich obsluha vyžaduje dlouhodobé zaškolení. Metody pracují s vakuem, některé přístroje vyžadují chlazení kapalným dusíkem a často také přístrojově náročnou přípravu vzorků. Proto i cena za zkoumání v elektronovém mikroskopu EDS a WD mikro-analýzy bývá relativně vysoká: podle typu analýzy se pohybuje od cca 800 do několika tisíc korun za hodinu práce přístroje a jeho obsluhy. V poslední době se na trhu začínají objevovat relativně často tzv. stolní elektronové mikroskopy. Jejich výhodou je nižší pořizovací cena (řádově od 4 mil. Kč), jednodušší obsluha, jednodušší provoz (např. bez potřeby chlazení dusíkem) apod. Technické parametry těchto přístrojů jsou sice oproti „velkým“ strojům horší, pro řadu aplikací ale plně dostačují.



**Obr. 8:** Řez olověným slitkem. Ukázka liniového skenu metodou EDS (vlevo), který byl pořízen podél červené linie na kompozitním BSE snímku (uprostřed). Snímek v SE a vybrané prvkové mapy (vpravo) jsou detailem z červeného obdélníku. Qz – křemen, Pb – kovové olovo. Autor J. Kapusta.

Zmíněné charakteristické **RTG** záření v kombinaci s **EDS** spektrometrem se používá k analýze prvkového složení v „bodě“, „linii“ nebo „ploše“ vzorku. Jednotlivé spektrální čáry prvků jsou poté identifikovány v databázi příslušného softwaru, který zastává také funkci řízení spektrometru. Výsledky mohou být exportovány přímo ve formě spojitého spektra (kvalitativní analýza) nebo porovnány s kalibrovanými standardy a vyjádřeny v hmotnostních procentech příslušných prvků nebo oxidů (kvalitativní analýza). Další aplikací metody **EDS** je tvorba distribučních map vybraných prvků (obvykle 8 prvků) s možností jejich kvantitativní analýzy. Mapování by měla vždy předcházet rekognoskace vzorku prostřednictvím bodových analýz pro vhodnou selekci mapovaných prvků. Důvodem je časová a z toho vyplývající finanční náročnost na pořízení jediné mapy (řádově jednotky hodin; Pollard et al. 2007).



**Obr. 9:** Typické EDS spektrum archeologického vzorku (technické keramiky) s procentuálním obsahem prvků. Autor: V. Bartůněk.

#### 4. 4. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (**XRD**) využívá interakce rentgenového záření s krystalickou látkou k určení její vnitřní krystalové struktury. To umožňuje její identifikaci a případně i kvantitativní určení složení směsi krystalických látek.

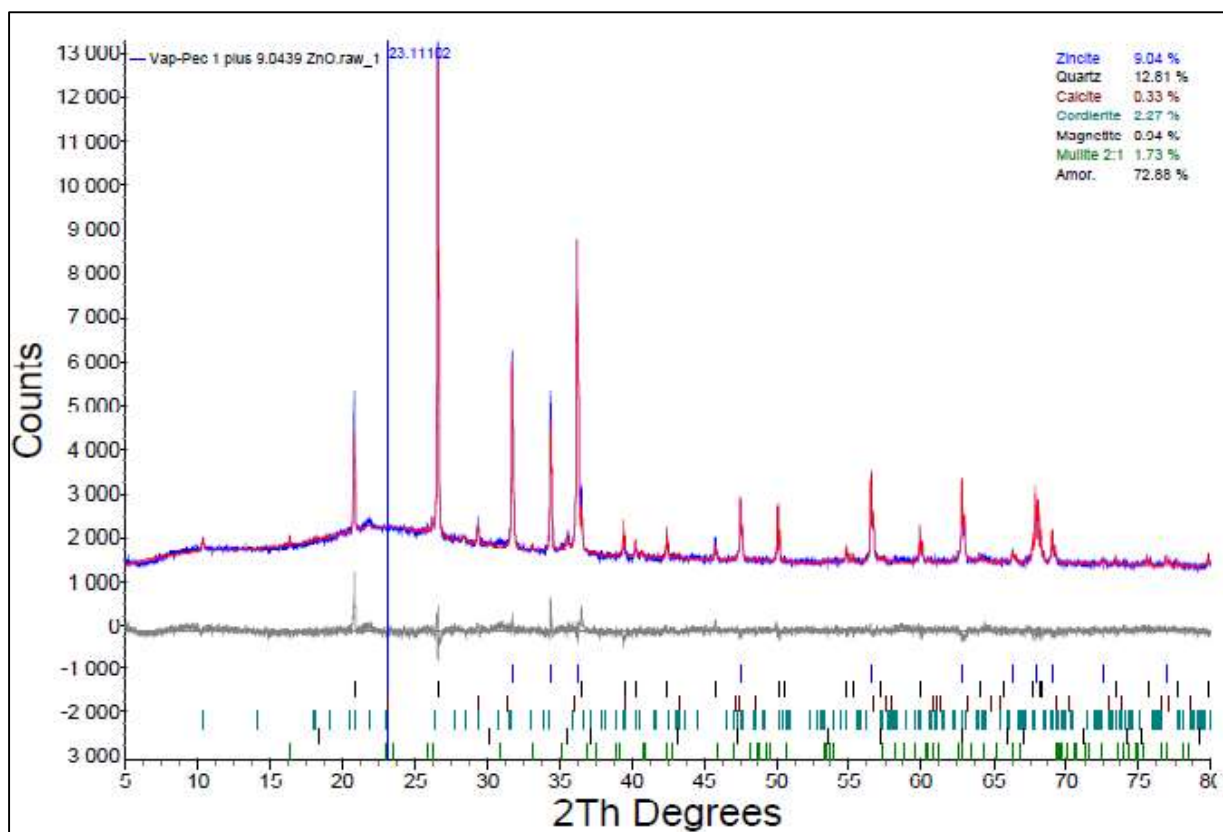
Prášková difrakční analýza je nejběžnější metodou, která je používána k identifikaci pevných krystalických látek (anorganických i organických). Je možné analyzovat kvantitativně směs krystalických látek, jde často dokonce o metodu jedinou. Její použití je proto v geologii (mineralogii), petroarcheologii i archeologii velmi široké. Úspěšně je využívána pro identifikaci nerostů (jako zdrojů nerostných surovin na archeologických lokalitách), při studiu strusek a jiných anorganických ekofaktů a artefaktů metalurgie, sklářství apod., pro identifikaci anorganických i některých organických barviv pigmentů, studium keramiky, malty, mazanice atd.

Dnes nejběžnější je tzv. prášková rentgenová difrakční analýza, při níž je analyzován jemně rozetřený prášek zkoumané látky. Množství vzorku nutné k běžné práškové difrakční analýze je velmi malé (typicky 0,1 g). Vždy je však třeba zvažovat, zda je takto odebrané množství vzorku dostatečně reprezentativní a lze ho považovat za „průměrný“ vzorek. Metoda je v principu nedestruktivní – vzorek není při analýze spotřebován; v praxi je však třeba vzorek odebrat a je velmi obtížné (i když nikoli nemožné) materiál použít znovu např. na jiný typ analýzy.

Přípravu vzorku provádí obvykle archeolog: odebraný vzorek je třeba důkladně ale opatrně rozetřít na jemný prášek, nejčastěji v achátové misce. Tato fáze přípravy vzorku je často zásadní z hlediska kvality později získaného difrakčního záznamu. Pokud je vzorek rozetřen málo, difrakční píky jsou nízké intenzity a záznam není plynulý. Naopak, je-li vzorek rozetřen příliš, nemusí vůbec difraktovat. Pozornost je třeba věnovat i intenzitě roztírání prášku – příliš velké tření (tedy zahřátí) může vést např. ke ztrátě krystalové vody, změně krystalové modifikace apod. Připravený vzorek se podle typu

přístroje upevní na vhodný nosič (do trubičky, na fólii apod.) a někdy se i fixuje lepidlem (je-li lepidlo vodou rozpustné, je přitom třeba dávat pozor na vzorky rozpustné ve vodě).

Cena analýzy jednoho vzorku se liší podle náročnosti: prostá identifikace neznámé fáze stojí od cca 500 do 1.500 Kč; kvantitativní vyhodnocení směsi látek stojí i několik tisíc Kč. Měření je obvykle časově poměrně náročné – pro získání kvalitních dat se pohybuje i v několika hodinách na jeden vzorek. Vlastní analýzu a vyhodnocení provádí specialista na danou problematiku. Na trhu se začínají objevovat přístroje (s příslušným SW na vyhodnocení dat), které umožňují jednodušší analýzy a jejich zpracování i „běžným“ uživatelům. Cena těchto přístrojů se pohybuje zhruba od 3 mil Kč.



**Obr. 10:** Ukázka záznamu rentgenové práškové difrakce. Vzorek (středověká vápenická struska) – červená křivka, programem identifikované fáze - ostatní barvy. Zinkit je do vzorku záměrně vnesen kvůli kvantitativnímu vyhodnocení záznamu. Autoři K. Malý a D. Matýsek

#### 4. 5. Ramanova a infračervená spektroskopie

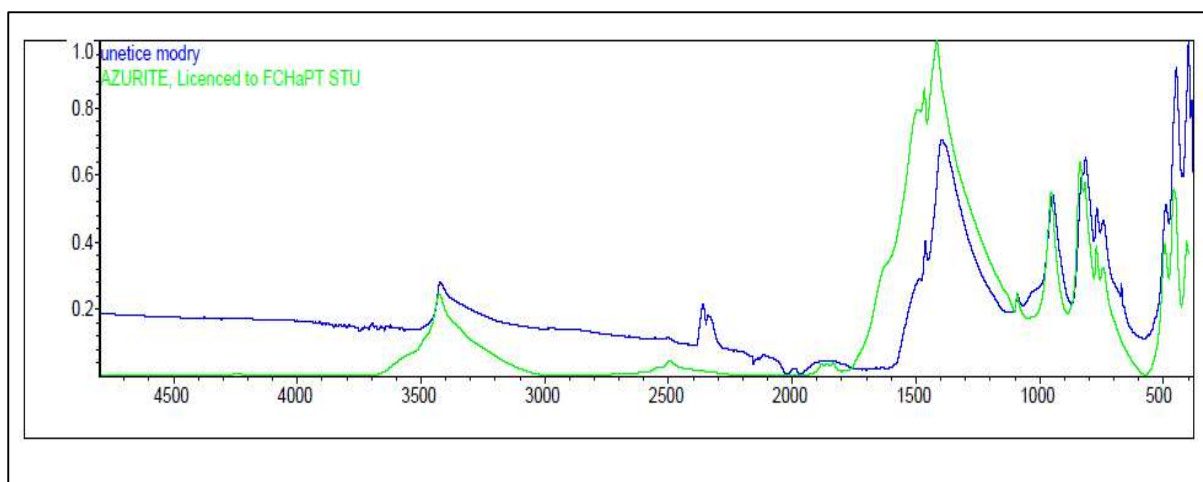
Infračervená spektroskopie (**IR spektroskopie**) je nedestruktivní analytická metoda, která využívá interakce vzorku s infračerveným zářením. Lze ji využít k identifikaci neznámé látky, k identifikaci charakteristických chemických funkčních skupin a za určitých podmínek i ke kvantitativní analýze. Je to jedna ze základních analytických metod organické chemie, úspěšně se však využívá i při analýze anorganických sloučenin. V archeologii je typické použití infračervené spektrometrie (a Ramanovy spektrometrie) pro determinaci barev a barevných pigmentů, barvicích okrů, hlinek apod., oxidačních produktů na kovech, determinaci nerostných surovin (zejm. nekovových – nástrojů, surovin pro výrobu

keramiky), při výzkumu keramiky, malt apod. Metoda se využívá i pro identifikaci organických látek, např. ve zbytcích potravin.

V posledních letech se pro běžné použití nejvíce rozšířily tzv. interferometrické infračervené spektrometry. Pracují na principu interference infračerveného záření; protože záznam vyžaduje matematické zpracování metodou Fourierovy transformace, označuje se tento typ měření jako Fourierovskými transformovanými infračervenými spektrometriemi (běžně ve zkratce **FTIR**). Tento typ přístrojů má řadu výhod. Předností je zejména možnost měřit i silně absorbující vzorky nebo pevné (práškové) vzorky v odraženém světle (reflektanční infračervená spektrometrie). **FTIR** spektrometrie existuje také ve formě infračerveného mikroskopu.

Jednou z metod **FTIR** spektrometrie je tzv. **ATR** technika (attenuated total reflection) založená na totálním odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu (např. diamantu) a patří dnes k nejrozšířenějším. Při použití **ATR** metody není vzorek nijak dále upravován – pouze se umístí do přístroje a je načteno jeho infračervené spektrum. Metoda infračervené spektroskopie je nedestruktivní – z analyzovaného materiálu je ovšem obvykle třeba odebrat vzorek (dnes jsou k dispozici i přenosné přístroje, které umožňují analýzu bez odběru vzorku tzn. například i přímo v terénu). Množství analyzovaného materiálu je velmi malé, typicky se jedná o desítky až jednotky miligramů.

Nejjednodušší moderní **FTIR** infračervené spektrometry lze pořídit za cenu od cca 800.000 Kč, s vybavením pro další typy měření (**ATR** nástavec, reflektanční měření apod.), vyhodnocovacím SW a databázemi spekter je cena od 1 mil. Kč. Samotná analýza negeneruje finanční náklady; při využití komerčních laboratoří je třeba počítat s cenou od několika set Kč za analýzu. Obsluhovat přístroj v **ATR** modifikaci a základní vyhodnocení spekter dokáže provádět po důkladném zaškolení i „nespecialista“.



**Obr. 11:** Ukázka infračerveného absorpčního spektra vzorku (modrá křivka) a jeho porovnání s databází identifikovanou fází azurit – zelená křivka). Autor: K. Malý.

**Ramanova spektroskopie** je nedestruktivní analytická metoda, která využívá interakce vzorku s laserovým zářením. Lze ji využít k identifikaci neznámé látky, k identifikaci charakteristických skupin i ke kvantitativní analýze. Je to metoda ve značné míře komplementární k infračervené spektroskopii.

Ramanovy spektrometry jsou dnes vyráběny i v přenosné variantě jako kompaktní přístroje do velikosti přibližně notebooku. Sonda přístroje, z které vychází laserové záření, je buď integrována přímo do přístroje nebo je připojena pomocí optického kabelu, což umožňuje měření i na jinak obtížně přístupných místech. Běžně se dnes používá Ramanova mikroskopie – velkou výhodou je při ní možnost zacílit měřicí laserový paprsek do konkrétního „bodu“ (o průměru do jednotek  $\mu\text{m}$ ). To

umožňuje minimalizovat množství odebíraného vzorku a dále to také zpřesňuje determinaci zkoumaných fází.

Nejjednodušší Ramanovy spektrometry lze pořídit za cenu od cca 0,5 mil. Kč; v archeologických oborech má nejširší použití Ramanův mikroskop, který podle vybavení, typu SW, knihoven srovnávacích spekter apod. lze zakoupit za cenu od několika milionů Kč.

#### 4. 6. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP)

Metoda je nejčastěji známa pod zkratkou **ICP-AES** (z angl. inductively coupled plasma atomic emission spectrometry), příp. pouze **ICP**. Umožňuje stanovení prvkového složení zkoumaného vzorku, v některých variantách pak i jeho izotopové složení. V archeologii se používá při všech výzkumech, kdy je třeba stanovit nízké obsahy řady prvků, v aplikacích pak pro řešení otázek provenience, datování apod.

Zkoumaný vzorek je nutné převést do roztoku; roztok je následně rozprášen do proudu plynného argonu. Směs pak vstupuje do prostoru kovové spirály, na kterou je přiváděn vysokofrekvenční proud o vysokém napětí. Tím je dosaženo velmi vysoké teploty (cca 6000-10 000°C) a argon i atomy ve zkoumaném roztoku jsou ionizovány – prakticky všechny prvky vytvoří emisní spektrum. Moderní přístroje umožňují stanovit několik prvků zároveň, vyhodnocení provádí software.

K velkým výhodám **ICP-AES** patří velmi nízké detekční limity: u většiny prvků a přístrojů se pohybují na úrovni ppb, v některých případech až na úrovni ppt. Také přesnost analýz i jejich správnost je na velmi dobré úrovni. Stanovit lze většinu prvků periodické tabulky, výjimkou jsou některé nekovy. Z hlediska analytika je nevýhodou nutnost převedení vzorku do roztoku a vysoké pořizovací náklady přístroje.

Z pohledu „zadavatele“ analýz jsou pak nevýhodou vyšší ceny – za stanovení jednoho prvku v jednom vzorku se platí řádově desítky korun. K tomu je nutné připočítat náklady na zpracování vzorku a převedení do roztoku. Tyto náklady mohou (podle typu materiálu) dosahovat i několika set Kč za vzorek.

Metoda **ICP** má řadu instrumentálních variant, jednou z nich je **ICP-MS** (inductively coupled plasma mass spectrometry). Ionizace vzorku je v této metodě prováděna obdobným způsobem jako u metody **ICP-AES**. Vzniklé ionty plazmatu jsou však následně urychleny a rozděleny podle své hmotnosti v zakřiveném magnetickém poli. To způsobí, že na detektor dopadají v daném okamžiku pouze ionty s konkrétní hmotností – v detektoru tím vzniká elektrický signál, který je po zesílení přístrojem zpracován a vyhodnocen. Metoda tedy nepracuje s elektromagnetickým, ale s hmotovým spektrem prvků. Metoda umožňuje stanovit obsahy jinak těžko rozlišitelných prvků. Její velkou předností je i schopnost určovat obsahy některých izotopů.

#### 4. 7. ICP-MS

Variantou **ICP-MS** je tzv. **LA-ICP-MS** – tj. metoda **ICP-MS s laserovou ablací**. Formálně se od ní liší postupem při přípravě vzorku. **ICP-MS** (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) je analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu velmi malých množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Protože je založena na hmotnostní detekci, umožňuje také izotopové analýzy, které jsou pro archeometrii velmi důležité. **LA-ICP-MS** (laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry) je zejména vhodná metoda pro výzkum archeologických objektů a objektů kulturní hodnoty, protože se jedná o výkonný nástroj, který kombinuje vzorkovací zařízení schopné odebírat

velmi malá množství materiálu, a to bez zanechání viditelného poškození na povrchu předmětu. Následně funguje jako vysoce citlivý analytický nástroj, který v krátkém čase změří širokou škálu prvků a případně i jejich izotopů v anorganických vzorcích.

Při měření **LA-ICP-MS** je vzorek upraven do podoby leštěného nábrusu a je pozorován v mikroskopu. To umožňuje vybrat přesně definované místo pro analýzu – v tomto zvoleném „bodě“ (jeho velikost je kolem X0 až X00  $\mu\text{m}$ ) je vzorek odpařen působením laserového paprsku (proto „laserová ablace“).

**LA-ICP-MS** umožňuje stanovit i velmi nízké obsahy prvků, detailně vybrat místo analýzy a sledovat tak podrobně složení vzorku; díky možnosti stanovení poměrů izotopů je používána v archeologii i pro řešení problematiky provenience, v geologii pro geochronologické účely apod. Nevýhodou je velmi vysoká pořizovací cena přístroje, náročnost vlastní analýzy (včetně drahého provozu) a z toho vyplývající vysoká cena analýz.



## 5. Závěr

Metodika popisuje základní přístupy k odběru vzorků z velkých souborů a na příkladech jednotlivých materiálových skupin, které se z hlediska praktického provádění smysluplných archeometrických analýz jeví jako nejvíce problémové (strusky, železné artefakty, slitiny mědi, mazanice, keramika, sklo a sklolutní odpad), je demonstrován praktický postup primární selekce vzorků.

Metodika se zaměřuje na chybějící oblasti analytiky archeologického materiálu, kterým je věnováno málo pozornosti i v nejnovější odborné monografii „Moderní chemická analýza v archeologii“ (Bednář – Kučera 2021).

Metoda	Investiční náklady	Náklady na provoz	Přínos v archeometrii (výhled)
Metalografie/optická mikroskopie	++	+	+++(+)
XRF/pXRF	+++/+	++/+	+++/**
SEM-EDS	++++	++	++++
XRD	+++	+	++(+)
Mikroskopická Ramanova nebo IČ spektroskopie	++++	++	++(**)
ICP-AES	++++	+++	+++
ICP-MS	+++++	++++	+++++

Tab. 2. Srovnání metod podle relativních investičních a provozních nákladů (rok 2021).

Inovativnost či pokrokovost postupů, které jsou hlavním předmětem této metodiky, tzn. primární selekce artefaktů z velkého množství, je hlavně v tom, že dává primárnímu výběru vzorků přesná pravidla a je bezpečně využitelná i opakovaně. Znamená to, že při jejím důsledném použití lze zpracovávat, vědecky vyhodnocovat a vzájemně porovnávat výsledky prvkových analýz např. měďnatých slitin z různě velkých souborů bronzových artefaktů (meče, hřivny, žebra, sekerky), pocházejících z různých území. Dosažené výsledky analýz těchto různých (a libovolného počtu) souborů budou mít totiž statisticky shodnou hodnotu.

## 6. Seznam použité literatury

- Agricola, J. 1559: Dvanáct knih o hornictví a hutnictví, překlad B. Ježka aj. Hummela, Praha 1933.
- Richardson, M., Gajewski, B 2003: Archaeological Sampling Strategies. Oxford.
- Rosenstock, E., Ebert, J., Martin, R. 2019: Human stature in the Near East and Europe ca. 10,000-1000 BC: its spatiotemporal development in a Bayesian errors-in-variables model. *Archaeol Anthropol Sci* 11, 5657–5690. <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00850-3>
- Artioli, G. 2010: Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science. Oxford.
- Asmus, B. 2012: Medieval Copper Smelting in the Harz Mountains, Germany. – Deutsches Bergbau-Museum Bochum, 1–396.
- Bachmann, H. G. 1982: The Identification of Slags from Archaeological Sites. London.
- Beckhoff, B. Kanngießer, B. Langhoff, N. Wedell, R. Wolff, H. 2006: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer.
- Bednář P., Kučera L. (eds.) 2021: Moderní chemická analýza v archeologii, I. díl. Olomouc.
- Binford, L. R. 1964: “A Consideration of Archaeological Research Design,” *American Antiquity* 29 (4): 425–41.
- Blakelock, E. 2014: Analysis of four slag samples from Ahvenkoski, Viirankoski, Koirankallio and Myllykylä. *ArchaeoMaterials Report* 1. Keighley
- Bursák, D., Kacl, P., Trojánková, O., Zavřel, J. 2018: Hutnictví železa v industriální osadě v Praze-Bubenči. Příklad dílny z doby římské z Papírenské ulice, *Archaeologica Pragensia* 24, 363–408.
- Buxeda i Garrigós, J., Madrid Fernández, M. 2017: Designing Rigorous Research: Integrating Science and Archaeology. In Hunt, A. (ed.) *Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press.
- Crew, P. 1996 (online): Bloom refining and smelting slags and other residues. *Historical Metallurgy Society: Archaeology Datasheet* No. 6.
- Dunster, J. – Dungworth, D. 2012: Blacksmiths' Fuel: the analysis of slags from archaeological and contemporary iron-working, *Research Report Series* no.16-2012, 1–19.
- Đuriš, J. 2015: Radzovce v dobe popelnicových polí. *Architektonická rekonštrukcia stavieb na základe analýzy mazanice*. Nitra.
- Ettler, V., Johan, Z. 2003: Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. – *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 1005–1012.
- Ettler, V., Červinka, R., Johan, Z. 2009a: Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram District, Czech Republic): toward estimation of historical smelting conditions. – *Archaeometry*, 51, 6, 987–1007.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M. 2009c: Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. – *Applied Geochemistry*, 24, 1–15.
- Ettler, V. – Johan, Z. – Vítková, M. – Skála, R. – Kotrlý, M. – Habler, G. – Klementová, M. 2012: Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. – *Journal of Hazardous Materials*, 221–222, 298–302.
- Ettler, V., Johan, Z., Zavřel, J., Wallisová, M. S., Mihaljevič, M. Šebek, O. 2015: Slag remains from the Na Slupi site (Prague, Czech Republic): evidence for early medieval non-ferrous metal smelting. – *Journal of Archaeological Science*, 53, 72–83.
- Frahm, E. 2018: Ceramic studies using portable XRF: From experimental tempered ceramics to imports and imitations at Tell Mozan, Syria. Hauptmann, A. 2007: *The Archaeometallurgy of Copper. Evidence from Faynan, Jordan*. – (Publication of the Deutsches Bergbau-Museum Bochum 155). Berlin: Springer.

Hunt, A. M. W., Speakman R. 2015: Portable XRF analysis of archeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 53, 626–638.

Geisler, M., Malý, K. 2006: Výsledek výzkumné sezóny 2004 a doklady železářské produkce ze středověkého městečka ve Žďáru nad Sázavou, *Archeologia technica* 17, 107–110.

Hons, D. 2020: Stavební techniky a postupy na základě analýzy souborů mazanic z doby bronzové a halštatské v regionu středního Pomoraví. Rkp. nepubl. dipl. práce. Uloženo v archivu ÚAM FF MU Brno. Dostupné z: <[https://is.muni.cz/auth/th/h11yz/HONS\\_magisterska\\_diplomova\\_prace.pdf?info=1](https://is.muni.cz/auth/th/h11yz/HONS_magisterska_diplomova_prace.pdf?info=1)>

Jordá, J., Manuel Miguel, Jordan, M. M., Ibanco-Cañete, R., Montero, M. A., Labarta, J., Sánchez-Sánchez, A., Cerdán, M. 2015: Mineralogical analysis of ceramic tiles by FTIR: A quantitative attempt. *Applied Clay Science*. 115, 1–8. DOI: 10.1016/j.clay.2015.07.005

Ellery, F. 2018: Ceramic studies using portable XRF: From experimental tempered ceramics to imports and imitations at Tell Mozan, Syria,

*Journal of Archaeological Science*, Volume 90, 12–38, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.12.002>.

Kądziołka, K., Pietranik, A., Kierczak J., Potysz, A., Stolarczyk, T. 2020: Towards better reconstruction of smelting temperatures: Methodological review and the case of historical K-rich Cu-slugs from the Old Copper Basin, Poland. – *Journal of Archaeological Science*, 118, 1–19.

Kapusta, J., Dolníček, Z., Malý, K. 2013: Středověké baryem bohaté strusy po tavbě polymetalických rud na vybraných lokalitách v Jihlavě. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 188–192.

Kapusta, J., Dolníček, Z., Malý, K., Hrubý, P. (2017): Strusky po tavbě polymetalických rud z lokality Jihlava U mlékárny. – *Archeologia technica*, 28, 1, 28–135.

Kmeťová, P. – Hladíková, K. – Ggregor, M. 2010: Plasticky zdobená mazanice z Lévic-Géne. In: Furmánek, V. – Miroššayová, E. (eds.): Popolnicové polia a doba halštatská: zborník referátov z X. medzinárodnej konferencie „Popolnicové polia a doba halštatská“, Košice, 16.–19. september 2008, Nitra, 139–160.

Knoll, F. 2018: Rot, Weiß, Schwarz – Die Wandmalerei Mitteldeutschlands während der späten Bronze-/frühen Eisenzeit (1300–450 v. Chr.) im europäischen Kontext. Halle.

Kolitsch, U., Brandstätter, F., Schreiber, F., Fink, R., Auer, C. 2013: Die Mineralogie der weltweit einzigartigen Schlacken von Waitschach, Kärnten. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien, Serie A*, 115, 19–87.

Kuna, M. – Němcová, A. a kol. 2012: Výpověď sídlištního odpadu. Nálezy z pozdní doby bronzové v Roztokách a otázky depoziční analýzy archeologického kontextu. Praha.

Malý K., Daňa M., Kapusta J. 2019: Možnosti a omezení ručních XRF analyzátorů při analýzách bronzů. *Archeologia technica*, 30, 2019, 84–88.

Manasse, A., Mellini, M. 2002a: Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 3, 187–198.

Manasse, A. – Mellini, M. 2002b: Archaeometallurgic slags from Kutná Hora. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 8, 369–384.

McDonnell, G. 1986: The Classification of Early Ironworking Slags. Unpublished PhD thesis. Birmingham, University of Aston.

McDonnell, G. 1987: The study of early iron smelting residues. In: Essays Presented to R. F. Tylecote at the 1984 Symposium of the UISPP Comité Pour la Sidérurgie Ancienne Held in Belfast, N. Ireland, 16th–21st September 1984. Belfast, 47–52.

Noll, W., Heimann, B. R. 2016: Ancient Old World Pottery: Materials, Technology, and Decoration. Schweizerbart Science Publishers.

Nováček, K. 2000: Výroba a zpracování kovů na sídlišti u sv. Petra na Poříčí v Praze – The metalworking at the St. Peter's settlement area at Prague, *Archaeologica Pragensia* 15, 219–230, 233–241.

- Nováček, K. 2002: Předběžný rozbor archeometalurgických nálezů z areálu bývalých kasáren Jiřího z Poděbrad na náměstí Republiky v Praze 1 (zjišťovací výzkum v letech 1998–1999) – Preliminary analysis of the archaeometallurgical finds from the area of the former George of Poděbrady barracks on nám. Republiky in Prague 1 (test trenching in 1998–1999), *Archaeologica Pragensia* 16, 295–298.
- Orton, C. 2000: *Sampling in Archaeology*, Cambridge: Cambridge University Press.
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., Seal II, R. R. 2014: Characteristics and environmental aspects of slag: A review. – *Applied Geochemistry*, 57, 236–266.
- Pleiner, R. 2006: *Iron in Archeology, Early European Blacksmiths*. Praha.
- Podliska, J., Zavřel, J. 2006: K problematice identifikace a interpretace archeometalurgického materiálu na příkladu raně středověké Prahy. *Archaeologia historica* 31, 389–402.
- Pollard, M. Batt, C. Stern, B. Young, S. M. M. 2007: *Analytical Chemistry in Archaeology*. United States of America: Cambridge University Press.
- Redman, C. L. 1987: Surface Collection, Sampling, and Research Design: A Retrospective,“ *American Antiquity* 52(2): 249–65.
- Rehren, T., Schneider, J., Bartels, C. 1999: Medieval lead-silver smelting in the Siegerland, West Germany. – *Journal of the Historical Metallurgy Society*, 33, 2, 73–84.
- Selskienė, A. 2007: Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery iron-making proces, *Chemija* 18 (2), 22–28.
- Serneels, V, Perret, S. 2003: Quantification of smithing activities based on the investigation of slag and other material remains. In: *Archaeometallurgy in Europe. Proceedings from International Conference: Archaeometallurgy in Europe, Vol 1. Milano*, 469–478.
- Ströbele, F., Wenzel, T., Kronz, A., Hildebrandt, H., Markl, G. 2010: Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany)—an approach to process reconstruction. – *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2, 191–215.
- Tumiati, S., Casartelli, P., Mambretti, A., Martin, S., Frizzo, P., Rottoli, M. 2005: The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d’Aosta, western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, 42, 2, 317–340.
- Vanaecker, M., Nomade, A. C., Bril, H., Laureyns, J., Lenain, J. F. 2014: Behavior of Zn-bearing phases in base metal slag from France and Poland: A mineralogical approach for environmental purposes. – *Journal of Geochemical Exploration*, 136, 1–13.
- Vaněk, V., Velebil, D. 2007: Staré hutnictví stříbra. – *Stříbrná Jihlava 2007*, 188–205.
- Vítková, M., Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M. 2010: Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. – *Mineralogical Magazine*, 74, 581–600.
- Yan, B., Liu, S., Chastain, M. L. et al. 2021: A new FTIR method for estimating the firing temperature of ceramic bronze-casting moulds from early China. *Sci Rep* 11, 3316. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82806-z>
- Zavřel, J. 1997: Iron making in the centre of Prague basin and possible origin of the name of the Town of Praha (Prague). In: *Život v archeologii středověku. Sborník příspěvků věnovaných Miroslavu Richterovi a Zdeňku Smetánkovi*, Praha: Archeologický ústav AV ČR, 667–675.
- Zhou, W. – Martínón-Torres, M. – Chen, J. – Li, Y. (2014): Not so efficient, but still distilled: the technology of Qing Dynasty zinc production at Dafengmen, Chongqing, southwest China.
- Zůbek, A. 2002: Výsledky analýzy souboru fragmentů vypálené mazanice z Malenovic – “Mezicestí” (okr. Zlín), *Pravěk Nová řada* 12, 115–120.

## 7. Technické zkratky

AAS	atomová absorpční spektroskopie
ATR	zeslabený úplný odraz
BEI, BSE	zobrazování pomocí zpětně odražených elektronů
BET	metoda Brunauer–Emmett–Teller
DTA	diferenční termická analýza
ED, EDS, EDX	energie disperzní (detektor)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ICP	indukčně vázaná plazma
ICP-AES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	indukčně vázaná plazma s hmotnostní detekcí
IR	infračervená (oblast záření)
LA-ICP-MS	laserová ablace indukčně vázaná plazma s hmotnostní detekcí
RTG	rentgenové (záření)
SEI	zobrazování pomocí sekundárních elektronů
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
WD	vlnově disperzní (detektor)
XRD	rentgenová difrakce
XRF	rentgenová fluorescence
pXRF	přenosná rentgenová fluorescence