



národní
úložiště
šedé
literatury

Metodika nové metodologie výzkumu artefaktů pomocí pokročilých metod

Hrubý, Petr; Bartůněk, Vilém ; Martinec, Marek ; Palounek, David ; Bíšková, Jarmila ; Gašpar, Adam ; Havlíková, Markéta ; Hons, David ; Kapusta, Jaroslav ; Kmošek, Matěj ; Malý, Karel ; Zavřel, Jan
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-519878>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 16.08.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Metodika nové metodologie výzkumu artefaktů pomocí pokročilých metod

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 Bartůněk, Marek Martinec, David Palounek, Jarmila Bíšková, Adam Gašpar, Markéta Havlíková, David Hons, Jaroslav Kapusta, Matěj Kmošek, Karel Malý, Jan Zavřel

Brno

2022

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 960/2023 OVV a Sp. Zn. MK-S 13932/2019 OVV **Osvědčení č.285 o uznání uplatnění metodiky.**

Obsah

1. Cíl metodiky a cílová skupina uživatelů	5
2. Materiálové skupiny	7
2. 1. Strusky	7
2. 1. 1. Klíčová otázka analytického výzkumu strusek	7
2. 1. 2. Základní kategorizace strusek podle obsahu železa a dalších kovových prvků	7
2. 1. 3. Současné metody analýz strusek	8
2. 2. Železné artefakty.....	9
2. 2. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu železných artefaktů	9
2. 2. 2. Současné metody analýz železných artefaktů	9
2. 3. Slitiny mědi.....	9
2. 3. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu artefaktů z měďnatých slitin	9
2. 3. 2. Současné metody analýz artefaktů z měďnatých slitin	10
2. 4. Mazanice.....	10
2. 4. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu mazanic	10
2. 4. 2. Současné metody analýz mazanic	11
2. 5. Keramika	11
2. 5. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu keramiky	11
2. 5. 2. Současné metody analýz keramiky	11
2. 6. Sklo, sklářské pánve a sklohutní odpad	12
2. 6. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu skla, sklářských pánví a sklohutního odpadu	12
2. 6. 2. Současné metody analýz skla, sklářských pánví a sklohutního odpadu	12
3. Metody pokročilých laboratorních analýz vzorků vytčených materiálových skupin	13
3. 1. Metalografie.....	13
3. 2. Rentgenová fluorescence.....	15
3. 2. 1. Základní uspořádání rentgenově fluorescenčních spektrometrů	15
3. 2. 2. Důležité technické parametry ED-XRF spektrometrů	16
3. 2. 3. Typické využití ED-XRF spektrometrů pro měření archeologických vzorků	16
3. 2. 4. Velikost, tvar a homogenita vzorku pro analýzy ED-XRF spektrometrem	16
3. 2. 5. Analýza vzorků a použití vzorkovnic pro ED-XRF	17
3. 2. 6. Metodický postup přípravy vzorku a měření pomocí ED-XRF	17
3. 3. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....	18
3. 3. 1. Skenovací elektronová mikroskopie	18
3. 3. 2. Metodický postup přípravy měření SEM-EDS	19

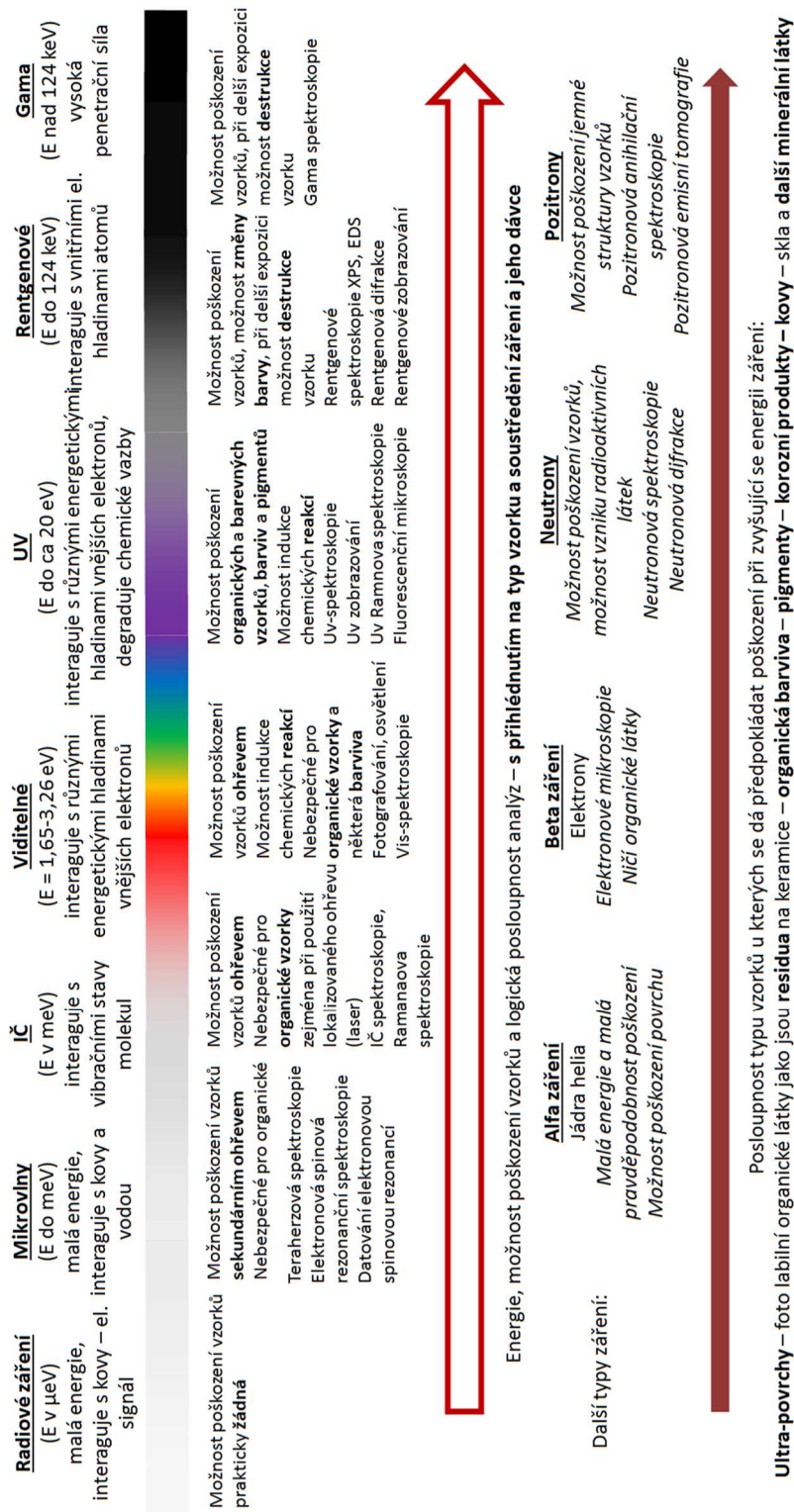
3. 4. Rentgenová difrakční analýza	22
3. 4. 1. Základní charakteristika rentgenové difrakční analýzy	22
3. 4. 2. Množství, orientace a tvary vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu	23
3. 4. 3. Další typy vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu	24
3. 4. 4. Vyhodnocení difraktogramů rentgenové difrakční analýzy	25
3. 5. Ramanova a infračervená spektroskopie.....	26
3. 5. 1. Základní charakteristika Ramanovy a infračervené spektroskopie	26
3. 5. 2. Výhody a nevýhody Ramanovy a infračervená spektroskopie	27
3. 5. 3. Pokročilé techniky vibrační spektroskopie	28
3. 5. 4. Metodický postup přípravy měření technikami vibrační spektroskopie	28
3. 6. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP).....	29
3. 6. 1. ICP-MS	29
3. 6. 2. Výhody a nevýhody jednotlivých systémů ICP	30
3. 6. 3. ICP analýzy pro archeologický průzkum	30
3. 6. 4. Metodický postup přípravy vzorku a měření pomocí ICP	31
3. 7. Mikroskopie (optická mikroskopie, digitální mikroskopy).....	31
3.7.1. Optická mikroskopie	31
3.7.1.1. Základní typy optických mikroskopů	32
3.7.2. Digitální mikroskopie	32
3.7.3. Metodický postup mikroskopie v traseologické analýze artefaktů	33
3.7.4. Další typy vzorků archeologického materiálu pro mikroskopii	33
4. Závěr	34
5. Seznam použité literatury	35
6. Technické zkratky	35

1. Cíl metodiky a cílová skupina uživatelů

Metodika předkládá analytické metody pokročilého zkoumání archeologických nálezů z různorodých materiálů. Zaměřuje se jak na finančně, časově i instrumentálně více či méně náročné metody, které přinášejí, největší informační přínos pro zkoumání movitých nálezů z různých hledisek. Názorným a přehledným způsobem předkládá u jednotlivých materiálových skupin výzkumné otázky, které lze pomocí pokročilých laboratorních analýz klást, a odpovídajícím způsobem i zodpovídat. Předložená metodika plynule navazuje na „Metodiku předlaboratorní selekce vzorků pro analýzy z velkých souborů“, vytvořenou a certifikovanou v roce 2021 shodným týmem v rámci projektu NAKI II (č. DG20P02OVV007) s názvem „Pokročilé archeometrické metody získávání kvalitních dat k velkým souborům artefaktů“.

Předložená metodika se oproti předcházející však neomezuje pouze na nejschůdnější a nejprístupnější analytické metody, ale naopak zahrnuje převážně pokročilejší a tím pádem finančně, časově, personálně i instrumentálně nákladnější metody, umožňující získat co největší množství informací z individuálních vhodně zvolených nálezů, i na úkor případné destruktivity vůči předmětu/vzorku. Informace získané pokročilými metodami slouží například k identifikaci charakteru předmětu, jeho provenience, způsobu jeho výroby a užívání. V mnoha případech je nutné jednotlivé analytické metody vzájemně kombinovat, a tím prohlubovat míru poznání předmětu. Pro řádné vyhodnocení a interpretaci je nutné získané výsledky konfrontovat s dalšími analytickými výstupy obdobných nálezů. Kvalita získaných informací se zásadně odvíjí nejen od vhodně zvolených a kvalitně provedených analýz, ale také od vhodně stanovených a artikulovaných výzkumných otázek, na které mají analýzy pomoci odpovídat. S nevhodně zvolenou výzkumnou otázkou se i sebevětší počet nákladných analýz bude míjet účinkem a neposkytne kýžené výsledky. Proto je nutné apelovat na řádné promyšlení výzkumných otázek před prováděním analýz a až na jejich základě zvolit a nechat provést příslušné analytické zkoumání.

Cílovou skupinou předložené metodiky jsou převážně pracovníci archeologických institucí, provádějících terénní archeologické výzkumy a vědecký výzkum založený na studiu archeologického materiálu, dále pracovníci sbírkotvorných institucí v podobě muzeí i univerzit pracující s archeologickými nálezy ve výuce, vědě a výzkumu. Zvláště těm má metodika posloužit jako podklad pro volbu nejvhodnějších a informačně nejprínosnějších metod, vzhledem k příslušným výzkumným otázkám. Dalšími uživateli jsou techničtí pracovníci a operátoři analytických přístrojů, kteří provádějí základní vyhodnocení surových dat. Pro ně má tato metodika sloužit k alespoň základnímu seznámení se specifiky jednotlivých materiálových skupin archeologických nálezů a výpovědním možnostem v rámci archeologického zkoumání.



Obr 1. Záření, které může ovlivňovat vzorky při různých analýzách a jeho relativní nebezpečnost v závislosti na typu záření. Jsou zde uvedeny typy záření, které mohou analyzovaný objekt ovlivňovat. Je logické, že je vhodné pro první analýzy použít prostředky, které ovlivňují daný objekt nejméně, a poté zvyšovat možná rizika. Tomu vcelku odpovídá využití méně energetických prostředků – v případě optického i spektroskopického pozorování tedy záření. Vlnová délka (frekvence, energie) záření ale není jediným faktorem. Velmi důležitými a v podstatě klíčovými faktory jsou také intenzita ozáření, plocha ozáření a délka ozáření objektu. Proto je nutné postupovat i podle těchto kritérií a například při použití Ramanovy spektroskopie volit intenzitu laseru podle typu materiálu, či v případě elektronové mikroskopie intenzitu elektronového svazku.¹ Dále je nutné uvažovat i další podmínky měření. Například v případě elektronové mikroskopie je vzorek umístěn do vakua, což může poškodit jeho integritu, zejména pokud obsahuje množství adsorbovaných těkavých látek, například vody.²

¹ Při analýze Ramanovou spektroskopií většinou lze volit mezi několika různými lasery (jejichž hodnoty energie jsou diskrétní, nikoli spojité), tuto hodnotu tedy nelze „nastavit“. Může také nastat situace, že analýza Ramanovou

2. Materiálové skupiny

Archeologické nálezy zahrnují široké spektrum materiálů movitého i nemovitého charakteru. Pro jejich řádné analytické zkoumání je tak nutné reflektovat specifika jednotlivých materiálových skupin, protože zvláště pokročilé analytické metody jsou univerzálně využitelné pouze omezeně, respektive jejich výpovědní hodnota se při pokusu o univerzální aplikaci výrazně snižuje. Předložené materiálové skupiny zahrnují nejčastěji se vyskytující kategorie. Méně obvyklým materiálům (např. organické materiály) je věnována, vzhledem ke komplexnosti jejich výzkumu a výrazně nižšímu výskytu, úměrně menší pozornost. U jednotlivých materiálových skupin jsou uvedeny hlavní charakteristiky materiálu a nejzásadnější výzkumné otázky, včetně příslušných analytických metod, kterými je možné tyto otázky podrobovat zkoumání.

2. 1. Strusky

Strusky vznikají jako vedlejší produkt termických procesů přírodního (např. vulkanická činnost) nebo antropogenního původu (např. metalurgie). Strusky v archeologických souvislostech jsou nejčastěji spojeny s metalurgií (výroba a zpracování kovů). Protože strusky nejsou primárním, nýbrž vedlejším produktem (odpadem) této činnosti, nacházejí se obvykle v blízkém okolí někdejších výrobních metalurgických zařízení, jejichž jsou tak prostorovým indikátorem. Prvkové i fázové složení strusek bývá značně nehomogenní a je ovlivněno jak fyzikálně-chemickými procesy v době jejich tvorby, tak v době po uložení předmětů do země, kdy jsou ovlivňovány místními podmínkami.

2. 1. 1. Klíčová otázka analytického výzkumu strusek

Při výzkumu strusek bylo a je klíčovou otázkou, z jakého výrobního procesu pocházejí. Analýzou, prvkového složení (XRF, AAS, PIXE, SEM/EDS, ICP apod.) je možné identifikovat hlavní materiálové komponenty strusky. Zásadní je identifikace typu zpracovávaného kovu nebo jeho rudy charakteristické přítomností/vyšší koncentrací Fe, a samozřejmě dalších kovových prvků (zejm. Cu, Ag, Pb, Sn, Zn).

2. 1. 2. Základní kategorizace strusek podle obsahu železa a dalších kovových prvků

Strusky po tavbě 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).

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. U železářských strusek je charakteristická absence ostatních běžně zpracovávaných kovů vyjma železa, které je kromě zpracovávaného materiálu přítomné v zemské kůře v nemalém zastoupení. U železářských strusek je základní otázkou odlišení hutnických a kovářských strusek. Vzhledem k velmi podobnému

spektrometrii nemůže být uskutečněna, neboť uspokojivé výsledky má v tom konkrétním případě pouze při použití laseru o vyšší energii.

² V případě elektronové mikroskopie lze u řady přístrojů použít tzv. *low vacuum* mode, vhodný pro vzorky, které nesnesou vakuum, nebo nemohou být pokryty vodivou vrstvou.

materiálovému složení obou těchto typů strusek je to však nejjednodušší úkol. V některých případech bylo prokázáno, že hutnické strusky mají zřejmě vyšší obsah manganu než kovářské. Mangan se v průběhu redukce železa totiž uvolňuje do hutnické strusky a do dalšího kovářského zpracování ho tak přechází výrazně menší množství. V případě absence tohoto indikátoru je však analytik odkázán téměř výhradně na hodnocení odlišné morfologie strusek. Strusky tvořící kumulace v místech železářských dílen vznikaly hlavně při hutnické výrobě a kovářském zpracování železa a jejich rozlišení je často problematické. Nistějové hutnické strusky a kovářské strusky mohou mít podobný vzhled. Vizualní zhodnocení strusek proto nemůže být dostatečné pro spolehlivé stanovení jejich druhu (Selskienė 2007, 22). Na základě pokusů s makroskopickým roztříděním velkých souborů železářských strusek dle 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 (Nováček 2000; Nováček 2002). Závěry bývají v rozporu s nálezovými okolnostmi v místech archeometalurgických pracovišť (Podliska – Zavřel 2006).

2. 1. 3. Současné metody analýz strusek

Elektronová mikroskopie a EDS analýzy – vzorky lze předběžně vyhodnotit i touto (jinak sofistikovanou laboratorní) metodou. Přináší informace o fázovém a chemickém složení strusek i jejich fázi.

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 stanovit lehké prvky (zpravidla po Mg), nemožnost odlišovat množství 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.

Analýza prvkového složení strusek výše uvedenou metodou 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 méně významná než u vzorků, které byly metodou **pXRF** analyzovány v rozpráškovaném a homogenizovaném stavu. To je 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 asi 0,6–0,7; pro Ag nebyla statisticky významná korelace vůbec zjištěna.

Metody molekulární spektroskopie (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.

Analýza fázového složení strusek (XRD, metalografie, petrografický výbrus) slouží u strusek k určení fázového/minerálního složení, mikrostruktury a chemického složení. Tyto výsledky napovídají o charakteru procesů vzniku strusek včetně technologie tavby, teploty zpracování, vstupních surovinách nebo redukčním či oxidačním prostředí při jejich vzniku. Základem strusek bývá skelná fáze. U strusek po tavbě 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 tavbě barevných kovů a stříbra jsou typické ryzí barevné kovy (Pb, Cu Ag aj.), sulfidy Cu, Pb, Fe aj. a sulfoarsenitany, sulfoantimonitany barevných kovů atd.

2. 2. Železné artefakty

Železo na našem území od doby železné převážilo nad ostatními materiály především pro výrobu nástrojů, zbraní, ale například i šperků. 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 kovářsky. Jde o početně zastoupenou materiálovou skupinu artefaktů nalézáných při archeologických výzkumech a průzkumech. Železné artefakty však značně korodují, takže například oproti slitinám mědi tvoří objemné krusty korozních produktů, které spolu se zeminou často zakrývají původní tvar předmětu. Jeho identifikace, natož typologické určení, je tak obtížné i po konzervátorském ošetření.

2. 2. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu železných artefaktů

O samotném procesu výroby přináší více informací metalurgický odpad, tzn. struska, než finální železné výrobky. Železný artefakt nese informace o svém tvaru, funkci, technologii výroby a o užívání. Důležité informace, například o doprovodných organických materiálech (textil, kůže, dřevo apod.), způsobu výzdoby, či charakteru místa uložení jsou však uloženy i v korozních produktech.

2. 2. 2. Současné metody analýz železných artefaktů

Železné artefakty jsou z hlediska analytického hodnocení rezistentní vůči klasickým metodám. Například **XRF** prvková analýza je až na výjimky relevantní pro identifikaci pokovení železného předmětu (například cínování), případně pro poznání korozních produktů. Klíčová je u želez rentgenografie (**RTG**), případně rentgenová tomografie (**CT**), která umožňuje nedestruktivně určit stav zachování předmětu (kovové jádro, lomy), tvar, konstrukci, výzdobu (rytí, tuzování), a to i v případě velmi zkorodovaných předmětů. Velmi prospěšnou metodou je analýza pomocí **metalografie**, která však vyžaduje odebrání vzorku vyříznutím části 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. Pro poznání **legování** má význam analýza obsahu uhlíku (**C**), popřípadě fosforu (**P**).

2. 3. Slitiny mědi

Měď (*Cuprum*, Cu) byla nejrozšířenějším neželezným kovem v pravěku a rané době dějinné. Je to měkký, tažný, houževnatý kov s výbornými ličimi vlastnostmi (bod tání 1083°C). Mezi její nejčtenější slitiny v archeologickém materiálu patří tzv. cínový bronz. Jde o záměrnou slitinu, v níž jednotlivé přídavné prvky ovlivňují fyzikální vlastnosti kovu a mohou podat informace o použité surovině i samotné funkční podstatě předmětu. Artefakty ze slitin mědi jsou v archeologických souvislostech nacházeny velmi čteně, od jednotlivých kusů a úlomků až po celky o desítkách kusů. Fenoménem je také záměrné hromadné ukládání artefaktů v depotech.

2. 3. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu artefaktů z měďnatých slitin

Analýzou měděných artefaktů získáme primárně informace o jejich výrobě a způsobech, jakými byly v praxi používány nebo dokonce i zničeny. Druhotně lze získané poznatky využít ke studiu tehdejších společností, jejich technologických a uměleckých schopností či jejich symbolického smýšlení.

2. 3. 2. Současné metody analýz artefaktů z měďnatých slitin

Při rozmanitosti typů a druhů artefaktů ze slitin mědi je nezbytná určitá predikce očekávaných výsledků a podle toho i zvolení správných postupů a míst vzorkování artefaktů. Např. u 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. Většina laboratorních analýz vyžaduje menší či větší zásah do struktury předmětu a naruší jejich vzhled, je proto vhodné k analýzám použít artefakty ve fragmentálním, či jinak narušeném stavu.

K základnímu a bezpečnému určení slitiny lze využít **p-XRF**, avšak množství takto zjištěných přídavných prvků přesně neodpovídá reálným hodnotám. Při analýzách očištěného povrchu jsou výsledky měření **pXRF** reprezentativní a zatížené relativně malou chybou (u makroprvků do 3 relativních procent). Měření na neočištěném povrchu s korozními produkty vnáší do měření neodhadnutelnou chybu o velikosti desítek relativních procent. 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 „klasických“ metod (**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 určené k ukládání do hrobů). 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, žihání apod.). Všechny tyto analýzy vyžadují menší či větší zásah do struktury předmětu a naruší jejich vzhled, je proto vhodné použít k těmto analýzám 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), otvor 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 uložení všech produktů odebraných z povrchu v průběhu konzervace.

2. 4. Mazanice

Jako mazanice označujeme přepálený hliněný materiál z nadzemních konstrukcí a jejich vnitřního vybavení. Vznikají zpravidla během požáru konstrukce, díky čemuž se vypálí a zachovávají. V archeologických kontextech ze všech historických období může být mazanice zastoupena od jednotek kusů po mnohatisícové soubory.

2. 4. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu mazanic

Jde zpravidla o jediný archeologický materiál, který lze využít ke zkoumání alespoň některých prvků nadzemních struktur, jejichž negativní otisky se ve fragmentech mazanic mohou zachovat. Cenné informace mohou poskytnout i fragmenty s vnější plochou, na nichž mohou být zbytky hliněných či barevných omítek nebo barev, někdy i plastická výzdoba. Pokročilými prvkovými, fázovými a petrografickými analýzami lze exaktně poznávat stavební a technologické úpravy mazanicového

materiálu, který tvořil významnou složku každodenního života v pravěku, středověku i novověku. Studium historických stavebních postupů a úprav materiálu může mít dopad i na směřování v některých odvětvích stavebnictví, zejména ve vývoji alternativních ekologických stavebních technologií. Pomocí analýz jednotlivých fází minerálů souvisejících s teplotami výpalu lze řešit otázky intencionálních vs. náhodných požárů, v jejichž důsledku mazanice vznikly.

2. 4. 2. Současné metody analýz mazanic

Vzorky je možné kromě makroskopického pozorování analyzovat různými metodami: od 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 výbrusu materiálu, které mohou prozradit informace o struktuře a vzniku omazu konstrukce.

2. 5. Keramika

Keramika je kompozitní materiál složen z jílu nebo keramické hlíny (železité nebo vápenaté) a přidaného oštriva.

2. 5. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu keramiky

Morfologická deskripce kombinovaná se studiem kompozičních a strukturálních vlastností keramiky je základem kvalitní archeologické klasifikace keramického materiálu, což je standardní způsob studia keramiky. Archeometrií keramického materiálu lze identifikovat keramické skupiny a jejich původ, ale i řadu aspektů spojených 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.

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).

2. 5. 2. Současné metody analýz keramiky

Přenosná spektroskopie – rentgenová fluorescenční analýza (**XRF**, **pXRF**) umožňuje předběžný průzkum, který předchází následné podrobné archeometrické analýze. Přenosný **XRF** přístroj umožňuje rychlé určení prvkového složení povrchů keramického materiálu. Lze tak podrobněji určit i matrix v lomu nebo na reprezentativní části povrchu. V případě glazované keramiky je vhodné analyzovat samotné části glazury. Analyzovaný materiál je nehomogenní a výsledky měření jsou zatíženy relativně velkou chybou, je nutné je brát jako semikvantitativní. Metody **pXRF** jsou dobře využitelné při předběžné selekci technické keramiky (tyglíky, kapelky, prubířské střepey apod.), kdy metoda podává informace o spektru zpracovávaných kovů.

V primárním výzkumu keramiky lze vzhledem k nízké finanční náročnosti využít **optickou mikroskopii** v procházejícím, méně pak i v odraženém světle. Lze tak identifikovat jednotlivé fáze, jejich vzájemné vztahy a na základě toho řešit otázky provenience surovin a technologie výroby.

Zbytky organických materiálů, pigmentů nebo i specifické složení keramické hmoty či glazury lze sledovat metodou **FTIR** či **Ramanovy spektroskopie**.

Pokročilými laboratorními metodami analýz keramiky jsou **elektronová mikroskopie** (s **EDS** nebo **WD** analýzami) a **prášková rentgenová difrakce**. Specifická je **termická analýza** (**DTA**, **TG**), která dává informace o fázovém složení i technologii výroby keramiky.

2. 6. Sklo, sklářské pánve a sklohutní odpad

Sklo a odpad z jeho výroby, popřípadě pomůcky jako jsou sklářské pánve, jsou velmi častým archeologickým materiálem, zejména ze středověku a novověku. Sklo je nejčastěji ve fragmentárním stavu. Jde o materiál, na který obvykle nelze jednoduše aplikovat obvyklé analytické metody.

2. 6. 1. Klíčové otázky analytického výzkumu skla, sklářských pánví a sklohutního odpadu

Mezi klíčové otázky výzkumu skel patří technologie výroby, typu skla (sodné vs. draselné), použití surovin, barviv, jejich provenience apod.

2. 6. 2. Současné metody analýz skla, sklářských pánví a sklohutního odpadu

Výhodou je, že sklo lze obvykle analyzovat bez dalších úprav vzorku. 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 (například pomocí UV-Vis spektroskopie nebo optické mikroskopie) připravit standardní výbrusy.

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 korozi – 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.

3. Metody pokročilých laboratorních analýz vzorků vytčených materiálových skupin

3. 1. Metalografie

Jednou z metalografických metod je mikroskopie ve viditelném světle. Mikroskopických technik vzniklo postupně velké množství a další průběžně přibývají s tím, jak se mění zaměření výzkumů, technika přístrojů i možnosti SW zpracování obrazu. V archeologii jsou nejběžněji používanými mikroskopickými technikami pozorování ve viditelném světle (binokulární lupa, „klasický“ mikroskop, polarizační mikroskop a mikroskop pro odražené světlo.

Jedním z nejrozšířenějších typů optických mikroskopů je tzv. binokulární lupa (stereomikroskop; často nepřesně označovaná jako binokulární mikroskop). Je to mikroskop vybavený dvěma okuláry, který nedosahuje velkých zvětšení (obvykle od 10x do 150x). Jeho výhodou je však možnost prostorového vnímání objektů při pozorování a velký pracovní prostor mezi pozorovaným předmětem a objektivem. Binokulární lupa umožňuje obvykle pozorování jak v procházejícím, tak i dopadajícím světle. Zdroj světla je pro dobré výsledky pozorování velmi důležitý a často bývá podceňován. Podle potřeby je proto vhodné binokulární lupu doplnit o soustavu tzv. studeného světla se světlovodnými prvky („husí krky“) nebo o zdroje světla, které se připevňují na stativ nebo objektiv (dnes obvykle LED zdroje světla). Binokulární lupy se mimo běžného pozorování velmi často používají i pro práci s drobnými objekty (zde se využívá výhody velkého manipulačního prostoru pod objektivem). V trinokulární variantě je možné připojení kamery nebo fotoaparátu. Kvalitní binokulární lupy jsou vybaveny automatickým motorovým ostřením – při fotografování mikroskopického objektu si stroj sám postupně mění rovinu zaostření a příslušný SW pak umožňuje složení výsledného obrazu z několika dílčích fotografií. Tímto postupem lze získat kvalitní mikrofotografie s jinak nedosažitelnou hloubkou ostrosti. V improvizované variantě lze rovinu ostření měnit i ručně na jakémkoli i konstrukčně jednoduchém mikroskopu a výslednou fotografii získat pomocí volně dostupného SW. Pro potřeby určení minerálů je užitečným doplňkem polarizační zařízení (polarizační mikroskopie – viz dále); někdy se využívá i pozorování v UV světle.

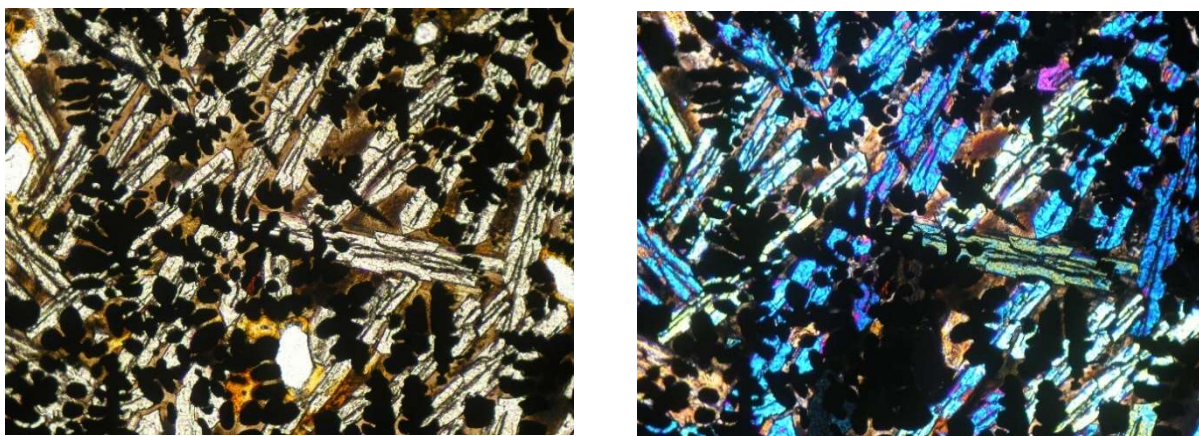
Používání binokulární lupy lze doporučit jako zcela základní nástroj při dokumentaci a výzkumu všech typů archeologických nálezů – měla by být naprosto rutinně používaným laboratorním zařízením. Pro některé typy výzkumů je kvalitní binokulární lupa nenahraditelným nástrojem – např. traseologie, dokumentace opracování kamenných nástrojů, výzkum kamenů ve špercích atd.

Pojmem „mikroskop“ se obvykle rozumí nejrozšířenější druh mikroskopu – optický mikroskop pro pozorování v procházejícím světle. Běžné mikroskopy používají zvětšení od několika desítek do několika set; speciální mikroskopické techniky umožňují i větší zvětšení. Zobrazovací mikroskopické techniky prodělávají v poslední době bouřlivý rozvoj, využití těchto nových metod v archeologii však není běžné. Výjimkou je používání polarizačního mikroskopu – tento přístroj je jedním ze základních pracovních nástrojů mineralogů a petrografů a má tedy velmi široké využití i v petroarcheologii a archeologii.

Polarizační mikroskop se na pohled prakticky neliší od běžného mikroskopu. V polarizačním mikroskopu jsou však světlu, které prochází mikroskopem, do cesty postaveny dva tzv. polarizátory. Polarizátor je optický člen, který způsobí, že elektromagnetické vlnění (světlo), které původně kmitá ve všech směrech kolmo na směr svého šíření, kmitá po průchodu polarizátorem jen v jednom směru. Takto „upravené“ (polarizované) světlo prochází preparátem a následně druhým polarizátorem (tzv. analyzátozem). Ten je připraven tak, aby propustil jen paprsek kmitající v rovině kolmé na směr kmitů, které propustí první polarizátor. Pokud bychom tedy jako preparát pozorovali látku opticky izotropní (např. sklo), viděli bychom v mikroskopu pouze černé pole. Většina látek (např. nerostů) je však opticky anizotropních a světelný paprsek se při vstupu do nich rozdělí na paprsky dva (tzv. paprsek řádný a paprsek mimořádný). Tyto paprsky jsou vůči sobě fázově posunuté a po výstupu z preparátu

dochází k jejich skládání (interferenci) – pozorovatel tak pozorovanou látku vidí barevnou (barvy jsou samozřejmě „nepravé“, s barvou pozorované látky nemají nic společného).

Různé látky (např. dva různé nerosty) pozorované v běžném optickém mikroskopu může pozorovatel vnímat jako prakticky totožné. Protože však tyto látky mají odlišné optické vlastnosti (jedná se o tzv. dvojlom), v polarizačním mikroskopu, je pozorovatel vidí jako barevně zcela odlišné a může je tedy od sebe bezpečně rozlišit. S využitím dalších mikroskopických technik pak lze tyto látky (nerosty) s pomocí polarizačního mikroskopu i určovat – ukázka toho, jak pozorovatel vnímá obraz vytvořený v běžném a polarizačním mikroskopu je na Obr. 2.



Obr 2. Mikrofotografie strusky – srovnání stejného záběru v běžném (vlevo) a polarizačním mikroskopu se zkříženými nikoly (vpravo). Železářská hutnická struska, středověk, spodní strana záběru 0,8 mm.

Nevýhodou polarizační mikroskopie používané např. pro určování nerostů a hornin je, že zkoumaný materiál je třeba před mikroskopováním speciálně upravit – zhotovit z něj tzv. výbrus (angl. *thin section*). Výbrusem se rozumí tenká (kolem 0,06 mm) destička vybroušená z horniny a nalepená na podložní sklo. Materiál pro výbrus se ze vzorku odřízne obvykle diamantovou pilou (standardní velikost petrografického výbrusu je 27x47mm). Takto odříznutý kus se po zbroušení nalepí na podložní sklo a následně se opět diamantovou pilou upraví na tloušťku asi 1-2 mm. Takto připravený vzorek se zbrousí na požadovanou tloušťku a následně vyleští. Výroba výbrusu je proto časově i finančně náročná. Materiál, ze kterého se výbrus připravuje, se ze zkoumaného vzorku musí odlomit (odříznout) – metoda je tedy vůči vzorku destruktivní.

Využití polarizační mikroskopie v procházejícím světle je velmi široké i v archeologii. Jde o metodu „první volby“ při jakémkoli výzkumu hornin (materiálů pro výrobu pravěkých nástrojů, stavebního materiálu, šperkové suroviny, nerostných surovin pro výrobu keramiky, kovů, při výzkumu pigmentů, barviv atd.); nepostradatelná je tato metoda i při detailním výzkumu keramiky.

Další mikroskopickou technikou je mikroskopie v odraženém světle. Mikroskop pro tuto techniku (tzv. metalografický mikroskop) je velmi podobný polarizačnímu mikroskopu pro pozorování v procházejícím světle. Polarizované světlo však zkoumaným materiálem neprochází, ale odráží se od něj. Tato technika tedy pro rozlišení jednotlivých fází v preparátu využívá zejména různé odraznosti látek; ideální je proto pro výzkum látek, které jsou pro světlo neprostupné (tzv. látky opakní). Příkladem jsou kovy nebo rudní nerosty.

Metalografický mikroskop lze pořídit za cenu od několika desítek tisíc korun; výhodné jsou „kombinované“ mikroskopy, které umožňují pozorování jak v procházejícím, tak i v odraženém světle. Cena takových strojů obvykle začíná na prvních stovkách tisíc korun.

I pro pozorování v odraženém světle je nutné vzorek speciálně upravit – destruktivně z něj odebrat malou část (o velikosti v prvních centimetrech). To se obvykle provede odříznutím diamantovou pilou; jedna

plocha vzorku se následně musí dokonale rovně vybrousit a vyleštit. Takto připravený vzorek označujeme jako nábrus (angl. *polished section, cross section*).

V archeologii je využití mikroskopie v odraženém světle poněkud opomíjené, i když pro výzkum některých materiálů je to metoda nezastupitelná. Typickým příkladem pro využití odrazové mikroskopie je výzkum kovů (kovových předmětů) – odrazová mikroskopie dokáže přinést řadu informací o struktuře a vlastnostech železa (zbraní, nástrojů apod.) i barevných kovů (bronzy, šperky z drahých kovů atd.), včetně technologií jejich výroby. Bez odrazové mikroskopie nelze provádět výzkumy historické metalurgie – mikroskop je nezbytnou pomůckou při studiu surovin a určování jejich provenience (rud i přísad), strusek a obdobných odpadů i finálních výrobků.

3. 2. Rentgenová fluorescence

Rentgenová Fluorescence (XRF - X-ray Fluorescence) je nedestruktivní analytická technika sloužící ke kvalitativnímu a kvantitativnímu určení prvkového složení vzorků. Principem této metody je určení prvkového složení vzorku měřením fluorescenčního (nebo sekundárního) rentgenového záření emitovaného ze vzorku poté, co je ozáren primárním zdrojem rentgenového záření. Je-li atom vystaven RTG záření, dojde k vyražení elektronu z některé vnitřní energetické hladiny elektronového obalu atomu a na dané hladině vznikne volné místo, které se vzápětí zaplní přeskokem elektronu z některé z vnějších energetických hladin. Rozdíl energií mezi oběma hladinami je pak vyzářen ve formě charakteristického záření. Každý z prvků přítomných ve vzorku vytváří sadu charakteristických fluorescenčních rentgenových paprsků, které jsou pro tento konkrétní prvek jedinečné, což umožňuje kvalitativní analýzu složení materiálu a posléze také z měření intenzity dopadajícího záření těchto paprsků také kvantitativní analýzu složení zkoumaného vzorku.

3. 2. 1. Základní uspořádání rentgenově fluorescenčních spektrometrů

Vlnově-disperzní (WD-XRF nebo WDX): WD-XRF vznikl jako první a pracuje na principu Braggova zákona. Důležitým prvkem tohoto typu spektrometru je krystal nebo jiný difrakční prvek, který umožní nastavení úhlu fluorescenčního záření dopadajícího ze vzorku na detektor. U WD-XRF spektrometrů je měření prováděno pod nastaveným úhlem a detekovány jsou primárně charakteristické vlnové délky naproti tomu u ED-XRF jsou nejprve vyselektovány RTG paprsky a zaznamenává se jejich specifická energie. WD-XRF používá monochromátor, kdežto u ED-XRF dochází k separaci paprsků až v detektoru. Proto WD-XRF dosahuje daleko větší selektivity.

Energiově-disperzní (ED-XRF či EDX): ED-XRF může mít detektor umístěný mnohem blíže vzorku a není nutné používat tak výkonné zdroje záření jako v předešlém uspořádání. Spektrometry ED-XRF jsou oproti WD-XRF mnohem menší, konstrukčně jednodušší, ale mají horší přesnost a nižší rozlišení, avšak ED-XRF mohou využívat miniaturní rentgenové trubice případně gama zářiče. Toto a menší počet součástí v konstrukci umožňuje na rozdíl od WD-XRF jejich přenosné uspořádání a použití v terénu pro *In-situ* analýzy. ED-XRF jsou také díky tomu cenově dostupnější a nejčastěji využívány pro screeningové kontroly. Nespornou výhodou ED-XRF spektrometrů je, že na rozdíl od WD-XRF dokáží v jednom měření změřit skupinu prvků najednou, což výrazně snižuje čas potřebný pro vlastní analýzu. Pro analýzu archeologických vzorků v terénu jsou pak nejvhodnější volbou přenosné ED-XRF spektrometry, které umožňují kvalitativní a semikvantitativní analýzu prvkového složení vzorků a po předešlé kalibraci zařízení také kvantitativní analýzu vybraných prvků obsažených ve vzorku. Při vlastním výběru přenosného ED-XRF spektrometru je však důležité zvážit několik zásadních parametrů, které ovlivňují výslednou využitelnost přístroje.

3. 2. 2. Důležité technické parametry ED-XRF spektrometrů

Jedním z těchto parametrů je rentgenka, která je zdrojem rentgenového záření pro XRF. Její katoda slouží k emisi elektronů. Nejčastěji bývá wolframová, ale může být také z chromu, mědi či molybden. Emitované elektrony jsou urychleny v elektrickém poli a dopadají na anodu, která je nejčastěji z materiálů jako je měď, stříbro, zlato, rhodium či molybden. Volba anody v rentgence je velice důležitým faktorem při výběru ED-XRF spektrometru, jelikož materiál anody může znesnadňovat či zcela znemožňovat analýzu konkrétních prvků. Klastickým příkladem je pozitivní chyba při stanovení obsahu stříbra při použití stříbrné anody rentgenky či pozitivní chyby při stanovení obsahu chloru a rhodia při použití rhodiové rentgenky apod. U výběru rentgenky je také důležitý její výkon. daný pracovním napětím a proudem. (Tyto parametry jsou u většiny výrobců shodné).

Dalším důležitým prvkem, který je nutné zvážit při výběru rentgenky, je materiál okénka pro vystupující záření z rentgenky. Nejčastěji používaná jsou beryliová okénka či v poslední době stále častěji používaná grafenová okénka, umožňující přesnější analýzu obsahu lehčích prvků, zejména pak sodíku, hořčíku, hliníku a křemíku. Běžně jsou přenosné ED-XRF spektrometry schopny měřit prvky od sodíku či od hořčíku až po uran či plutonium. Schopnost ED-XRF spektrometrů může být zvýšena zapojením heliového proplachu prostoru mezi rentgenkou s detektorem a vzorkem, což umožňuje analýzu lehkých prvků v matici zkoumaného vzorku.

Dalším důležitým technickým prvkem ED-XRF spektrometrů, který je třeba při výběru zohlednit, je přítomnost výměnných kolimátorů pro změnu velikosti ozařované plochy, případně i možnost snímání měřeného místa na vzorku pomocí kamery.

V neposlední řadě jsou důležitou součástí ED-XRF spektrometrů výměnné předřadné filtry rentgenky vyrobené z různých materiálů, které jsou určeny pro optimalizaci měření pro konkrétní aplikace.

Detektory používané u ED-XRF spektrometrů jsou zejména na principu SDD detektorů (z anglického Silicon Drift Detector), které principiálně náleží mezi polovodičové typy detektorů. Tyto detektory jsou i v mobilních ED XRF spektrometrech chlazeny pomocí Peltierových článků pro snížení šumu a dosažení vyšší kvality měřených spekter. Tyto detektory se liší zejména rozlišením, rychlostí snímání a intenzitou detekovatelného dopadajícího záření.

3. 2. 3. Typické využití ED-XRF spektrometrů pro měření archeologických vzorků

Archeologické vzorky nejčastěji analyzované pomocí ED-XRF spektrometrů jsou různé střepiny, vzorky zemin, úlomky různých artefaktů či kusy kovových materiálů, různé barevné pigmenty atp.

U všech těchto měřených vzorků je velice důležité mít na paměti, že s využitím ED-XRF spektrometrů lze měřit jen do určité hloubky vzorku. Hloubka penetrace rentgenového záření do vzorku je závislá na energii fluorescenčního záření vyzařovaného prvkem a prvkovém složení tedy zejména na hustotě analyzovaného materiálu. Z tohoto vyplývá, že v závislosti na matici a přítomných prvcích se liší hloubka ze které získáváme analytickou informaci. Například lehké prvky s nízkou energií fluorescenčního záření jsme schopni měřit zejména v menších hloubkách blízko povrchu, avšak těžší prvky jsme schopni měřit z větších hloubek vzorku, a tím dosáhnout přesnější analýzy. Kupříkladu při měření vzorku zeminy složené zejména z oxidů křemíku a hliníku lze získat informace o přítomnosti lehkých prvků jako je hliník či křemík s energiemi fluorescenčního záření $K\alpha$ čar kolem 1,4 až 1,7 keV z hloubky okolo 17-27 μm , zatímco prvky jejichž vyzařované fluorescenční energie jsou vyšší například zirkon s energií fluorescenčního záření ka_1 čar 15,77 keV, vrátí fotony až z hloubky 3,4 mm či olovo s fluorescenční energií La_1 čar z hloubky 1,1 mm apod., stejná situace nastává pro jakékoliv další materiály.

3. 2. 4. Velikost, tvar a homogenita vzorku pro analýzy ED-XRF spektrometrem

Velikost vzorku hraje značnou roli v kvalitativní i kvantitativní analýze pomocí ED-XRF spektrometrů. Aby bylo možné vzorek analyzovat pomocí ručních ED-XRF spektrometrů, je důležité, aby paprsek RTG záření z rentgenky dopadal pouze na měřený vzorek. V reálných podmínkách se jako dostatečné

jeví alespoň nižší stovky mg vzorku a dále minimální plochou, na kterou může být paprsek fokusován, avšak vždy je nutné mít na paměti hloubku penetrace záření do a ze vzorku.

Tvar vzorku, zejména pak jeho povrchu, hraje značnou roli pro validní výsledky analýz vzorku. Ideální pro analýzy je hladký povrch umístěný v prostoru na vzorek nad rentgenku a detektorem, podle konfigurace přístroje. Jakékoliv deformace zaoblení či ostré hrany na povrchu vzorku při ozařování rentgenovými paprsky mohou vést k jejich odražení mimo prostor detektoru, a tím ke ztrátě analytické informace.

V neposlední řadě je důležitá homogenita vzorku. Pro zajištění validních analýz musí být vzorky dostatečně homogenní. V případě pevných kusů vzorků různých slitin kovů lze předpokládat větší homogenitu vzorku, sypké materiály je vhodné rozemlít či rozdrtit na prach a důkladně promíchat.

3. 2. 5. Analýza vzorků a použití vzorkovnic pro ED-XRF

Přenosné ED-XRF spektrometry umožňují analýzu pevných vzorků přímým přiložením ke vzorku či vložením menších kusů vzorků do vzorkového prostoru v daném přístroji. V případě nezpevněných sypkých materiálů či kapalných materiálů je nutné použít k vlastním analýzám vzorkovnice určené pro XRF analýzy. Jedná se zejména o plastové vzorkovnice, které jsou na straně, ze které je vzorek měřen, opatřeny tenkou polymerní fólií. Aby nedocházelo k velkému útlumu fluorescenčního záření emitovaného zejména lehkými prvky, jsou tyto folie velice tenké, běžně o tloušťkách 1,5-7 μm . Fólie jsou vyráběny zejména z materiálů jako je polykarbonát (Mylar) a polypropylen (Kapton či Prolen). Každý z těchto polymerů je pak vhodný pro konkrétní použití. Např. pro vzorky kyselé povahy jsou použitelné všechny jmenované fólie, vyjma Kaptonu, a pro vzorky zásadité povahy jsou pak vhodné pouze fólie z polypropyleny - Kapton a Prolen.

3. 2. 6. Metodický postup přípravy vzorku a měření pomocí ED-XRF

1) **Úvodní ohodnocení** vzorku na základě jeho fyzikálních vlastností. Nejprve je nezbytné zhodnotit zejména velikost vzorku (některé ED-XRF přístroje vyžadují vložení vzorku do měřicího prostoru, jiné lze přímo ke vzorku přiložit) rovněž je nutné zvážit, zda množství vzorku postačuje pro analýzu. Ideálně by vzorku mělo být alespoň 150-200 mg. Dále je nutné zhodnotit skupenství vzorku, zda je vzorek pevný, sypký či kapalný (sypké a kapalné vzorky je nutné pro měření umístit do vzorkovnic uzavřených vhodnou krycí fólií). V neposlední řadě je nutné zhodnotit homogenitu vzorku a u nehomogenních vzorků je nutné změřit více bodů na daném vzorku, případně je-li to možné, vzorek rozdrtit na prach a zhomogenizovat.

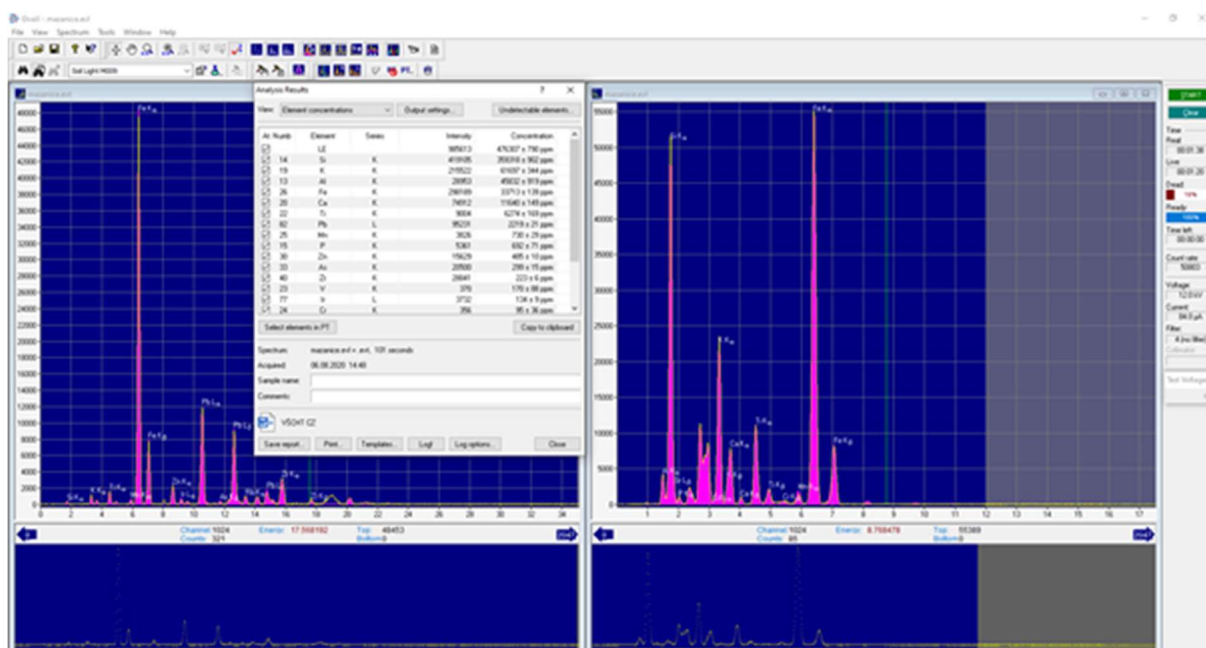
2) **Homogenizace vzorku**: ta je důležitým krokem, jelikož velikost a tvar částic vzorku mohou značnou měrou ovlivnit kvalitativní i kvantitativní stanovení složení vzorku. Pokud to povaha vzorku umožňuje, je pro měření pomocí ED-XRF nutné vzorek před měřením rozmělnit na prášek, homogenizovat a vylisovat do pelet (s pojivem nebo bez). Obvykle se jako pojivo používá chromatografická celulóza, kyselina boritá nebo škrob, a to ve hmotnostním poměru 1:10 (v některých případech může být použito také tekuté pojivo). Nejčastěji jsou ze vzorku lisovány pelety o průměru 25 mm, případně jsou odlévány při použití taviček na přípravu vzorku. Během přípravy vzorku je nezbytné dbát na pečlivé provedené úpravy vzorku s použitím správného zařízení pro zabránění kontaminace. Proto zařízení jako jsou mlýny, hmoždíře a drtiče by měly být vyrobeny z achátu, karbidu křemíku nebo karbidu wolframu. Měly by se důkladně umýt kohoutkovou vodou, poté destilovanou vodou a usušit. Pro důkladnější čištění je možné použít broušení čistým křemičitým pískem s následným pečlivým omytím kohoutkovou a poté destilovanou vodou.

3) **Umístění vzorku do přístroje**: v následujícím kroku je vzorek umístěn do vzorkového prostoru přístroje, nebo je ruční přístroj přiložen ke měřenému místu na vzorku. Měření vzorku pak probíhá předem vybranou vhodnou metodou.

4) **Měření** (analýza) vzorku v přístroji: Při měření je nutné dodržovat bezpečnostní pokyny výrobce daného ED-XRF spektrometru pro práci se zdroji ionizujícího záření.

5) **Vyhodnocení naměřených dat**: po skončení měření se důrazně doporučuje provádět vyhodnocení naměřených dat s využitím PC softwaru dodávanému k instalaci na uživatelské PC nikoliv s využitím zjednodušených verzí softwaru a metod, které bývají součástí interních PC jednotlivých přenosných ED-XRF spektrometrů, které neumožňují důkladnější inspekci a úpravu naměřených výsledků. Jako naprosto nezbytné se jeví překontrolování celého naměřeného spektra pro verifikaci naměřených fluorescenčních energií detekovaných prvků a zejména pak poměry intenzit naměřených čar, zda odpovídají jednotlivým měřeným prvkům.

Příklad výstupu spektra vzorku **mazanice** měřeného pomocí přenosného ED XRF spektrometru ElvaX Mobile a vyhodnoceného pomocí softwaru dodávaného k tomuto přístroji je zobrazen na Obr. 3.



Obr. 3. Okno software ElvaX s vyhodnocenými daty vzorku „mazanice“ měřeného pomocí přenosného ED-XRF spektrometru ElvaX Mobile.

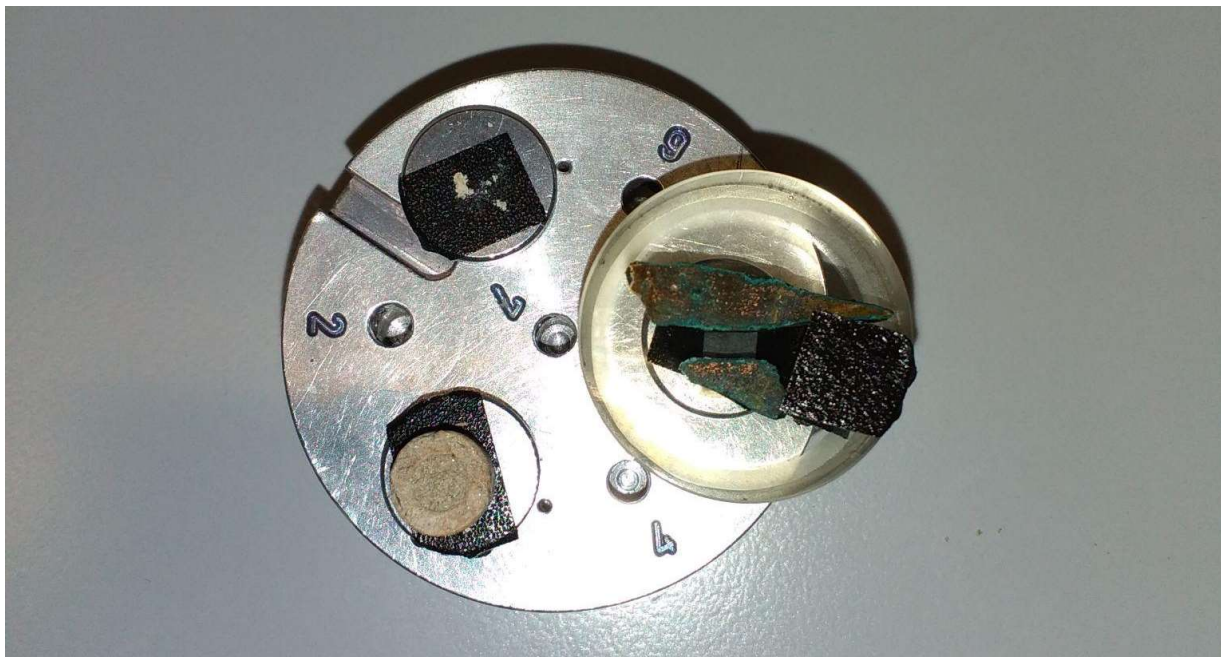
3. 3. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

3. 3. 1. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací (též rastrovací) elektronový mikroskop (SEM) využívá soustředěný paprsek vysokoenergetických elektronů ke generování různých signálů na povrchu pevných vzorků. Signály, které pocházejí z interakcí elektron-vzorek, odhalují informace o vzorku včetně povrchové morfologie, chemického složení, krystalické struktury a orientace materiálů tvořících vzorek. Ve většině aplikací probíhá analýza na vybrané oblasti povrchu vzorku a vytváří plastický obraz povrchu vzorku. Oblasti o šířce v řádech centimetrů až po jednotky mikrometrů mohou být zobrazeny v režimu skenování pomocí konvenčních technik SEM (zvětšení v rozsahu od 20X do přibližně 50 000X, prostorové rozlišení až 10 nm). SEM (vybavený energodisperzním nebo vlnově disperzním analyzátozem) je také schopen provádět elementární (prvkové) analýzy vybraných bodů na vzorku nebo chemické mapování povrchu; tento přístup je zvláště užitečný při kvalitativním nebo semikvantitativním stanovení chemického složení.

Urychlené elektrony, vznikající na wolframové katodě nesou značné množství energie, která je zpětně emitována jako řada různých signálů vzniklých interakcí elektronu se vzorkem. Tyto signály obsahují sekundární elektrony, které produkují obraz SEM, zpětně odražené elektrony (BSE) které jsou

výhodné pro zobrazení chemického kontrastu, difraktované zpětně odražené elektrony EBSD, které se používají k určení krystalových struktur a orientací minerálů, vysokoenergetické fotony v rentgenové části spektra, použitelné pro elementární analýzu i viditelné světlo (katodoluminiscence). Zbylá část energie se přemění v teplo. Analýza SEM je považována za nedestruktivní (vůči vzorku), takže je možné opakovaně analyzovat stejné materiály. Nicméně labilní materiály, a to zejména organické, mohou podléhat degradaci vlivem působení elektronového svazku (mohou být spáleny). Vzhledem k tomu, že měření většinou probíhá za vakua nebo aspoň nízkého vakua, je nutné před analýzou vzorek zbavit všech těkavých složek, hlavně vody. Jednou z možností je sušení za chladu takzvaná lyofilizace.



Obr. 4 Vzorky na hliníkových podložkách na karuselu, umožňujícím měření více vzorků v jednom vakuovém cyklu.

3. 3. 2. Metodický postup přípravy měření SEM-EDS

1) Hodnocení vzorku: Je třeba zhodnotit, jestli vzorek neobsahuje větší množství těkavých látek, které by odpařením změnily jeho podstatu, nebo by mohly poškodit přístroj. Dalším kritériem je velikost vzorku, protože vzorek je nutné umístit na měřicí podložku a do přístrojové komory

2) Úprava vzorku: odstranění těkavých látek např. ve vakuu, vyfoukáním suchým plynem, lyofilizace nebo sušení v exsikátoru. Dále může být nutná úprava rozměrů a tvaru vzorku, pokud je to možné vzhledem k povaze objektu. Pokud je vzorek nevodivý (což je spíše pravidlo, kromě kovů a některých povrchů např. uhlíkové barvy), je vhodné vzorek povléci tenkou vodivou vrstvou (zlata, platiny, uhlíku atd.) nebo opatřit můstkem z vodivého materiálu pro odvod el. náboje.

3) Umístění vzorku na podložku: vzorek musí mít vodivý kontakt s podložkou. Obvykle se proto používá vodivá uhlíková páska, nicméně je možné použít i pásky například měděné nebo stříbrné pro lepší analýzu uhlíkových materiálů

4) Vlastní měření: podle typu vzorku.

Mody měření závisí na možnostech dané aparatury, zde uvádíme nejobvyklejší možnosti. Některé přístroje jsou vybaveny i pro možnost měření při nižším vakuu, v parách nebo plynech.

A) Měření SE (*sekundární elektrony*): pracuje při vysokém vakuu. Tento typ měření je nejčastějším nastavením pro měření na SEM a každý přístroj ho umožňuje. Je vhodný pro zobrazení mikro-morfologie vzorku (topografický kontrast).

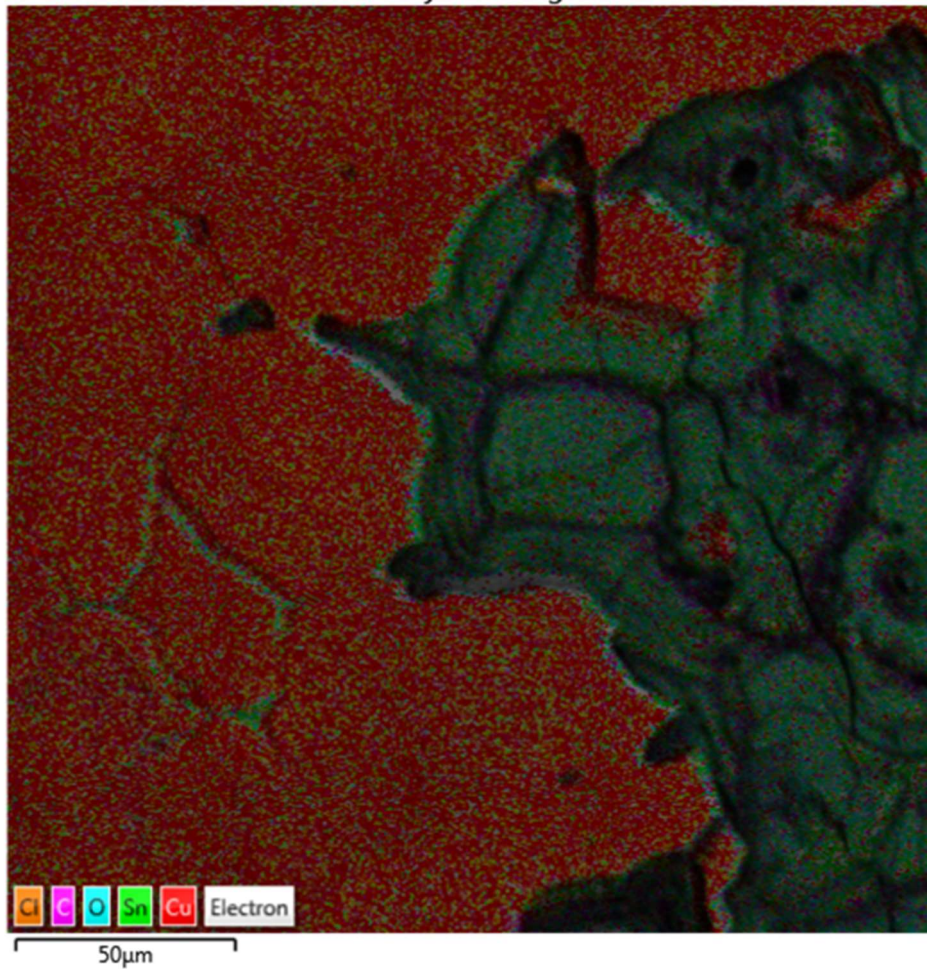
B) měření BSE (*back scattered electrons*): může pracovat při vysokém i sníženém vakuu. Tento typ měření vyžaduje speciální detektor a je vhodný k měření chemického kontrastu (těžké prvky se zobrazují světleji). Hodí se výborně pro leštěné kovové vzorky.

C) Katodoluminiscenční měření (SEM-CL): může pracovat při vysokém i sníženém vakuu. Vyžaduje speciální detektor a je vhodnou metodou pro geologické materiály a studium jejich původu a formace. Vzorek je nutné povrchově upravit vodivou vrstvou.

D) EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*): Metoda měření prvkového složení vzorku. Je možné použít SE i BSE elektrony. Metoda může měřit například v bodovém modu (*Point and ID*), kdy je označen daný bod na snímku a poté změřeno jeho EDS spektrum. Z něj je často automaticky programem vyhodnoceno jeho prvkové složení. Je třeba mít na paměti, že spektrální čáry některých prvků se překrývají a že metoda není dostatečně citlivá k určení stopově zastoupených prvků. Citlivost je dána dobou měření (opakováním), intenzitou svazku i daným prvkem a pohybuje se v desetinách procent po opakovaném měření. Další velmi mocnou vlastností metody je možnost vytváření map prvkového složení. To je relativně časově náročné, výsledkem ale může být vizualizace výskytu jednotlivých prvků v mikroskopickém měřítku. Z toho je někdy možné určit i látkové složení jednotlivých fází.

E) Difrakce zpětného rozptylu elektronů (EBSD): Metoda vyžaduje EBSD detektor a kompetentního pracovníka. Tato technika může poskytnout informace o struktuře, krystalové orientaci, fázi nebo krystalovém napětí v materiálu. Lze pomocí ní konstruovat mapy fázového složení a lze jí kombinovat s EDS.

EDS Layered Image 4



Obr. 5 EDS mapa okraje vzorku bronzu z archeologického nálezu ukazuje nabožení okrajových oblastí cínem.



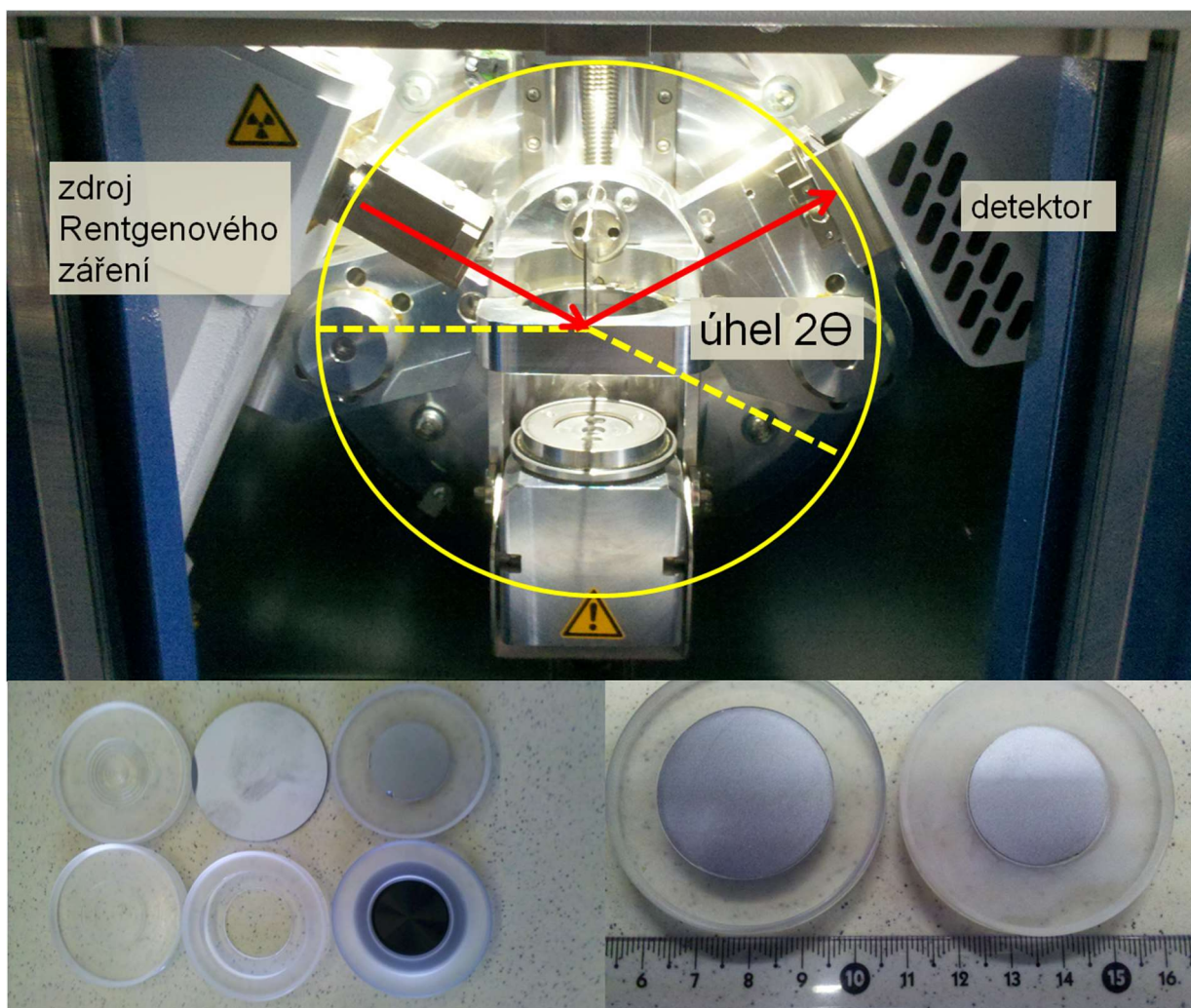
Obr. 6 Jako příklad je uvedený software Aztec je ovládací software pro EDS, který umožňuje plné ovládní metody. EDS spektrum je vidět vlevo dole.

3. 4. Rentgenová difrakční analýza

3. 4. 1. Základní charakteristika rentgenové difrakční analýzy

Rentgenová difrakční analýza (XRD - X-ray diffraction, XRPD - X-ray powder diffraction) využívá difrakci Rentgenova záření na krystalické mřížce studované látky. Výsledná data se dají využít pro studium vlastností krystalové struktury dané látky. V archeometrii je tedy využitelná zejména pro určení parametrů krystalové mřížky, a tedy i pro určení obsahu látek (krystalických fází) ve studovaném vzorku. V případě existence naměřených dat nebo standardu je možné identifikovat kvalitativní obsah studovaného materiálu. Kvantitativní analýza je obtížnější, protože intenzita odezvy jednotlivých reflexí v difraktogramu je závislá na množství daných reflexních rovin, tj. na objemu, ale také na tvaru krystalů jednotlivých složek případné směsi.

Základní princip metody je zobrazen na Obr. 7. Rentgenovo záření vzniká obvykle v rentgence a jeho charakter závisí na materiálu anody. Velmi obvyklá je anoda z mědi ale existují i anody z jiných kovů, například z kobaltu nebo z molybdeny. Záření z rentgenky dopadá na vzorek pod měnicím se úhlem a difraktované záření je poté detekováno. Jednotlivé krystalické systémy mají dané difrakční obrazce, závislé na zastoupení krystalových rovin a následném splnění Braggovy difrakční podmínky (více např. Ameh, E.S.). To znamená, že náhodně orientované krystaly souměrné velikosti budou mít vždy stejný difrakční záznam, a to jak poměrem intenzit jednotlivých reflexí, tak pozicí úhlů. V případě iregularit dochází ke zvýraznění nebo potlačení jednotlivých reflexí, ale za předpokladu dodržení správného postupu měření by měla být zachována jejich pozice (obvykle úhel 2θ , někdy psáno 2Θ). To je klíčové pro určení látky podle parametrů její mřížky. Závisí na velikosti jejích prvků a jejich pozic v prostoru, takže je pro každou látku odlišný, i když pro různé látky může být podobný. –

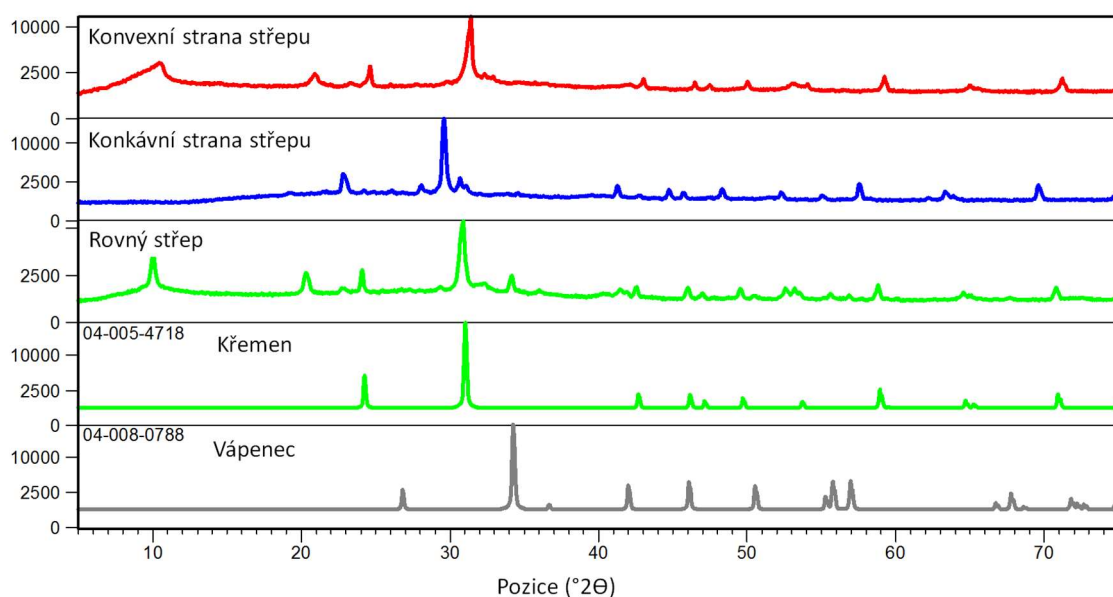


Obr. 7. Nahoře vnitřek difraktometru Phaser2D od firmy Bruker s vyznačeným zdrojem rentgenového záření, detektorem difraktovaného záření a naznačeným difrakčním úhlem, který je na ose x difraktogramu. Dole různé difrakční podložky.

Použití metody je v geologii, petroarcheologii i archeologii poměrně široké. Úspěšně je využívána pro identifikaci nerostů, při studiu strusek a dalších anorganických ekofaktů a artefaktů metalurgie, sklářství a další výroby, pro identifikaci anorganických i organických pigmentů, studium keramiky a kamenných objektů, a také různých stavebních hmot, jako jsou mazanice nebo cementy. V archeometrii je nejběžnější prášková rentgenová difrakční analýza (XRPD -X-ray powder diffraction). Analyzován je obvykle jemně rozetřený prášek zkoumaného vzorku. Metoda je nedestruktivní, nicméně je vhodné počítat s možnou interakcí rentgenového záření s materiálem vzorku, zejména pokud se jedná o objekt, který by neměl změnit vzhled, zejména barvu.

3. 4. 2. Množství, orientace a tvary vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu

Vzhledem k tomu, že rentgenová difrakční analýza je primárně prášková metoda, která uvažuje orientaci jednotlivých krystalů jako zcela náhodnou, je třeba počítat s tím, že v případě měření objektu s prostorově orientovanými krystaly změní některé reflexe intenzitu a někdy mohou dokonce úplně vymizet. Neznamená to ale, že je nemožné měřit jiné objekty než prášek. Nejdůležitější je rovnost a úroveň měřené plochy. Stejně tak lze zkusit měřit libovolně malé množství vzorku. Pokud je vzorek dobře krystalický, je možné získat data i z prakticky mikroskopického množství vzorku. Při měření horizontálně zakřivených vzorků je třeba počítat s distorzí difraktogramu a s posunem reflexí. Pokud je ale podstata vzorku známa, je v některých případech možné změřit třeba i vypouklý keramický střepek (viz Obr. 8).

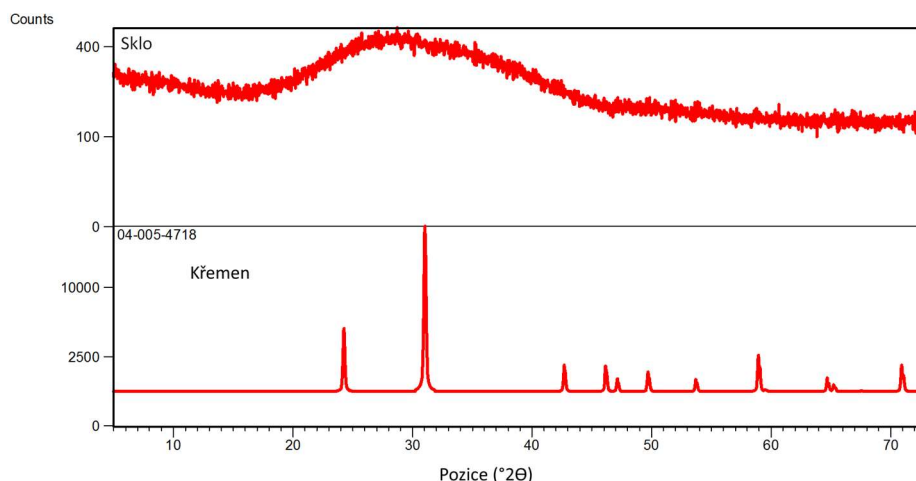


Obr. 8. Difraktogramy keramických střepů z Laténského období. Na prvních dvou difraktogramech jsou střepy s prohnutým povrchem, na třetím je střep s rovným povrchem, u kterého byly hlavní složky identifikovány z databáze. Na případě nejintenzivnější reflexe křemene u nerovných střepů je vidět posun oproti standardu z databáze i oproti rovnému střepu.

Nejtypičtějším využitím rentgenové difrakční analýzy je analýza práškových homogenizovaných vzorků. V archeometrii se to týká hlavně vzorků stavebního materiálu, a to zejména cementů a malty. V případě kvalitně homogenizovaných vzorků lze získat data o kvantitativním zastoupení jednotlivých fází, která lze ale uvažovat spíše jako orientační informaci, vhodnou pro porovnání vzorků mezi sebou. Důvodem pro obezřetnost může být textura ve formě mikrokystalů s orientovanými nestejně zastoupenými krystalovými rovinami a dále například možná hydratace, nebo naopak dehydratace různých fází ve vzorku.

3. 4. 3. Další typy vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu

Z výše zmíněného plyne, že je možné měřit i **vzorky zalité v pryskyřici** nebo podobném materiálu, přičemž je vhodné předem tento materiál změřit pro odlišení od vzorku. Typická pryskyřice bude amorfni, a proto bývá její příspěvek k difrakčnímu záznamu obvykle malý a připomíná zvednuté pozadí na záznamu. V principu lze měřit i **amorfni materiály** jako je sklo (Obr. 9). Z amorfniho kopcovitého, v podstatě rozmazaného difraktogramu nelze, samozřejmě, přesně identifikovat danou látku, ale lze odhalit její amorfni podstatu. Práškovou difrakční analýzou lze také zkoumat krystalizaci skla (Lahlil, S et al.) z archeologických nálezů, kde je možné pozorovat reflexe vystupující z amorfniho záznamu.



Obř. 9. Typický difraktogram amorfního materiálu – křemenného skla srovnaný s reflexemi křemene. Vzorek byl změřen jako skleněná destička a pokud by byl rozdrcen na prášek, tak by záznam vypadal stejně, což vyplývá z amorfni povahy materiálu s náhodnou orientací strukturálních motivů.

Další typ vzorků, které lze pomocí práškové difrakce analyzovat, jsou **vzorky kovových materiálů**, včetně zlomků kovových předmětů. Hlavním požadavkem je opět rovný povrch. V případě kovových materiálů je nutné počítat s možnou orientací kovových zrn/krytalů. S výhodou lze také metodu použít pro studium fází korozních produktů kovových materiálů (např. Marchand et al.).

Organické hmoty je také možné studovat pomocí rentgenové difrakce, ovšem pouze za předpokladu, že jde o látky krystalické. Pro organické krystalové systémy je typické, že mají složitější strukturu a tím pádem více reflexí, tvořících množství maxim (píků). Vzhledem k rozměrům krystalové mřížky se tato maxima nacházejí obvykle v oblasti nižších úhlů než například u kovů nebo oxidových materiálů. Proto může být obtížné identifikovat jednotlivé látky ve směsích. Dalším problémem může být neexistence změřeného nebo vypočítaného standardu v literatuře a databázích, zejména u přírodních látek, které jsou pro archeologii nejzajímavější.

Mikrodifrakční analýza (také známá jako rentgenová mikrodifrakce, mikro rentgenová difrakce nebo μ XRD) využívá velmi úzký paprsek rentgenového záření k lokalizovanému měření velmi malých oblastí. Toho lze dosáhnout pomocí vyhrazených kolimátorů s dopadajícím paprskem, které redukuje emitované rentgenové záření. Pomocí monokapiláry je možné fokusovat dopadající rentgenový paprsek na průměr asi 50 μ m. Mikrodifrakční technika se obecně používá pro analýzu malého nebo nehomogenního vzorku s proměnlivým složením. Tato metoda je užitečná například při materiálovém výzkumu nátěrových vrstev s komplexní stratografií a je velmi užitečná při rozlišování anorganických pigmentů různé přírodní proveniencie a při odhalování degradačních produktů. Výhodou rentgenové mikrodifrakce je její nedestruktivní povaha možnost analyzovat vzorek bez předúpravy. Vzorky po mikrodifrakci lze tedy použít pro další analýzy nebo archivovat (Simova et. al.).

Za zmínku také stojí možnost určení velikosti a teoreticky i tvaru (nano)krytalů u krytalů do 100 nm, nebo napětí v krystalech pomocí Scherrerovy rovnice kde se, kromě vlnové délky záření, difrakčního úhlu a tvarového faktoru, používá pro výpočet poloviční šířky vybraného difrakčního maxima. Pro archeometrickou praxi to hlavně znamená, že pokud se dá předpokládat relaxovaný stav materiálu bez napětí, tak čím jsou maxima (píky) širší, tím jsou krytaly menší. Tento předpoklad je konzistentní s velmi širokými slinutými maximy amorfního materiálu.

3. 4. 4. Vyhodnocení difraktogramů rentgenové difrakční analýzy

Pro vyhodnocení difraktogramů lze využít různý software, v závislosti na formátu získaných dat. V principu lze z otevřených souřadnic nezakódovaného souboru, obsahujícího data přiřazující difrakční úhel ($^{\circ}2\theta$) k intenzitě signálu, udělat graf v jakémkoliv softwaru pro zpracování dat (Excel, Origin

funkční skupiny a tzv. oblast otisku prstu s vlnočty 1250–400 cm^{-1} je zejména charakteristická pro molekulu jako celek. V blízké infračervené oblasti (0,8–2,5 μm , 12500–4000 cm^{-1}) leží svrchní tóny a kombinované přechody, které se používají zejména pro ověřování kvality, identifikaci látek a jejich kvantifikaci. Oproti střední infračervené oblasti se ve spektru nachází méně pásů a bývají méně intenzivní. V daleké infračervené oblasti (25–1000 μm , 400–10 cm^{-1}) jsou pak aktivní základní vibrační přechody pro slabé vazby a těžší atomy.

Ramanova spektroskopie oproti tomu využívá excitační svazek s vyšší energií, než mají vibrační přechody, převážně ve viditelné a blízké infračervené oblasti. Zdrojem budícího záření v Ramanově spektroskopii je fokusovatelný laser s jednou danou vlnovou délkou. Ramanův rozptyl je tzv. neelastický, kdy se v případě Stokesova rozptylu část energie excitujícího fotonu využije pro vybuzení molekuly do vyššího vibračního stavu a rozptýlený svazek má tedy méně energie a tím i vyšší vlnovou délku. Případně u anti-Stokesova rozptylu excitovaná molekula energii svazku dodá a rozptýlené záření je posunuto k nižším vlnovým délkám. Záření s excitační vlnovou délkou je potlačeno pomocí optických filtrů a měří se intenzita rozptýleného záření v závislosti na změně vlnové délky, zpravidla v podobném rozsahu vlnočtů, jako ve střední infračervené oblasti.

Celkově má molekula tři stupně volnosti za každý atom, přičemž celkově tři jsou využity pro celkový pohyb molekuly a tři pro rotaci (dvě v případě lineárních molekul). Počet vibrací odpovídá zbylým stupňům volnosti molekuly, přičemž podle typu přispívají jednotlivé vibrace různou měrou do infračervených a Ramanových spekter.

3. 5. 2. Výhody a nevýhody Ramanovy a infračervená spektroskopie

Obě metody jsou vzájemně komplementární, přičemž komplementarita roste s mírou symetrie analyzovaných molekul. V infračervené spektroskopii jsou zejména aktivní antisymetrické vibrace polárních skupin (např. H_2O , CO_2) a v Ramanově spektroskopii naopak symetrické vibrace skupin s atomy o podobné elektronegativitě (např. benzenová jádra, krystaly). Vyplývá to z tzv. výběrových pravidel. Jednou z předností Ramanovy spektroskopie je tedy možnost měření ve vodném prostředí, bez potřeby úpravy vzorku před měřením. Oproti tomu infračervená spektroskopie zpravidla mívá výrazně silnější signál a není zatížena signálem fluorescence.

Značné odlišnosti jsou v použitých vlnových délkách a zdrojích záření. Zatímco infračervená spektroskopie používá polychromatické záření pro pokrytí dané oblasti vlnových délek (blízká, střední, nebo daleká oblast), Ramanova spektroskopie využívá zpravidla monochromatického záření – lasery o různé vlnové délce. Vyšší vlnové délky jsou především vhodné pro potlačení vlivu fluorescence, která často zastiňuje celé spektrum a pro snížení rizika poškození molekul laserovým svazkem. Celková intenzita Ramanova rozptylu ovšem se zvyšující se vlnovou délkou značně klesá. Zároveň se i zvyšuje minimální velikost ozářené oblasti, a tím i počet molekul přispívajících do spektra, i prostorové rozlišení dané difrakčním limitem. V závislosti na vlnové délce je tedy prostorové rozlišení Ramanovy spektroskopie v konfokálním režimu spíše v řádech stovek nanometrů, kdežto u infračervené spektroskopie se jedná spíše o jednotky až stovky mikrometrů. Zejména u Ramanovy spektroskopie se často využívá spojení s mikroskopem, které je velmi užitečné pro vybrání konkrétních oblastí a zjednodušení fokusace svazku.

Pro rozložení intenzity záření na jednotlivé vlnové délky je v infračervené oblasti (včetně Ramanovy spektroskopie) vhodné využití interferometru a využití tzv. Fourierovy transformace, kdežto ve viditelné oblasti se zpravidla využívá disperzního prvku (např. optické mřížky). Z toho například vyplývají i možnosti maximálního možného rozlišení, rychlosti měření, poměru signálu k šumu a podobně. Optické komponenty (kyvety, zrcátka apod.) pro infračervenou spektroskopii musí být z materiálů neabsorbujících záření v dané oblasti a často mohou být náchylné například na vzdušnou vlhkost. Pro Ramanovu spektroskopii je pro každou vlnovou délku zejména nutné zvolit vhodný typ filtru, ovšem parametry mřížky a dalších prvků mohou být rovněž ovlivněny danou vlnovou délkou a může na nich docházet ke ztrátám signálu. Detektory je zejména pro citlivá měření potřeba chladit např. pomocí Peltierova článku, nebo kapalného dusíku k potlačení tzv. temného proudu a šumu.

Ramanovy i infračervené spektrometry se vyrábí rovněž jako menší, přenosné přístroje. Malá velikost se zejména odráží v spektrálním rozlišení, ale i v ostatních parametrech přístroje. Často se

prodávají včetně spektrálních databází pro identifikaci molekul z vybrané skupiny látek. Pro předběžnou analýzu a identifikaci některých látek přímo na místě bývají často dostatečně kvalitní, ovšem pro detailnější interpretaci je vhodnější použití stolních přístrojů.

3. 5. 3. Pokročilé techniky vibrační spektroskopie

K pokročilým technikám vibrační spektroskopie patří například povrchem zesílená spektroskopie Ramanova rozptylu (SERS - Surface Enhanced Raman Scattering), povrchem zesílená infračervená absorpce (SEIRA - Surface Enhanced Infrared Absorption), hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (TERS - Tip Enhanced Raman Scattering) a skenovací infračervená mikroskopie v blízkém poli (SNIM, scanning near-field infrared microscopy). SERS a SEIRA využívají zpravidla zdrsňených povrchů mincovních kovů pro výrazné zesílení signálu, které umožňuje detekci až jednotlivých molekul. U technik TERS a SNIM je zesílení zprostředkováno pomocí hrotu tzv. řádkovacího tunelového mikroskopu (STM - Scanning Tunneling Microscope).

V případě metody SERS jsou v nanostrukturách kovu pomocí laseru vybudeny oscilace volných elektronů tzv. lokalizované povrchové plasmony-polaritony. Díky těmto oscilacím působí na molekuly silnější elektrické pole lokalizované v blízkosti nanostruktur a výsledný signál Ramanova rozptylu může být zesílený o několik řádů. Celkové zesílení je značně závislé na materiálu, velikosti a tvaru nanostruktur a na použité vlnové délce excitačního záření. Nejvyššího zesílení přitom dochází mezi nanočásticemi, které jsou v těsné blízkosti, přičemž nanometrové rozdíly ve velikosti mezery mohou ovlivnit výsledné zesílení až řádově. Díky tzv. povrchovým výběrovým pravidlům jsou zesíleny zejména vibrace kolmé vůči povrchu substrátu. Navíc funkční skupina zprostředkující vazbu molekuly ke kovu již nemůže vibrovat a ve spektru není aktivní. SERS spektrum se tedy od normálního Ramanova spektra může značně lišit i vzhledem k tomu, že do celkového spektra může přispívat menší množství molekul se specifickou orientací a zesílením. Pro volbu vhodného SERS substrátu je tedy dobré řešit například závislost zesílení na vlnové délce, morfologii substrátu, možnost vazby s molekulou, či homogenitu zesílení a jeho maximální hodnotu pro očekávanou velikost molekul. V případě techniky TERS je princip velmi podobný a k zesílení dochází v blízkosti pokoveného hrotu.

V infračervené oblasti pro techniku SEIRA bývají záření vybudeny vibrace krystalové mřížce - tzv. fonony. Zesílení bývá nižší, zpravidla v řádu desítek až stovek, což ovšem kompenzuje celkové silnější signál absorpce. U techniky SNIM je zacílena pouze oblast v blízkém poli hrotu. Prostorové rozlišení se tedy oproti běžné infračervené spektroskopii přesouvá z oblasti mikrometrů do nanometrové oblasti. Zároveň může být společně s chemickou informací měřena i morfologie substrátu. Další výhodou této techniky je minimalizace vlivu spektrálního pozadí, jelikož je daný signál modulovaný frekvencí hrotu i pohyblivého zrcátka interferometru. Zajímavé možnosti využití jsou měření spekter z jednotlivých bodů i sledování lokalizace vzorku v nanoměřítku při výběru konkrétního vlnočtu.

3. 5. 4. Metodický postup přípravy měření technikami vibrační spektroskopie

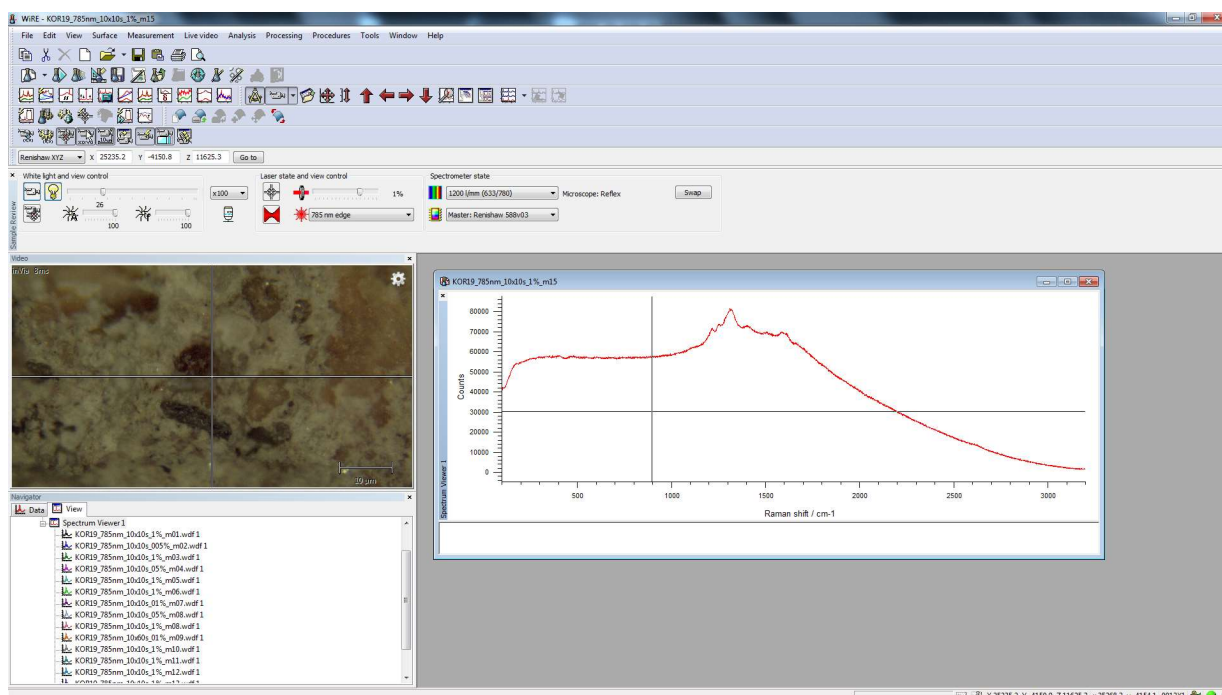
1) **Před samotným měřením** je třeba provést hodnocení a případnou úpravu vzorku. Mezi důležité parametry patří například hrubost povrchu, velikost a množství, skupenství, homogenita, koncentrace analytu a barva vzorku. Tmavé vzorky často zastiňují Ramanův signál fluorescencí, u nerovných vzorků může být problém s fokusací laserového svazku a umístěním pod objektiv či hrot mikroskopu. Používaný typ kyvet, výška stolku či velikost stopy laseru mohou omezovat rozsah možných velikostí a skupenství. Pro nehomogenní vzorky se často vyplatí spojení spektrometru s mikroskopem, umožňující analýzu vybraných oblastí. Pokud se analyt ve vzorku vyskytuje v malém množství, doporučujeme konzultaci s odborníkem a využití pokročilých technik.

2) Dále je potřeba **zhodnotit míru přijatelného poškození vzorku** a provést jeho úpravu. Pro Ramanovu spektroskopii zpravidla není potřeba žádné úpravy vzorků a při použití nízkého výkonu laseru je tato technika plně nedestruktivní. Tuhé vzorky pro infračervenou

spektroskopii je často potřeba ředit, aby nedošlo k úplné absorpci procházejícího záření. Ředit lze například v matrici z KBr do formy tablet, nebo dispergovat v parafínovém oleji. Pokročilé techniky zpravidla vyžadují odebrání nepatrného množství vzorku.

3) Pro **umístění** různých typů vzorků do přístroje, existuje u infračervených i Ramanových spektrometrů množství nástavců a kyvet. Tuhé vzorky v případě Ramanovy spektroskopie často stačí položit na čisté krycí sklíčko. U ručních přístrojů je vzorek pouze přiložen ke spektrometru, nebo vložen do kyvetového prostoru.

4) Po **nastavení vhodné metody měření**, či přímo konkrétních parametrů, probíhá měření automaticky. Příklad spektra kostěného korálku naměřeného pomocí Ramanova mikrospektrometru je zachycen na Obr. 11. Po naměření spekter se často provádí vyhlazování a odečtení spektrálního pozadí. K interpretaci výsledků se používají tabulky s polohami pásů jednotlivých funkčních skupin a databáze spekter. Možné je také použití statistických metod.



Obr. 5. Ramanovo spektrum kostěného korálku, příslušný snímek z optického mikroskopu a grafické okno měřícího softwaru.

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

3. 6. 1. ICP-MS

Analýza pomocí indukčně vázaného plazmatu (*ICP - Inductively Coupled Plasma*) je výkonná metoda prvkové analýzy, kterou lze použít k identifikaci stopových množství i vysokých koncentrací valné většiny prvků ve vzorku.

ICP analýza je oproti XRF analýzám destruktivní metodou a pracuje se vzorky v kapalně fázi, proto je pro účely analýzy často používána mineralizace pevných materiálů pomocí kyselin, nebo oxidačních činidel. Analýza pomocí ICP využívá plazmatu generovaného nejčastěji z argonu či dusíku k odpařování jemných kapiček vzorku rozptýlených ve zmlžovači. V závislosti na použité metodě ICP analýzy se pro kvantifikaci prvků přítomných ve vzorku používá buď atomová (optická) emise nebo hmotnostní spektrometrie.

Metody testování pomocí ICP pak mohou být založeny na optické emisní spektrometrii (ICP-OES) či hmotnostní spektrometrii (ICP-MS).

ICP-OES poskytuje robustní, rychlou, víceprvkovou analýzu roztoků (včetně mineralizovaných pevných vzorků). Emitované záření prvků na charakteristických vlnových délkách je výsledkem přechodů valenčních elektronů z excitovaného stavu na nižší energetické hladiny. Detekční limity jsou pro většinu prvků v řádu PPB (*Parts Per Billion*) tedy ng/ml nebo nižší. Prvky, které intenzivně vyzařují, zejména Be, Mg, Ca, Sr a Ba, mají detekční limity v řádech PPT (*Part Per Trillion*) tedy pg/ml nebo nižší. Detekční limity lze však ještě snížit například využitím ultrazvukových zmlžovačů přibližně o více jak jeden řád.

ICP-MS tedy ICP v kombinaci s hmotnostní detekcí dokáže měřit prakticky všechny prvky včetně radioizotopů jako je technecium, neptunium, plutonium a amerícium. Jediné prvky, které ICP-MS nedokáže změřit, jsou vodík a helium, jež jsou pod měřicím rozsahem hmotnostních spektrometrů, dále pak argon, dusík a kyslík, které jsou ve vysoké míře přítomny v plazmatu a vzduchu, a dále pak fluor a neon, které nelze ionizovat v argonové plazmě.

ICP-MS využívá zejména argonovou plazmu k ionizaci vzorku na ionty, které jsou následně měřeny pomocí hmotnostního spektrometru. ICP-MS je tedy podobné optické emisní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem, avšak ICP-OES používá optický spektrometr k měření intenzity záření emitovaného prvky při průchodu plazmou, zatímco ICP-MS měří prvky, resp. ionty přímou detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie. Obě techniky poskytují rychlou analýzu více prvků ve vzorku, nicméně ICP-MS má mnohem nižší detekční limity než ICP-OES, a proto je lepší volbou pro analýzu stopových prvků.

Přístroj ICP-MS se skládá z iontového zdroje (ICP), hmotnostního spektrometru (MS) – obvykle skenovacího kvadrupólového hmotnostního analyzátoru a detektoru. Vlastní ICP pracuje za atmosférického tlaku, zatímco hmotnostní analyzátor a detektor pracují ve vakuové komoře. Proto ICP-MS oproti ICP-OES potřebuje více nezbytných součástí, kterými jsou vakuová pumpa, vakuové rozhraní a elektrostatické iontové „čočky“ k zaostření iontů systémem.

3. 6. 2. Výhody a nevýhody jednotlivých systémů ICP

ICP-MS má oproti ICP- OES až 1000 krát nižší detekční limity, ale má také ve srovnání s ICP-OES své nevýhody. Hlavními nevýhodami je omezení na vzorky s 10 krát nižším celkovým množstvím rozpuštěných látek. Typicky je ICP-MS omezeno na 0,2 % (2 g/l) rozpuštěných pevných látek, což znamená nutnost většího ředění analyzovaných vzorků. Dále je ICP-MS velice náchylné na vlivy způsobené maticí analyzovaného vzorku, vyžaduje větší údržbu a zvláštní pozornost je třeba věnovat ovlivnění jednoho vzorku druhým, aby se zabránilo zkreslení způsobenému paměťovými efekty. Nespornou výhodou ICP-MS oproti ICP-OES je přesnější detekce, jelikož zde nedochází k překryvu spekter jako v případě ICP-OES, kde měřené prvky mohou vyzařovat několik vlnových délek (jako K a Na) nebo tisíce vlnových délek (jako prvky vzácných zemin a Th a U) čímž může docházet k překryvu spekter a pokud s tímto není počítáno, může být značně zkomplikována interpretace měření.

3. 6. 3. ICP analýzy pro archeologický průzkum

ICP a zejména pak ICP-MS spektrometrie se stala zavedenou metodou pro stanovení stopových koncentrací prvků a izotopovou analýzu geologických a archeologických vzorků. Běžně se používá k určení původu artefaktů nebo v geochemické analýze a umožňuje mnohem přesnější určování významných historických předmětů než pouhé vizuální zkoumání. Například starověké nástroje nebo keramika jsou běžně charakterizovány odborným pozorováním odlišných kulturních rysů. Zařízení ICP pak rozšiřuje tuto analýzu tím, že poskytuje stopové analýzy elementárního složení vzorku.

Tyto informace mají zásadní vliv pro určení původu archeologických vzorků, jako jsou starověké nástroje a materiály, aniž by došlo k výrazné změně integrity zkoumaného předmětu. ICP spektrometrie tak dokáže rychle rozlišit prvkové složení malého vzorku odebraného z povrchu archeologického předmětu.

ICP-MS spektrometrie také umožňuje izotopovou analýzu organických a anorganických archeologických materiálů a poskytuje přesný základ pro závěry, které byly dříve pouze spekulativní povahy, jako jsou například stravovací, sociální nebo ekologické zvyky starověkých společností.

Pro účely archeologických analýz se ukazuje jako velice vhodné rozšíření ICP-MS o laserovou ablaci (LA-ICP-MS - Laser Ablation-ICP-MS). Laserová ablace minimalizuje problémy jako je ucpání zmlžovače a samozřejmě také zdlouhavou přípravu vzorku. Při použití laserové ablace je část pevného vzorku odpařena laserem a transportována pomocí proudu argonu do torche v ICP. Odpařený materiál je atomizován a ionizován a následně analyzován pomocí hmotnostní spektrometrie pro analýzu prvkového složení. Pomocí laserové ablace je tak možné analyzovat vzorky v suché plazmě s minimem kyslíku a také bez interference způsobené přítomností vodíku. Pozadí a detekční limity jsou velice nízké, přičemž citlivost je vysoká. Použití laserové ablace umožňuje analyzovat povrch vzorku postupně, což umožňuje získat informace o prostorovém složení vzorku a jeho heterogenitě.

3. 6. 4. Metodický postup přípravy vzorku a měření pomocí ICP

1) Prvním krokem je **hodnocení vzorku** na základě jeho fyzikálních vlastností. Nejprve je nezbytné zhodnotit zejména velikost a homogenitu vzorku. Pro vlastní analýzu je nezbytné odebrat z větších souborů reprezentativní vzorek, případně analyzovat celý vzorek. Před vlastní úpravou vzorku je nezbytné stanovení sušiny sušením vzorku při 105 °C do konstantní hmotnosti.

2) Následně je nezbytné zvolení **vhodné metody mineralizace** pro konkrétní typ vzorku a to tak, aby došlo ideálně k úplné mineralizaci vzorku. Nejčastěji je prováděna kyselá mineralizace za varu v lučavce královské (směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné v molárním poměru 3:1) nebo pouze v kyselině dusičné. Pro zvýšení účinnosti lze použít směs kyselin spolu s peroxidem vodíku. Další možností přípravy vzorku je použití mikrovlnného rozkladu ve speciálních teflonových reaktorech.

3) Po úspěšné mineralizaci vzorku a jeho vychladnutí je nezbytné **vzorek přefiltrovat** ideálně přes filtr o velikosti pórů 0,45 µm a upravit jeho kyselost. Vzorek pro ICP analýzu by neměl obsahovat více jak 20% kyseliny (v závislosti na použitém přístroji), v případě kyselejších vzorků je nutné přebytečnou kyselinu odpařit a vzorek naředit demineralizovanou vodou – pozor na odpaření lehkých prvků. Vhodnější variantou je vzorek pouze naředit demineralizovanou vodou. Rovněž je nutné dbát na to, aby obsah kyselin ve vzorku byl stejný jako obsah kyseliny v použitých standardech, jelikož rozdíl v hustotách standardu a vzorku s různými obsahy kyseliny by vedl k nepřesnostem při kvantitativním stanovení složení vzorku.

4) Následně je vzorek změřen a **data vyhodnocena** s využitím softwaru dodávaného k použitému přístroji. Při vyhodnocení dat u metody ICP-OES je však nezbytné dát pozor na spektrální překryv jednotlivých emisních čar měřených prvků.

3. 7. Mikroskopie (optická mikroskopie, digitální mikroskopy)

3.7.1. Optická mikroskopie

Optické mikroskopy (angl. *Optical microscopy, light microscopy*) fungují na principu zdroje bílého světla, které se koncentruje do paprsku skrze optický systém. V archeologii nabízí širokou škálu využití, od sledování optických vlastností artefaktů, traseologickou analýzu povrchu předmětů či analýzu odebraných vzorků (např. optická metalografie, imerzní metoda apod.). Jedná se o základní výbavu laboratoří, které pracují se vzorky a archeologickým materiálem.

3.7.1.1. Základní typy optických mikroskopů

Optické mikroskopy lze rozdělit do dvou základních druhů. Prvním z nich je **mikroskop pro procházející světlo** (angl. *Transmitted light microscope*) s polarizátorem a polarizačním analyzátozem, který je využíván pro analýzu vzorků tzv. mezi sklíčky. Funguje na principu procházejícího světla vedeného ze zdroje na opačné straně preparátu, než je objektiv. Vzorek musí být řádně osvětlen, a proto by světelná dráha měla být vhodně nastavená dle optické metody a komponenty použité pro generování obrazu. Mikroskop pro procházející světlo nabízí pozorování ve dvou světelných polích (módů), tzv. světlé pole (angl. *Bright field, BF*) a tmavé pole (angl. *Dark field, DF*). Jde o způsob průchodu světla kondenzorem a jeho koncentraci, respektive rozptýlení na vzorek. V archeologii se tento typ optického mikroskopu využívá především na analýzy výbrusů keramiky a kamenných surovin. Dále ho lze využít i na dokumentaci mikromorfologických sekvencí a mikroreziduí, které lze díky principu procházejícího světla určit (zlomky chlupů a vláken, fotolytů, krevních buněk, zrn apod.). Druhým typem optického mikroskopu je **mikroskop pro odražené světlo** (angl. *Reflected light microscope*) s přímým paprskem světla vedeným shora. Světlo se odráží přímo z povrchu vzorku a tím umožňuje přímé pozorování struktury i textury artefaktu. Mimo využití pro metalografii (viz metalografický mikroskop, kap. 3.1.) je mikroskop pro odražené světlo uplatňován i v traseologické analýze, jelikož kolmé světlo zdůrazňuje 2D příznaky, tedy stopy opotřebení. Světlo z boku, tzv. „husími krky“ naopak zase zvýrazňuje 3D stopy poškození či opotřebení – striace, fraktury, plastické deformace apod. Při využití vodní imerze lze mikroskop pro odražené světlo využít také k určování silicitových kamenných surovin podle obsahu mikrofosilií.

3.7.2. Digitální mikroskopie

Digitální mikroskopy (angl. *Digital microscope*) nabízí alternativní využití optické mikroskopie a výhodu jednoduchého ovládání a univerzálnosti využití. Digitální mikroskopy nemají okulary a veškeré pozorování probíhá na monitoru, kde lze obraz pozorování rovnou nastavit dle potřeb vzorků bez nutnosti nastavování přímo mechaniky mikroskopu. Součástí je speciální software, který nabízí kombinaci různých módů pozorování, měření a analýz. Mikroskopy lze pořídit i relativně levně, např. digitální USB mikroskopy. Avšak ty, včetně pevných pro komerční účely, nedosahují potřebné kvality pro analýzy a dokumentaci v laboratorní archeologii. Levné mikroskopy často nedisponují potřebnou světelnou optikou (např. *Phase-contrast imaging* pro rozlišení struktura lomových plochách), výsledek je bližší ke standartnímu makro objektivu, avšak v mnoha případech nižší kvalitou samotné fotografie, která je dána digitálním zvětšením. Digitální mikroskopie ve vyšší kvalitě je poměrně finančně náročná. Nutná je širší škála zvětšení a vyšší kvalita a ostrost pořízených fotografií, dle zaměření poté správně zvolené módy a funkce mikroskopu, polarizace atd. V současné době lze pořídit vysokou třídu digitálních mikroskopů, se zvětšením od 10x do např. několika 1000x (samozřejmě, čím vyšší zvětšení, tím (často) nižší kvalita fotografie) i s vlastnostmi suplujícími v jistém ohledu optickou mikroskopii. Avšak absence principu přímého světla shora například neumožňuje dokumentaci traseologických stop na povrchu bronzových předmětů. Velká část stop opotřebení s vysokou informační hodnotou se ukrývá pod vrstvou patiny, kterou digitální mikroskop neprosvítlí. Lze jím tak studovat především korozní procesy, proces pasivace, případně rezidua v těchto vrstvách. U traseologie kamenné industrie nejsou tyto mikroskopy vhodné pro identifikaci či studium 2D příznaků. Naopak menší zvětšení (vč. makro objektivů), výklopná hlavice či kamera a kombinace různých světelných módů (vč. např. možnosti RTI – reflectance transformation imaging) jsou ideální pro studium 3D příznaků, tedy plastických stop poškození, ale i rozměrnějších artefaktů. Ideální je tedy kombinace obou přístrojů, artefakt podrobit digitální i optické mikroskopii.

USB digitální mikroskopy patří k často využívaným mikroskopům nejen na poli komerčního (laického) využití, ale i na odborných pracovištích. Lze je efektivně využít především v terénu (např. Dolfini – Crellin 2016). Funguje na jednoduchém principu webové kamery a kvalitního makro objektivu s vlastním LED světelným zdrojem kolem čočky. Pomocí USB portu lze propojit s běžným počítačem nebo jakýmkoli dalším displejem. Kvalita výsledného snímku záleží na objektivu a možnostech rozlišení. Výsledné přesné zvětšení je poté dáno pracovní vzdáleností mezi fotoaparátem a objektivem. Mikroskopy často nabízí zvětšení až 200x, ale jde o reálné zvětšení v řádu dvou desítek,

keré je následně zvětšeno softwarem až na monitoru počítače (rozšíření zvětšeného obrazu). U těchto naddimenzovaných zvětšení je nutná pevná opěra vzorku, aby se zabránilo chvění a samotné rozlišení snímaného obrazu nedosahuje kvality, jako u reálného zvětšení. Velká zvětšení jsou možná jen při vysokém rozlišení kamery. Cenová relace těchto mobilních mikroskopů se pohybuje od pár tisíc korun do sta tisíc. Pro kvalitní a přesné měření vzorků či dokumentaci povrchu artefaktu je tedy lepší zakoupit již dražší, ale plně vybavený mikroskop s potřebnými funkcemi a vyšším rozlišením kamery. USB digitální mikroskop nemůže být plnohodnotnou náhradou optické či kvalitní digitální mikroskopie.

3.7.3. Metodický postup mikroskopie v traseologické analýze artefaktů

Mikroskopie se v současné archeologii využívá v tzv. **traseologické analýze** (angl. *use-wear analysis*, *metalwork wear analysis* pro artefakty ze slitin mědi). Jde o studium stop a reziduí, které souvisí s praktickým užíváním artefaktu v minulosti, či s jeho zánikem. Současně s tím se zabývá také post-depozičními a post-exkavačními (recentními) zásahy. Metoda stojí na principu mikroskopické analýzy za využití vysokého rozlišení pro zvětšení stop, které se na artefaktu nachází. V traseologii rozlišujeme tzv. **Low-power analysis** (LPA), zpravidla 5x-100x a **High-power analysis**, zpravidla 150x-400x. K pozorování, identifikaci a determinaci stop opotřebením se používá především optický mikroskop pro odražené světlo ve větších zvětšeních (od 50x více; vč. jemných mikroskop opotřebením na povrchu, zbytků pigmentů a povrchových úprav na keramice atd.). Při dokumentaci morfologie větších předmětů, či předmětů korozních (např. slitiny mědi) je vhodné optickou mikroskopii kombinovat s digitálním mikroskopem. Např. u poškození funkční části bronzového nástroje či zbraně je nápomocné nižší zvětšení, kterým disponují právě spíše digitální mikroskopy (většinou od zvětšení 10x nebo 20x). Plastické stopy (záseky, deformace, fraktury apod.) je možné sledovat také pomocí binokulární lupy, kde lze pomocí tzv. „husích krků“ nasvítit a zvýraznit morfologii dle potřeby, tak aby požadovaná informace vynikla.

Jelikož se jedná o stopy náchylné ke kontaminaci, je nutné s artefaktem zacházet opatrně a šetrně již při manipulaci s ním, jak v laboratoři, tak již během exkavace. Dodržovat kroky, které zabrání kontaminaci či úplné destrukci stop nebo vytvoření tzv. *pseudostop*, např. mechanicky předmět neočišťovat, užívat rukavice (jednorázové, bavlněné; vždy s ohledem na materiál, ze kterého je artefakt vyrobený). Při samotné traseologické analýze nedochází k destrukci předmětu. Předmět se pod mikroskop polohuje opatrně tak, aby nedošlo ke kontaktu s objektivy. Je vhodné si předem vytipovat místo, které není ničím kontaminované a kde je koncentrace původních stop opotřebením či organických reziduí. U členitých artefaktů je nutné toto zájmové místo uvést do co nejvodorovnější polohy. K tomu se využívá plastický materiál (často klasická modelína), který je však vždy nutné od artefaktu izolovat vrstvou z nekontaminačního materiálu (!).

3.7.4. Další typy vzorků archeologického materiálu pro mikroskopii

U artefaktů ze slitin mědi se jako nedílná součást traseologické analýzy (angl. *metalwork wear analysis*) využívá **optická metalografie** (viz. kap. 3.1). Používá se optický mikroskop pro odražené světlo, zpravidla ve zvětšení 50x-200x. V tomto případě lze však využít i vyšších zvětšení, kterých je schopen i digitální mikroskop s kvalitní optikou a objektivy, jelikož vzorek musí být vyleštěn do perfektní roviny, nebrání zde nic kvalitnímu pozorování v celé ploše zaostření. Metalografie nábrusu (viz kap. 3.1.) umožní získání informací o výrobě předmětu, následném procesu úpravy, způsoby výzdoby, průběžných oprav a konečné destrukce (Scott 2012, Nørgaard 2018). Jelikož se jedná o destruktivní zásah do artefaktu, je vhodné jej primárně aplikovat na předměty poškozené či ve fragmentárním stavu.

„**Odběr do sklíček**“ je variantou pro analýzu mikroreziduí pomocí optické mikroskopie. Odběr vzorku mezi sklíčka se provádí pomocí ultrazvukového tanku s destilovanou vodou, který musí mít základní možnosti nastavení intenzity působení a teploty. Analýza se poté provádí optickým mikroskopem pro procházející světlo.

Složení keramických předmětů a mazanice **analýzou výbrusů** (angl. *thin-section*) a **nábrusů** (angl. *polished-section*, *cross-section*) představuje další využití optické mikroskopie v archeologické

praxi. Jde však o další destruktivní zásah do artefaktu. V případě výbrusu je nutné připravit vzorek o šířce 5-10 mm, který je upevněn na sklíčko a nasycen pryskyřicí a dále seříznut a broušen až na tloušťku 0,03 mm. Při této mocnosti již dojde k prosvícení všech složek hmoty, takže je možné jejich určení. Při odběru vzorku pro zhotovení nábrusu je ideální zvolit místo, kde již došlo k poškození např. místo fraktury.

4. Závěr

Metodika je členěna do čtyřech částí. Po úvodu, v němž je definován cíl metodiky a okruh jejích uživatelů, následuje první z klíčových částí metodiky. Kapitola 2 se zabývá jednotlivými materiálovými skupinami (struska, železné artefakty, mazanice, keramika, sklo a sklohutní odpad) a otázkami, které mohou tyto analýzy zodpovědět. Stěžejní částí metodiky je kapitola 3, která uvádí přehled pokročilých analytických metod používaných pro zkoumání archeologických nálezů z různých materiálů. V závěrečné páté kapitole jsou shrnuty nejdůležitější přínosy metodiky. Metodika obsahuje Seznam použité literatury a zkratk.

Předložená metodika zahrnuje převážně pokročilejší a tím pádem finančně, časově, personálně i instrumentálně nákladnější metody umožňující získat co největší množství informací z individuálních vhodně zvolených nálezů i na úkor případné destruktivity vůči předmětu/vzorku.

5. Seznam použité literatury

- Ameh, E.S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *Int J Adv Manuf Technol* 105, 3289–3302 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>
- Dolfini, A., Crellin, R. J. 2016: Metalwork wear analysis: The loss of innocence, *Journal of Archaeological Science*, 66, 78–87.
- Döbelin, N., Kleeberg, R., „Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN,, *Journal of Applied Crystallography* 48 (2015), 1573-1580.
- Hauptmann, A. 2007: The Archaeometallurgy of Copper. Evidence from Faynan, Jordan. – (Publication of the Deutches Bergbau-Museum Bochum 155). Berlin: Springer.
- Lahlil, S., Biron, I., Cotte, M. *et al.* New insight on the in situ crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period. *Appl. Phys. A* 100, 683–692 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5650-z>
- Marchand, Geraldine & Guilminot, Elodie & Lemoine, Stéphane & Rossetti, Loretta & Vieau, Michelle & Stephant, N.. (2014). Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials. *Heritage Science*. 2. 5. 10.1186/2050-7445-2-5.
- 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.
- Nørgaard, W. H. 2018: Bronze Age Metalwork. Techniques and traditions in the Nordic Bronze Age 1500–1100 BC. Oxford.
- Podliska, J., Zavřel, J. 2006: K problematice identifikace a interpretace archeometalurgického materiálu na příkladu raně středověké Prahy. *Archaeologia historica* 31, 389–402.
- Scott, A. D. 2012: Ancient Metals: Microstructure and Metallurgy Volume I, 2nd ed.; CSP: Lexington.
- Selskienė, A. 2007: Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery iron-making proces, *Chemija* 18 (2), 22–28.
- Simova, V., Bezdicka, P., Hradilova, J., Hradil, D., & Grygar, T. (2005). X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings. *Powder Diffraction*, 20(3), 224-229. doi:10.1154/1.1938983
- Vaněk, V., Velebil, D. 2007: Staré hutnictví stříbra. – Stříbrná Jihlava 2007, 188–205.
- 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.

6. 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	energiově 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
SERS	povrchem zesílená spektroskopie Ramanova rozptylu
SEIRA	povrchem zesílená infračervená absorpce
SNIM	skenovací infračervená mikroskopie v blízkém poli
STM	řádkovací tunelový mikroskop
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TERS	hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
TG	termogravimetrie
WD	vlnově disperzní (detektor)
XRD	rentgenová difrakce
XRF	rentgenová fluorescence
pXRF	přenosná rentgenová fluorescence