

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta filozofická

Katedra archeologie

Studijní program Historické vědy

Studijní obor Archeologie

Bakalářská práce

**RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ ANALÝZA
A JEJÍ VYUŽITÍ V ARCHEOLOGII**

Vilém Königsmark

Vedoucí práce:

Mgr. Zdeňka Schejbalová

Katedra archeologie

Fakulta filozofická Západočeské univerzity v Plzni

Plzeň 2012

Prohlašuji, že jsem práci zpracoval samostatně a použil jen uvedené pramenů a literatury.

Plzeň, duben 2012

.....

Poděkování:

Poděkování patří především Mgr. Zdeňce Schejbalové za vedení této práce. Dále děkuji Ing. Marku Fikrlemu, PhD. za cenné informace, rodině a všem známým za podporu, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout.

1	ÚVOD	6
2	CÍLE A METODA.....	7
3	RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	7
4	METODY NA PRINCIPU OINIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ	8
4.1	Aktivační metody.....	9
4.1.1	Neutronová aktivační analýza (NAA).....	10
4.1.2	Aktivační analýza s nabitými částicemi (CPAA)	10
4.2	Metody založené na emisi charakteristického záření	11
4.2.1	Rentgenová fluorescenční analýza (RFA).....	12
4.2.2	Emise záření vyvolané těžkými nabitými částicemi (PIXE) 12	
4.2.3	Elektronová mikrosonda (EMP).....	13
5	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ ANALÝZA (RFA)	13
5.1	Princip RFA.....	13
5.2	Zdroje záření.....	14
5.3	Detekce záření	14
5.4	Vyhodnocení měření.....	15
6	MOŽNOSTI MATERIÁLOVÉ ANALÝZY.....	15
6.1	Studium kovů	15
6.2	Studium skla.....	15
6.3	Studium keramiky	16
6.4	Analýza pigmentů	16

7	VYUŽITÍ RFA V ARCHEOLOGII	17
7.1	Dějiny využití metody.....	17
7.2	Postup měření archeologických nálezů.....	17
7.3	Střediska RFA v zahraničí	18
7.4	Konkrétní příklad analýzy a interpretace ze zahraničí.....	19
7.4.1	Analýza (rozbor) kovových nálezů z hrobů doby železné... 19	
7.5	Představitelé a střediska v ČR.....	21
7.5.1	Ústav jaderného výzkumu Řež (ÚJV).....	21
7.5.2	Středočeské muzeum v Roztokách u Prahy.....	22
7.5.3	Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření na FJFI .	22
7.5.4	Nové technologie – výzkumné centrum (NTC) na Západočeské univerzitě v Plzni.....	23
7.6	Konkrétní příklady analýz a interpretací z ČR.....	23
7.6.1.	Depot kovových předmětů z doby bronzové	23
7.6.2	Raně středověký kovový šperk z pohřebišť Pražského hradu a jeho předpolí	24
7.6.3	Hromadný nález denárů a šperků z Čistěvsi	25
8	VYUŽITÍ METODY A JEJÍ LIMITY	26
8.1	Vliv koroze a stavu zachování předmětů na výpovědní hodnotu analýzy	26
8.2	Zjistitelnost prvků	27
8.3	Tvoření slitin.....	28
8.3.1	Cín	28
8.3.2	Olovo	28
8.3.3	Antimon, Arzén, Stříbro	28
8.4	Vliv půdních poměrů.....	29

8.5 Konzervace a muzejnictví	29
8.6 Zlacení.....	30
8.7 Datování pomocí RFA.....	30
8.8 Analýza mincí	31
8.9 Analýza šperků.....	31
8.10 Mocnost měřené povrchové vrstvy.....	31
9 ZÁVĚR	32
10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A PRAMENŮ.....	33
11 RESUME	35
12 PŘÍLOHY.....	37

1 ÚVOD

Archeologické nálezy jsou nedocenitelným zdrojem nepsaných informací, které vypovídají o naší minulosti. Díky zkušenostem současných badatelů a na základě práce předchozích je vytvořena široká škála postupů a metod vedoucí k zařazení nálezů do příslušných skupin či vedou k maximálnímu možnému poznání v daném čase. Jednou z cest k poznání jsou exaktní analytické metody.

Exaktní metody, používající se ke zkoumání archeologických nálezů se pokoušejí odpovědět na badateli definované požadavky. Otázky typu, ve kterém období byl předmět vyroben, jakým technologickým postupem a jakého materiálu bylo použito k jeho přípravě. Můžeme se tedy dobrat společně s historickými znalostmi k přesnějšímu poznání tehdejší společnosti a jejích poměrů. Zjištěné informace o chemickém (prvkovém) složení mohou být nezbytné též při vývoji specifických konzervačních postupů a stejně nápomocné při restaurování historických děl (Trojek 2005, 3).

Nejde o nijak revoluční myšlenku. Analýzy vnitřního složení mají za sebou již relativně dlouhou historii. Již v roce 1795 prof. Martin H. Klaproth chemicky analyzoval složení římských mincí, kovových předmětů a skla. Tato měření však vyžadovala rozpuštění zkoumaných předmětů v kyselině. Takový postup je však z dnešního pohledu nepřipustitelný, protože právě nedestruktivní přístup je v současné době nejdůležitějším atributem metod používaných k analýze při zkoumání artefaktů a památek. Trend současné archeologie je v používání metod, které jsou nedestruktivní úplně, popřípadě jen „málo destruktivní“ (Průša 2002, 2).

Hlavní výhodou rentgenové fluorescenční vůči mnohým jiným metodám je právě její nedestruktivní povaha, neboť měření může být provedeno přímo na zkoumaném předmětu bez odběru vzorků.

2 CÍLE A METODA

Cílem této bakalářské práce je přiblížení principu metod fungujících na základě využívání rentgenového záření s hlavním důrazem na rentgenovou fluorescenční analýzu (dále RFA). Práce by měla nastiňovat jednotlivé aspekty možného využití těchto analýz, jejich klady a zápory, mezní limity použití a způsob přístupu k těmto metodám.

Odborné české literatury (z archeologie), která by se uceleně zabývala tímto tématem, je opravdu velice zanedbatelné množství. Existuje řada článků, které se tímto tématem okrajově zabírají. Povětšinou jde však pouze o zmínění faktu, že autor, či skupina autorů podrobila nálezy analýze. Poté následuje většinou pouze výčet naměřených hodnot a stručná interpretace naměřeného.

Cílem práce je shrnout informace o jednotlivých procesech uskutečňujících se při zkoumání nálezů pomocí rentgenové fluorescenční analýzy. Též bude připojen výčet a princip fungování základních metod odvozených od rentgenového záření a tedy příbuzných RFA. Lepší pochopení těchto metod by mělo mít za následek vyvolání další diskuze a stanovení nových otázek a snad i přinést cenné poznatky do archeologie.

3 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ

Objev rentgenového záření je bezesporu významným počinem v historii vědeckého výzkumu. Jde v podstatě o nedestruktivní diagnostickou metodu schopnou analyzovat strukturu téměř jakéhokoliv materiálu, což přináší velkou výhodu pro studium nejrozličnějších předmětů. Díky rozsáhlému vývoji podpůrné počítačové techniky a softwarů v posledních letech se výrazně zpřesňují naměřené výsledky a celý analytický proces se značně urychluje (Uda-Demortier-Nakai 2005, 2).

Rentgenové záření bylo objeveno v roce 1895 a rok poté byly zásluhy připsány německému fyzikovi W. C. Röntgenovi. Ten při experimentech s katodovými paprsky zjistil, že při elektrickém výboji ve výbojové trubici, kterou zabalil do černého papíru, září stínítko (který předtím pokryl vrstvou kyanidu platnobaratého v blízkosti trubice). Tím došlo v podstatě náhodou k objevení nových druhů paprsků (paprsků X). Roku 1901 byla Röntgenovi za tento převratný objev udělena Nobelova cena (Gogolková 2009, 12).

Následoval objev difrakce (ohybu) rentgenových paprsků na krystalové mřížce, k němuž došlo počátkem roku 1912. Ten se svým

významem řadí mezi největší úspěchy přírodních věd minulého století a podíleli teoretici Laue a Ewald. Zvažovali tehdy hypotézu, že jsou-li krystaly vytvořeny z množství stejných těsně se dotýkajících rovnoběžnostěnů obsazených atomy, pak by se měly chovat jako difrakční mřížka (Kraus 1985, 16).

Rentgenová difrakce je základní metodou k určování struktury pevných látek, každá krystalická látka má jedinečný difraktogram (difrakční záznam), podle kterého jsme schopni ji identifikovat (Uda-Demortier-Nakai 2005, 3).

Díky fyzikálním vlastnostem nálezů a této metodě jsme schopni určit námi požadované formální vlastnosti (tzn. složení a koncentrace prvků) analyzovaných předmětů. K formálním vlastnostem (atributům) artefaktových pramenů jako jsou tedy například tvar, barva, velikost (včetně velikosti proměnných, měřených speciálními přístroji nebo aparaturami jako například: množství radiokarbonu, či prvková analýza), početnost součástí nebo dílů apod. Splňují tedy charakteristiku výroku prof. Neustupného, že „formálních vlastností artefaktů a ekofaktů je neomezené množství a archeologové z nich vždy vybírají jen určitý konečný počet“ (srov. Neustupný 2007).

4 METODY NA PRINCIPU IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ

Je-li jedním z nejdůležitějších aspektů analýzy artefaktů zajištění jejich minimálního poškození, měli bychom věnovat pozornost nedestruktivním analytickým metodám. Mezi tyto nedestruktivní metody můžeme řadit aktivační analýzy a metody založené na emisi charakteristického záření. Princip spočívá v měření spektra fotonového záření indukovaného dopadajícím ionizujícím zářením (Trojek 2005, 8). Ačkoliv jde primárně o metody vytvořené ke studiu vlastností materiálů, je možné je úspěšně aplikovat i v archeologii. To zda se jedná o metodu destruktivní či nedestruktivní je důležitým kritériem při rozhodování o použití konkrétní metody. V běžné praxi se můžeme setkávat s tvrzením, že jistá analytická metoda je zcela nedestruktivní a z tohoto důvodu vždy přijatelná. Toto tvrzení ovšem nemusí být vždy zcela pravdivé a na otázku o destruktivnosti či nedestruktivnosti nemusí být zcela jednoznačná odpověď. V tomto případě můžeme mít na destruktivnost dva pohledy. Za prvé ve smyslu poškození předmětu a v druhém případě s ohledem na možnost aplikace všech požadovaných metod (Průša 2002, 4). Důležité pro posouzení destruktivnosti postupu vzhledem k předmětu je fakt, zda je nutné provést odběr vzorku. Při použití rentgenové fluorescenční

analýzy není odběr vzorků přímo nutný a tak se otázka destruktivnosti (pokud se nedělá výbrus kovu, kvůli zpřesnění měření) omezuje pouze na možnost poškození předmětu ionizujícím zářením. Toto radiační poškození způsobené elektromagnetickým zářením se projevuje změnami chemických vazeb. Tento proces má shromažďovací charakter a změny vyvolané zářením jsou trvalé či částečně vratné. Dá se však říci, že hodně závisí na době ozařování, na druhu a na energii částic (tzn. na celkově absorbovaném množství). Na vině je též denní světlo a ultrafialové záření. Běžné měření však má charakter jen malého příspěvku na celkové poškození zvláště u starších sbírkových předmětů. Po sečtení těchto faktů pak můžeme RFA označit za metodu nedestruktivní (Trojek 2005, 4)

Druhý aspekt pohledu na destruktivnost je provázán s potencionálním požadavkem na použití všech metod, které chceme na předmět aplikovat. Díky tomuto druhému pohledu můžeme metodu uznat za nedestruktivní, pokud měřený vzorek nebude ve fázi přípravy ani v průběhu samotného měření či následně poté pozměněn do takové míry, že by již nebyla možnost podrobit vzorek opětovné analýze stejnou či odlišnou metodou. Pokud se například měří přímo na předmětu a neproběhne odebírání vzorku, předmět není nijak postižen. Neznamená to však automaticky, že je zajištěna nedestruktivnost z pohledu využití všech metod (Trojek 2005, 5). Příkladem může být radiografie v konfrontaci s termoluminiscenčním datováním. Princip radiografie totiž spočívá v prozáření předmětu zářením X, to je ale v přímém rozporu s termoluminiscenčním datováním, protože absorbovaná dávka záření X eliminuje možnost odečtu dávky nahromaděné v předmětu od jeho vzniku (Průša 2002, 7).

4.1 Aktivační metody

U těchto metod vyvolává dopadající záření jaderné reakce vedoucí k vytvoření radioaktivních nuklidů, které se identifikují za pomoci spektrometrie emitovaného záření gama. Dle druhu částic způsobujících jaderné reakce jsme schopni v rámci aktivačních metod rozlišit neutronovou aktivační analýzu (NAA – neutron activation analysis) a dále aktivační analýzu s nabitými částicemi (CPAA – charged particle activation analysis), převážně protony (Trojek 2005, 7).

Pro použití NAA a CPAA je nezbytné mít dostatečně mohutný zdroj. Tím neoptimálnějším je jaderný reaktor (obr.1; Průša 2002, 5).

4.1.1 Neutronová aktivační analýza (NAA)

Neutronová aktivační analýza (NAA) spadá již delší dobu mezi používané metody a patří k těm dobře propracovaným analytickým postupům. Většinou je NAA užívána pro multielementární (tedy víceprvkovou) analýzu (Čechák 2004, 6).

Při využití neutronové aktivační analýzy se odebere (navrtá) velmi malý vzorek ze zkoumaného objektu a vloží se do pole neutronů vznikajících v jaderném reaktoru. Lze využít i jiné zdroje neutronů. Reakcemi neutronů s jádry atomů ve zkoumaném vzorku vznikají radioaktivní izotopy. Po ozáření se vzorek přemístí k detektoru záření gama. Při rozpadu beta vzniklých radioaktivních jader totiž není ve většině případů vzniklé jádro v základním stavu, ale ve vybuzeném stavu s přebytkem energie. Této energii se zbavuje emisí záření gama (obr. 2). To má pro každý izotop prvku charakteristické hodnoty energie. Dostatečně dlouhý poločas rozpadu radioaktivních jader, vzniklých reakcemi s neutrony, umožňuje provádět měření po ozařování a přenesení vzorku k detektoru (Trojek 2005, 7).

Jeden z příkladů využití této metody je i výzkum pravěkých nálezů upravené měděné suroviny, která se využívala nejen jako polotovar k výrobě nástrojů a ozdob, ale i jako prostředek směny. Studium nálezů zásob (depotů) této suroviny v různé podobě se zabývají kolegové z ÚJF AVČR v Řeži ve spolupráci s pracovníky Jihočeského muzea v Českých Budějovicích. Zkoumají příměs různých prvků, jako je arsen, antimon, nikl, stříbro, cín a další. Je velmi pravděpodobné, že řada těchto prvků se nedostala do mědi ze znečištění z původní rudy, ze které se měď získávala. Naopak je důsledkem legování, které mělo zkvalitnit vlastnosti dané slitiny. Souvisí tak s výrobními postupy, které se v jednotlivých regionech a obdobích uplatňovali (Frána – Chvojka – Fikrle 2009, 93). Výhodou této metody tedy je, že umožňuje určit nejen chemické prvky, ale i různé izotopy stejného prvku což může napomoci při určování lokálních ložisek kovových rud (Čechák 2004, 24).

4.1.2. Aktivační analýza s nabitými částicemi (CPAA)

Této metodě se začíná věnovat pozornost až v poslední době. Z doposud provedených experimentů vyplývá, že CPAA nebude užívána pro multielementární analýzu do takové míry jako tomu je u NAA. Naopak se předpokládá její použití pro identifikaci pouze několika prvků, přičemž

měření bude uzpůsobeno právě pro tyto vybrané prvky. Rozdíl mezi NAA a CPAA je i v rozsahu měřitelných prvků. Nahrazení neutronů nabitými částicemi překrývá nedostatky NAA a dokáže měřit i prvky s nízkým zářením. Pro těžší jádra je použití CPAA omezené kvůli poklesu účinných průřezů aktivačních reakcí, protože tím, jak se zvyšuje protonové číslo jádra, vzrůstá též odpuzivá elektrostatická síla mezi jádrem a dopadajícími částicemi (Trojek 2005, 12).

4.2 Metody založené na emisi charakteristického záření

Měření emise charakteristického záření vyvolaného dopadem ionizujícího záření patří mezi nejvýznamnější analytické metody zkoumání vzorků. Dle druhu použitého ionizujícího záření se rozlišují tři základní metody: RFA – rentgenová fluorescenční analýza (XRFA – X-ray fluorescence analysis), elektronová mikrosonda (EMP – electron microprobe) a emise záření X vyvolaná těžkými částicemi (PIXE – particle induced x-ray emission). Principy těchto jmenovaných tří metod jsou stejné, ale díky rozdílným zdrojům primárního záření a zároveň tedy i rozdílným způsobům buzení charakteristického záření se liší jejich možnosti a nároky na provedení (Kraus 1985, 16).

Výhodou těchto jmenovaných metod je schopnost multielementární analýzy. V případě, pokud jsou vhodně zvoleny podmínky měření, většina prvků přítomných v předmětu může být identifikována současně jedním měřením. Dalším nesporným kladem je již zmiňovaná nedestruktivnost. Není totiž nutnost odebírat vzorek a analýza může být provedena přímo na předmětu. V některých případech (hlavně u EMP) se provádí pouze drobná úprava povrchu, jako je odstranění nečistot a korozních produktů (Uda-Demortier-Nakai 2005, 24).

Další výhodou těchto metod je jejich rychlost. Analýza může být provedena velmi rychle a majoritní prvky mohou být identifikovány krátce po začátku měření. S výjimkou analýzy pomocí EMP se mohou předměty analyzovat prakticky okamžitě, aniž by bylo nutné provádět náročnou a zdlouhavou přípravu vzorků, tak jak to bývá obvyklé u jiných analytických metod (Průša 2002, 8).

4.2.1 Rentgenová fluorescenční analýza (RFA)

Rentgenová fluorescenční analýza je metoda nedestruktivního zjišťování složení látek, která je založena na měření charakteristického rentgenového záření vzbuzeného ozařováním zkoumaného vzorku. Měřený vzorek ozařujeme buď X – zářením nebo zářením gama. Interakcí tohoto fotonového záření s atomy zkoumaného vzorku dochází k fotoefektu většinou na slupce K, načež při přeskoku elektronů z vyšší slupky (L, M, N) na uvolněné místo dochází k emisi charakteristického X – záření, jehož energie je jednoznačně určena protonovým číslem Z atomu. Spektrometrickou analýzou energie (vlnové délky) takto vzniklého fluorescenčního záření lze zjistit, které prvky jsou přítomné ve zkoumaném vzorku a podle intenzity jednotlivých píků fluorescenčního záření lze stanovit koncentraci těchto prvků ve vzorku (Hložek - Holub-Sedláčková -Trojek 2005, 87; Gogolková 2009, 13; více kapitola 5).

4.2.2 Emise záření vyvolané těžkými nabitými částicemi (PIXE)

Stejně jako u metod popisovaných v předchozí části, můžeme zbavit elektronový obal atomu jednoho elektronu. Tentokrát ionizaci způsobuje nabitá částice nebo iont z urychlovače. Chemické složení vzorku nebo předmětu pak zase určujeme z charakteristického rentgenového záření. Tuto metodu označujeme anglickou zkratkou PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Stejně tak mohou částice nebo ionty vyprodukovat jadernou reakcí radioaktivní jádro ve vybuzeném stavu, které pak vyzařuje charakteristické záření gama. V tomto případě je příslušná anglická zkratka, kterou se metoda označuje, PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission). V obou případech můžeme změnou geometrie ozařování a energie svazku z urychlovače měnit hloubku, v jaké ke vzniku iontů nebo radioaktivních jader dochází. Měří se tak změna složení povrchových vrstev s hloubkou. Obrovský význam mají tyto analýzy pro studium výrobních postupů, stupně poškození artefaktů, odlišení různých vrstev obrazů, originálních a později restaurovaných částí i odhalování falzifikátů (Uda-Demortier-Nakai 2005, 3).

4.2.3 Elektronová mikrosonda (EMP)

Další metodou pro průzkum artefaktů je elektronová mikrosonda. Metoda v sobě spojuje elektronový mikroskop a rentgenový (RTG) spektrometr. Obě části přístroje využívají svazek urychlených elektronů, který po dopadu na povrch vzorku způsobuje takzvanou prvotní excitaci (vybuzení) elektronů v atomech vzorku. Následkem tohoto buzení dochází zejména k uvolnění sekundárních elektronů a RTG záření. Zároveň dochází ke zpětnému odrazu části dopadajících elektronů. Část s mikroskopem využívá zpětně odražených a sekundárních elektronů, zatímco spektrometr analyzuje uvolněné rentgenové záření. Průměr elektronového svazku bývá obvykle 1 mikrometr. Je tedy možné provádět téměř bodovou analýzu z vybraného místa na povrchu vzorku. EMP je také nedestruktivní. Potíže však může způsobit malá velikost pracovního prostoru, která u větších předmětů vyžaduje odběr vzorku. Touto metodou je možné zjistit například prvkové složení kovů, keramiky, skla, pigmentů a dalších. Může být též užitečná při ochraně muzejních sbírek – u korozních produktů na kovech, při určení stupně narušení keramiky nebo skla (Čechák 2004, 34).

5 RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ ANALÝZA (RFA)

Rentgenová fluorescenční analýza je analytická metoda využívající charakteristické rentgenové záření za účelem stanovení složení vzorků (Frána – Chvojka - Fikrle 2009, 91).

5.1 Princip RFA

V první fázi měření dochází k ozáření vzorku zdrojem fotonů většinou zářením gama (obr. 3). Následně dochází k zásahu a vyražení elektronů z vnitřních valenčních vrstev atomu (obr. 4). Dále pak následuje snaha elektronů, z více vzdálených vrstev od jádra, o zaplnění vzniklých prázdných míst (vakancí) po vyražených elektronech doprovázené emisí charakteristického rentgenového záření (obr. 5). Poté postup pokračuje zpětnou detekcí právě vzniklého charakteristického rentgenového záření (nazývá se charakteristické proto, že je unikátní pro každý jednotlivý prvek). Analýzu pak zakončuje vyhodnocení naměřeného spektra za

pomoci specializovaných programů (obr. 6). Výsledná data je pak možné sdružovat do skupin, rozlišovat na základě složení, prezentovat v datech atd. (Trojek 2005, 14; Průša 2002, 29; Bertin 1975, 2 - 3).

5.2 Zdroje záření

Zdrojem záření pro RFA může být buď vhodný radionuklid, rentgenku či synchron. Hovoříme pak o RRFA (radionuklidová rentgenová fluorescenční analýza), RFA s rentgenkou a SRXRF (Synchrotron radiation x-ray fluorescence). Každý z těchto zdrojů má svá specifika, která spočívají v odlišné konstrukci, spektru záření a podobně. Souhrnně je však stále můžeme nazývat obecně RFA. Synchrotronové zdroje záření pouze zmiňují, protože jsou velmi vzácné a jejich použití je velice drahé. Rentgenka je zato zdrojem dobře známým, je dostupná a výrazně levnější než předchozí skupina zdrojů. Rentgenky jsou populární, protože se mohou vyskytovat v mnoha modifikacích a výrazně se tak zvyšuje možnost jejich využití. Mohou být přenosné, dovolují měřit objemnější předměty nebo mohou nést speciální rentgenovské optiky budící svazek záření natolik úzký, že to umožňuje mikroanalýzu (Průša 2002, 28-29). Třetí variantou jsou radionuklidové zdroje (používá se například americium 241, plutonium 238 či ferum 55). Tyto zdroje záření jsou malé, levné, stabilní, přenosné a nejhojněji používané. Jejich nevýhodou je však omezený rozsah použití (viz. kapitola 8.2) (Frána - Chvojka-Fikrle 2009, 92; Profantová 1991, 65).

5.3 Detekce záření

Charakteristické záření emitované pomocí svazku fotonů je absorbováno a měřeno pomocí detektoru. Nejdůležitější vlastností, která určuje volbu typu detektoru, je jeho detekční účinnost a rozlišovací schopnosti. Jde o velice důležitou součást měřicí aparatury a na jeho kvalitě mnohdy závisí kvalita měření. V RFA se nejčastěji setkáme s polovodičovým Si/Li detektorem (Průša 2002, 36).

5.4 Vyhodnocení měření

Vyhodnocení je nejdůležitější část měření a interpretace výsledných dat vyžaduje jistou zručnost. K základnímu vyhodnocení dat jsou používané programy založené na kalibraci pomocí odezvy povrchů čistých kovů. V programech bývají zahrnuté korekce s využitím principiálních fyzikálních parametrů. K ověřování korektnosti výsledků (a též ke kalibraci měření) se využívají certifikované referenční materiály s přesně definovaným vnitřním složením – tzv. standardy (Frána – Chvojka - Fikrle 2009, 91).

6 MOŽNOSTI MATERIÁLOVÉ ANALÝZY

6.1 Studium kovů

Výhodou použití RFA při studiu kovů je její schopnost rychlé multielementární analýzy. Většina kovových prvků totiž patří mezi prvky s vyšším protonovým číslem a jsou tedy pro rentgenovou fluorescenční analýzu snadno zachytitelné. Lehké nekovové prvky se ve slitinách vyskytují jen málo a většinou nejsou nositeli důležitých informací o historii či vzniku předmětu. Malá schopnost jejich zaznamenání tak není důležitá. Při měření kovů používáme jak kvalitativní tak i kvantitativní analýzu. Kvalitativní analýza umožňuje snadno a rychle určit druh slitiny, například rozpoznat bronz od mosazi. Kvantitativní měření pak stanoví koncentrace majoritních složek dané slitiny a příměsí. To nám pak dovoluje usuzovat, kdy a kde mohl být předmět vyroben a k jakému účelu mohl sloužit. Z výsledků je zřejmé, že již v počátcích vývoje zpracování kovů projevovali lidé schopnost vyrobit některé slitiny s předem odhadnutým výsledným poměrem kovů, například mědi a cínu u bronzu. Změny v koncentraci příměsí pak mohou ovlivnit fyzikální vlastnosti slitin (Průša 2002, 36).

6.2 Studium skla

Při analýze skla se měření zaměřuje na několik základních látek běžně obsažených ve skle. Jde o SiO_2 , Na_2O a CaO (sodnovápenaté

sklo). Pro přibližné určení původu často stačí stanovit tyto základní sloučeniny (RFA je pak rozpozná jako jednotlivé prvky). Ostatní prvky bývají zastoupené v mnohem nižších koncentracích. Ty méně zastoupené prvky mohou být nečistoty zanesené při výrobě či se používaly pro barvení skla. Je zde pak ještě celá řada dalších druhů skel, může jít o sklo křemenné, draselné nebo třeba český křišťál (oxid olovnatý). U všech výše uvedených druhů pak často k určení původu skla stačí analýza majoritních prvků a jejich koncentrace. Přesto údaje o méně zastoupených prvcích mohou přinést doplňující informace. Například, že v 1. až 4. století n. l. se k dekolonizaci (zbavení nežádoucích tónů barev) používal antimon, později jej pak v této funkci nahradil mangan. Sklo z 5. a 6. století n. l. pak obecně vykazuje vyšší obsah stopových příměsí než kdykoliv předtím a potom. Studium skla často komplikuje fakt, že sklo se velmi často recyklovalo (Trojek 2005, 41-43).

6.3 Studium keramiky

U keramiky můžeme pomocí RFA a NAA zkoumat složení vlastního základního materiálu. Rentgenová fluorescenční analýza však v tomto případě převyšuje ostatní metody a díky ní můžeme zkoumat i dochované barvy a glazury. Analyzované mohou být zlomky nádob, pálené sošky přes kachle až k čínskému porcelánu. Princip metody a průběh měření je stejný jako u kovů a skla, snad jen že v popředí zájmu se obvykle nalézají jiné prvky (Průša 2002, 119).

6.4 Analýza pigmentů

Rentgenová fluorescenční analýza se používá k identifikaci pigmentu na základě prvkového složení a odborníci se na základě znalostí období jeho používání určit období vzniku jednotlivých uměleckých děl. Může se též posuzovat, zda zjištěný pigment odpovídá malířským technikám předpokládaného autora díla. Nesporné výhody při použití RFA jsou, že analytické přístroje jsou většinou mobilní a lze takto analyzovat i nepřevratitelné objekty (fresky, polychromované plastiky, předměty nepřevratitelné z hlediska jejich vysoké kulturní nebo historické ceny). Následně fakt, že analýze probíhá bez jakéhokoliv dotyku a že je nedestruktivní (Gogolková 2009, 19). Nevýhodou použití metody RFA může být, že analyzována je celá vrstva malby bez možnosti určení

složení jednotlivých vrstev a to, že není možnost rozlišit, zda je použitý pigment přírodního nebo umělého původu. Omezením je též schopnost nízké detekce lehkých prvků (C, O, Si apod.) a z toho vyplývající nemožnost identifikace organických složek pigmentů (více Gogolková 2009, 19).

7 VYUŽITÍ RFA V ARCHEOLOGII

7.1 Dějiny využití metody

K prvnímu velkému rozvoji analytických metod přispěly začátkem 20. století nové separační postupy spolu s vylepšenými metodami měření. Reakcí na nové objevy pak bylo založení nových laboratoří, specializujících se na zkoumání uměleckých předmětů. Druhý velký rozvoj souvisí s využíváním optických metod a metod založených na vlastnostech atomového jádra a ionizujícího záření v posledních desetiletích. Velký podíl na tom měla rychle se rozvíjející elektronika, bez níž by k takovému rozvoji určitě nedošlo. Ze všech analytických metod, založených na vlastnostech atomového jádra a ionizujícího záření, se při studiu nálezů uplatnila právě RFA. Zařadila se tak mezi analytické metody, které napomohli vzniku u nás nového vědního oboru Archeometrie (Trojek 2005, 3).

Archeometrie, je vědní disciplínou, jež je založena na mezioborové spolupráci mezi archeology a přírodovědci. Jako samostatný vědní obor zkoumá archeologické nálezy či umělecká díla minulosti těmi nejmodernějšími metodami přírodních a technických věd: fyziky, chemie, biologie, biochemie, metalurgie, geologie a dalších. Vhodně tak obohacuje současný stav poznání (srov. Hložek 2008).

7.2 Postup měření archeologických nálezů

Při studiu archeologických nálezů je často zapotřebí měřit malé plochy či struktury na povrchu předmětu. To vyžaduje velmi úzký svazek primárního záření. U EMP lze díky konstrukčním řešením běžně dosáhnout průměru svazku elektronů okolo 1 mikrometru. U PIXE a RFA se u běžných přístrojů setkáváme s průměrem primárního svazku okolo 1 mm. Velmi úzký svazek však nemusí být výhodou. Pokud jsou prvky

rozloženy nerovnoměrně v měřeném místě, pak jedno měření nemůže vypovídat o chemickém složení celého předmětu (Čechák 2004, 36).

K více násobnému měření se přistupuje především u předmětů složených z více prvků, jako jsou například hrozníčkovité náušnice, kování nebo plátované záušnice (analýza jádra i pláště). Zkušenosti s RFA vypovídají o tom, že měření na různých místech obzvláště u předmětů s narušenou homogenitou povrchu mohou dát odlišné výsledky, zejména u vzorků s vyšším obsahem olova (Frána - Tomková 2005, 312).

Dále je pak třeba upozornit na fakt, že budící záření (u RFA, jiné pak EMP a PIXE) má v kovových materiálech jen malou pronikavost do hloubky povrchu. Navíc se k tomu připojuje skutečnost, že zpětné charakteristické záření má ještě slabší pronikavost než záření budící a z hloubky povrchové vrstvy nemusí být vůbec zaznamenán. Pro každý prvek je dána jiná hloubka, ve které je ještě možné jej zaznamenat. Například při analýzách bronzů má měď výrazně menší energii záření než cín. To v praxi znamená, že z míst ve větší hloubce můžeme dostat informaci pouze o tom, že obsahuje pouze cín. Z těchto skutečností vyplývá, že vypovídací hodnota analýzy je závislá na celistvosti materiálu, na které je zaměřeno budící záření. Vzhledem k působení mnoha rozličných vnějších vlivů na homogenitu povrchových vrstev, kterým prošla drtivá většina archeologických nálezů, je tedy nutné přistupovat kriticky k získaným poznatkům a brát je jen jako další pramen poznání (Frána - Tomková 2005, 313).

Vzhledem k tomu, že objektem studia mohou být předměty v různém stádiu zachování, je interpretace výsledků velmi složitá. V souboru, který budeme analyzovat, se pak mohou objevit nálezy nikdy nekonzervované, s korozní vrstvou, jednou či vícekrát konzervované v různých obdobích a provedené různými metodami nebo jinak ovlivněné vnějšími vlivy. Pracujeme pak s obrazem silně pozměněného materiálu, ze kterého se dá jen obtížně usuzovat, co bylo skutečným záměrem při výrobě a jaké byly technologické znalosti v době vzniku předmětů. Při vyhodnocování měřených dat je proto nutné zohlednit výše uvedené skutečnosti ovlivňující jejich vypovídací hodnotu (Frána - Tomková 2005, 314).

7.3 Střediska RFA v zahraničí

Drtivá většina laboratoří a středisek provádějící analýzy na principu detekce rentgenového záření v zahraničí jsou soukromé firmy. Jako takové i vystupují, toto konkurenční prostředí přispívá ke všeobecnému

pokroku a k zakládání dalších specializovaných středisek regionálního významu. Jelikož by jen zmapování této struktury zabralo opravdu velké množství času, zaměřil jsem se pro potřeby této práce pouze na stručný výčet středisek stojících při evropských univerzitách a na střediska vydávající publikace určující směr aktuálního vývoje.

Jedním z těchto středisek je Research Laboratory (<http://www.arch.ox.ac.uk/rlaha.html>) spadající pod Oxfordskou univerzitu. Z její iniciativy začal v roce 1958 vycházet časopis, který ač ve změněné podobě vychází do současnosti. Zajímavostí tohoto periodika zabývajícího se moderními metodami (včetně RFA a přidružených metod) je, že na jeho vydání v současné době pracuje několik světových výzkumných středisek. Jmenovat můžeme německé Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie Archäometrie a americký Society for Archaeological Sciences (<http://www.arch.ox.ac.uk/archaeometry.html>). Ve Francii také vychází časopis věnovaný přímo Archeometrii. Jde o ArcheoScience (dříve vycházející pod názvem Revue D'archeometrie. Toto periodikum vycházející jednou ročně zveřejňuje skupinu článků o použití multidisciplinárních metod aplikovaných na různé druhy archeologické problematiky. Kdy významnou část příspěvků tvoří právě RFA (<http://archeosciences.revues.org/>). Přínos takových metod je tak významný, že některá velká muzea a galerie mají v rámci své výzkumné základny i vlastní jaderná pracoviště. Jako příklad může sloužit francouzské „Centre de Recherche at Restauration des Musées de France“ (C2RMF; http://www.c2rmf.fr/homes/home_id21981_u112.htm).

7.4 Konkrétní příklad analýzy a interpretace ze zahraničí

7.4.1 Analýza (rozběr) kovových nálezů z hrobů doby železné

Skupina nástrojů, pravděpodobně část řemeslnické výbavy byla vyjmuta z žárového pohřebiště na lokalitě White Horse Stone v Kentu v jižní Anglii. Kremace (žárový pohřeb) byl datován radiokarbonovou metodou do období 490 – 160 před naším letopočtem. Mělká žárová jáma byla objevena v roce 1998 oxfordskými archeology jako nadstavba při rozsáhlém výzkumu pro nový vlakový tunel (Fell 2004, 514).

Soubor analyzovaných nástrojů se skládal ze dvou železných nožů, čtyř železných šidel, brousku a malé měděné jehlice. Šidla mohla být

použita spíše na nevydělané úsně, než na zpracovanou kůži, díky jejich velké velikosti, nebo mohli být též použité na hrubý textil. Malý nůž mohl být velmi vhodný k dělení úsní, kůží a vláken. Po zralé úvaze byl tento nalezený soubor nástrojů interpretován jako část řemeslnické výbavy pracovníka zpracovávajícího kůži. Stav těchto kovových nálezů byl při objevení zcela výjimečný. Železné nástroje byly pouze povrchově zkorodované s dobře zachovanými detaily na povrchu (dobře viditelnými pod vápencovými usazeninami). Dále byly zaznamenány malé jasně červené plochy v blízkosti nebo přímo na bodci (jazýčku) na čtyřech ze šesti železných nástrojů. Další výrazný rys šídel a většího nože byl tmavý a lesklý – šedý až černý vzhled povrchu kovů pod půdou (nebo pod červenými plochami). Neželezná kovová jehlice byla pokryta silnou porézní vrstvou černého prachu, kde občas prosvítají zelené plochy. V důsledku jejího vzhledu bylo původně usuzováno, že jehlice je vyrobena ze slitiny stříbra (analýza prokázala, že je z mědi).

Předpokládá se, že jasně červené stopy na těchto archeologických nálezech se objevují v důsledku spalování hematitu v oxidačním prostředí. Tato červená barva je vždy přítomná na čerstvě ukovaném železe spolu s velmi hladkou a kompaktní černou zoxidovanou vrstvou. Jeden z prvních odborníků, který se vyjádřil k výskytu hematitu prošlého žářem na archeologickém železe, byl Leo Biek, který zejména uvádí, že hematit (jeho výskyt) je spojen s nejvyšší teplotou čerstvě ukovaného železa kdy podobného žáru by se dalo dosáhnout v důsledku požárů budov a jiných staveb. Pro srovnání jsou zde citovány i jiná naleziště kde se našly spálené železné artefakty – například King Harry Lane cemetery v Hertfordshire, kde byly nalezené tři hřebíky – v původním stavu – byly spálené společně s kostmi (zachované díky vápníku). V pevninské Evropě (v Bavorsku) se dobře zachovalo železné, „chirurgické“ náčiní ze střední doby železné – tyto nástroje jsou popisované, jako že mají skvělou ohnivou patinu. Tato skupina nálezů poskytla příležitost určit povrchové vrstvy a determinovat jejich vztah k žárovému ritu.

Průzkum souboru byl zpočátku zrealizován rentgenem a také zkoumán pomocí binokulárního mikroskopu při malém zvětšení, které bylo důležité pro technický popis nástrojů. Tato strategie obsahovala pečlivé zkoumání zmineralizovaných organických zachovaných materiálů - jako jsou rukojeti a nádoby. Jehlice byla analyzována pomocí metody RFA, přístrojem Eagle II. rentgenovým fluorescenčním spektrometrem s lithiovým – křemíkovým detektorem. Vzorky černých usazenin z horní části jehlice byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Posléze byl udělán kontrolní vrt (šířka 1 milimetr) do části jehlice – byl odebrán vzorek

a byl podroben opět XRD k ověření, že složení se nemění ani pod svrchní vrstvou usazenin.

Přítomnost hematitu na archeologických železných nálezech z lokality White Horse Stone ukazuje, že nástroje prošli vysokým žářem (srovnání Konečná 2011). Chybějící rukojeti vysvětluje názor, že rukojeti samotné svým hořením podporovali lokální žár – bylo by to vysvětlení pro zvýšený výskyt jasně červených ploch (hematitu) právě v oblasti nasazení rukojeti. Dále vzhled těchto železných artefaktů se svým tmavě lesklým povrchem, který ochránil povrchové detaily, naznačuje, že proces projití žářem byl rozhodující pro výjimečnou kondici těchto nástrojů. V souhrnu, u těchto kovových předmětů z této kremace bylo prokázáno, že mají oxidační vrstvy, které jsou charakteristické pro zahřátý kov na vysokou teplotu v normálním nebo oxidačním prostředí. Tyto nálezy byly pravděpodobně umístěné na pohřební hranici. Železné části se zachovaly ve skvělé kvalitě díky ochranné povaze oxidačních vrstev (Fell 2004, 514-519).

7.5 Představitelé a střediska v ČR

7.5.1 Ústav jaderného výzkumu Řež (ÚJV)

Tento ústav byl založen 10. června 1955 vládním nařízením tehdejšího Československa. Jmenoval se tehdy Ústav jaderné fyziky a měl umožňovat výzkumnou činnost v oboru jaderné fyziky, radiochemie, jaderné energetiky a rozvíjet využití radioizotopů včetně jejich výroby. Spolupráci s Archeologickým ústavem zde představuje RNDr. Jaroslav Frána, CSc. a jeho nástupce Ing. Marek Fikrle, Ph.D. Oba tyto pracovníci již spolupracovali s archeology na několika projektech a výstupem byly články v archeologických periodikách (viz. Frána - Tomková 2005; Frána – Chvojka - Fikrle 2009; Chvojka – Frána – John - Menšík 2009; <http://www.nri.cz/web/ujv/historie>).

Na tomto pracovišti bylo do roku uskutečněno přibližně 4000 analýz RFA a 1100 NAA předmětů a surovin z období pravěku až po konec období laténu a více než 1500 převážně RFA a několik stovek NAA z období 0 – 900 n. l. Dále pak několik stovek středověkých (Frána - Tomková 2005,330).

7.5.2 Středočeské muzeum v Roztokách u Prahy

Středočeské muzeum disponuje kvalitně vybavenými pracovišti pro konzervaci a restaurování předmětů z kovů, textilu, papíru, keramiky a dřeva, mimořádný význam má unikátní ozařovací pracoviště a plazmochemická laboratoř. Pracovníci konzervátorského oddělení konzervují a restaurují sbírkové předměty Středočeského muzea a dle kapacitních možností provádějí zakázky pro ostatní organizace, které nemají příslušné specialisty nebo nutné technické vybavení, případně pro soukromé osoby. Dále poskytují muzeím metodickou i praktickou pomoc v oboru, zejména začínajícím kolegům a studentům, kteří zde mohou absolvovat odborné stáže (<http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/oddkonzervace.htm>).

7.5.3 Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření na FJFI

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská (FJFI) je součástí Českého vysokého učení technického v Praze (ČVUT). Fakulta založená původně v rámci čs. jaderného programu v roce 1955, postupně rozšířila svou působnost na široké spektrum matematických, fyzikálních a chemických oborů. Součástí katedry je Laboratoř kvantitativních metod výzkumu památek, spektroskopická laboratoř a dvě počítačové učebny. Katedra úzce spolupracuje s nejvýznamnějšími českými pracovišti v oblasti radiologické fyziky (více <http://www.fjfi.cvut.cz/DesktopDefault.aspx?ModuleId=1379&ItemId=325>).

Rentgenová fluorescenční analýza je v laboratoři používána k analýze kovových předmětů a geologických vzorků. Metoda zde byla například úspěšně využita během výzkumu Relikviáře svatého Maura, při jeho restaurování. Dále se zde pak odborníci zabývají analýzou barev použitých na starých freskách. Metoda jim umožňuje nedestruktivně rozlišit, na základě analýzy jednotlivých pigmentů, původní malby od možných přemaleb a tím poskytnout významné informace jak historikům, archeologům, tak restaurátorům. Měření proběhli například na hradě Karlštejn, v chrámu Panny Marie pod Týnem nebo na zámku Žirovnice. Významnými odborníky a zástupci této katedry jsou Prof. Ing. Tomáš Čechák, CSc., Prof. Ing. Ladislav Musílek, CSc., Ing. Tomáš Trojek Ph.D., Ing. Petr Průša, Ing. Jiří Martinčík a Ing. Ivana Kopecká (Národní technické muzeum) (<http://www.fjfi.cvut.cz/DesktopDefault.aspx?ModuleId=1553>).

7.5.4 Nové technologie – výzkumné centrum (NTC) na Západočeské univerzitě v Plzni

Nové technologie - výzkumné centrum vzniklo jako centrum aplikovaného výzkumu. Současně bylo toto středisko akademickým senátem ustanoveno jako vysokoškolský ústav ZČU v Plzni (více <http://www.zcu.cz/ntc/>).

Jedním z odborů NTC jsou Mezioborové aktivity (MA). Tento odbor se zabývá mezioborovým bádáním a vzděláváním. Jeho činnost se zaměřuje na interdisciplinární a transdisciplinární přenos a integraci poznatků mezi inženýrskými a neinženýrskými obory (včetně oborů humanitních), na podporu transferu technologií a na interdisciplinární analýzy prostupování technologií do netechnických oborů (<http://www.zcu.cz/ntc/odbory/MA/>).

V současné době se NTC zabývá několika mezioborovými projekty v různé fázi rozpracovanosti. Jedním z těch vznikajících projektů je i navázání spolupráce mezi centrem pro studium materiálů, které funguje v rámci NTC a katedrou archeologie. Laboratoře tohoto výzkumného střediska jsou uzpůsobené k vykonávání RFA analýz a vše tak v podstatě čeká na navázání hlubšího kontaktu.

7.6 Konkrétní příklady analýz a interpretací z ČR

7.6.1. Depot kovových předmětů z doby bronzové

Koncem léta v roce 2008 byly Českokrumlovsku objeveny dva depoty kovových předmětů – první depot obsahoval soubor 10 hřiven s konci nastrčenými do dvou spirálovitých nápažníků a druhý depot obsahoval sekeromlat křtěnovského typu a 12 zlomků koláčovitých slitků. Všechny kovové artefakty byly podrobeny analýzám pomocí RFA i NAA (Chvojka – Frána – John - Menšík 2009, 607).

NAA byla kvůli finanční a časové úspoře použita pouze na vybrané předměty souboru (například na předměty kde bylo podezření, že výsledky RFA, mohli být ovlivněné složením půdy, ve které byl depot nalezen – zkreslení výsledků mohlo být zapříčiněno vysokou koncentrací železa v povrchových vrstvách). Též byly pro NAA vybrány vzorky s největší odchylkou měření v souboru. NAA byla tedy aplikována pouze na všechny nákrčnickové hřivny, na jeden ze spirálovitých nápažníků a na tři slitky. Pro přesnější výsledky RFA byly očištěny karborundovou

bruskou malé plošky o přibližných rozměrech do 5 mm. Očištění však nebylo prováděno až na vnitřní kov (Chvojka - Frána – John - Menšík 2009, 622).

Typologický rozbor nálezů prokázal jejich nesoučasnost – zatímco první depot lze klást do stupně Br A2, druhý depot byl uložen pravděpodobně až na přelomu starší a střední doby bronzové. Celý soubor byl v rámci analýzy posléze porovnán s výsledky ve stuttgartské databázi (Chvojka – Frána – John - Menšík 2009, 622).

7.6.2 Raně středověký kovový šperk z pohřebišť Pražského hradu a jeho předpolí

Předmětem kapitoly je studium souboru raně středověkých kovových šperků nalezených na území Pražského hradu a jeho předpolí. Předměty z Pražského hradu nelze podrobovat analýzám, které by mohli přivodit jejich úplné nebo částečné poškození. K realizaci analýz byla vybrána metoda RFA (právě pro její nedestruktivnost) a měření prováděli odborníci z Ústavu jaderné fyziky v Řeži. Rozhodnutí o použití této metody bylo ovlivněno několika fakty. Jednak tím, že jde o metodu finančně dostupnou a zároveň je možné podrobit analýze relativně velké množství vzorků. Dále pak tím, že výsledky měření je možné využít při konzervaci jednotlivých nálezů, týkající se právě té povrchové vrstvy šperků, o níž vypovídá měření RFA (Frána - Tomková 2005, 311).

Před samotným měřením RFA bylo vybráno 118 předmětů a předem bylo stanoveno několik základních otázek: jaká bude rozmanitost měřených slitin, jaký může být vztah mezi jednotlivými šperky a konkrétními slitinami, jaká je homogenita vybraného analyzovaného souboru, resp. Jeho vzorku, z pohřebišť Pražského hradu a jeho předpolí jako celku i v rámci ostatních pohřebních areálů. V neposlední řadě byly výsledky měření též porovnány s ostatními měřenými nálezy z různých míst ČR. Soubor předmětů byl vybrán z různých částí Pražského hradu a hlavní důraz byl kladen na materiálovou a stylovou různorodost, tak aby byly přítomny různé varianty a typy šperků. Šperky se dochovaly v různém stavu a měli tedy i rozdílnou homogenitu povrchu. V analyzovaném souboru byly zastoupené předměty právě konzervované, předměty konzervované dříve (mnohdy opakovaně) a zároveň i předměty které konzervací nikdy neprošli (Frána - Tomková 2005, 312-314).

Pro lepší pochopení výsledných naměřených dat byl soubor rozčleněn podle přítomnosti a koncentrace majoritních prvků do několika skupin, které posléze převzali i další badatelé (viz. Schejbalová 2011).

První skupinu, A tvoří zlato. Následuje skupina B – stříbro, které se dále dělí na podskupiny B1 (Ag, Ag nad 80 %) a B2 (Ag + Cu, Ag pod 80 %). Olovo tvoří skupinu C a slitiny mědi a dalších kovů skupiny D1-D5. Čistá měď byla poté zařazena do skupiny E. Dále pak cín s olovem tvoří skupinu F, tu pak následují stříbrem plátované šperky označené jako skupina G a složené předměty jako oddíl H (Frána -Tomková 2005, 315-327).

V roce 2011 pak k tomuto výčtu přibyly skupiny nové a některé byly nově interpretovány (srov. Schejbalová 2011).

Byla tak i díky RFA vytvořena základní orientační mapa slitin kovů využívaných k následné výrobě šperků a nalezených na pohřebištích Pražského hradu a jeho předpolí (na základě rozčlenění dat z měření povrchových vrstev), která může posloužit k dalšímu poznání na jiných lokalitách. Jedním z mnoha závěrů je i fakt, že soubor jako celek zapadá do obrazu užívaných slitin v období po změně letopočtu (Frána -Tomková 2005, 331).

7.6.3 Hromadný nález denárů a šperků z Čistěvsí

Depoty obsahující mince, šperky, zlomky a další předměty představují významný pramen historického poznání. Nastiňují pohled do ekonomické sféry života tehdejší společnosti, ukazují na stylistické trendy a přibližují postupy klenotnického řemesla. Významný z tohoto pohledu je soubor z Čistěvsí (okr. Hradec Králové). V této práci publikované v Numismatickém sborníku číslo 21 z roku 2006 se Luboš Polanský a Kateřina Tomková zabývají revizí popisu a dochovaných částí depotu. Soubor šperků a mincí z čistěveského depotu byl v rámci revize podroben i RFA analýze (Polanský - Tomková 2006, 83). Objev depotu byl uskutečněn 9. dubna 1896 na poli Jana Vecka v poloze „Pod branou“ a jeho uložení se datuje někdy okolo poloviny 90. let 10. století (Polanský-Tomková 2006, 83).

Nejprve bylo předmětem analýzy všech 13 šperků ze souboru. Kvůli malým rozměrům jednotlivých částí šperků a jejich nedefinovatelnému tvaru bylo těžké vždy dodržet optimální geometrii měření (nerovnoměrný odraz paprsků záření k detektoru), tím mohli být zaneseny do stanovení složení slitin nepřesnosti. Proto bylo měření prováděno většinou na více místech a s předpokladem technologické odlišnosti (např. jiný materiál plátování nebo vlastní tělo vs. drátek). Šperky bylo možné na základě měření označit jako stříbrné s vysokým obsahem stříbra, který se ve všech případech pohyboval nad 90 %. V desetínách procent bylo též

zachyceno olovo a zlato, zřejmě pocházející z původní surové rudy technologicky nevyspělým získáváním stříbra. Zajímavostí je relativně vysoká příměs bismutu, která by mohla naznačovat možný původ stříbra (Fikrle - Frána 2006, 121).

Dále byl podroben analýze soubor 50 mincí (místní i cizí provenience). Mince byly po měření označené jako stříbrné s vysokým podílem stříbra, který se v jednotlivých vzorcích pohyboval obvykle přes 90 %, jen v několika případech byl nevýrazně nižší. Z hlediska přítomnosti ostatních můžeme zmínit měď. Jde o obvyklou příměs v mincovním kovu, protože měď zajišťuje mincím pevnost a ořezuvzdornost, neboť samotné stříbro je příliš měkké (Fikrle - Frána 2006, 121).

Jak již bylo popsáno všechny výše uvedené předměty lze dle rentgenové fluorescenční analýzy, tj. analýzy jejich povrchové vrstvy, hodnotit jako stříbrné. Z minoritních prvků zaznamenaných měřeními můžeme zmínit přítomnost mědi, zlata, olova, zinku, bizmutu a ojediněle i cínu. Téměř vždy pak byly pozorovány zvýšené obsahy bizmutu a zinku nad běžný rámec. „Znečištění“ zinkem a bizmutem může být indikací, že zdroj materiálu k výrobě mincí i šperků byl podobný. Celkově byl analyzovaný soubor označen jako materiálově homogenní (Polanský - Tomková 2006, 89).

8 VYUŽITÍ METODY A JEJÍ LIMITY

8.1 Vliv koroze a stavu zachování předmětů na výpovědní hodnotu analýzy

Téměř všechny materiály působením okolního prostředí podléhají více či méně rychlému rozrušování. Toto rozrušování je dáno jednak chemickým vlivem prostředí na materiál a dále vlivy fyzikálními nebo biologickými. Korozi lze tedy definovat jako znehodnocení materiálu zapříčiněné chemickým nebo fyzikálně chemickým působením okolního prostředí. Častým následkem koroze je úbytek hmoty materiálu, který se projeví ve snížené pevnosti hmoty. (Průša 2002, 7; Konečná 2011, 11).

Nevýhodou RFA je zachycení situace měřeného předmětu pouze v několika milimetrech silné vrstvě pod povrchem. Výsledky pak mohou být značně zkresleny silnější korozní vrstvou na povrchu. Dobře zachovalé a relativně čerstvě konzervované nálezy jsou proto pro tento druh analýzy nevhodnější (Profantová 1991, 65).

Korozi předmětů můžeme rozdělit na dva druhy. Na korozi primární a sekundární. Označením primární rozumíme korozi, ke které došlo ještě v prostředí, ve kterém byl předmět uložen. Sekundární koroze je proces postihující již nejméně jednou nakonzervované předměty. Při měření předmětu zasaženém korozí označenou jako primární mohou být výsledná data kvantitativně zkreslena, přítomnost majoritních prvků a jejich poměr by však měl být zachován. Naproti tomu sekundární koroze může zkreslovat naměřené výsledky kvůli možnému zasažení povrchové vrstvy nějakým prvkem z konzervátorského postupu. Lepších (lépe vypovídajících o skutečném stavu) výsledků můžeme dosáhnout vybroušením plochy k měření (několik milimetrů), kde by již neměli být patrné vnější vlivy (Frána -Tomková 2005, 315).

8.2 Zjistitelnost prvků

Metoda má své limity. Jeden z nejvýraznějších je nezjistitelnost prvků přítomných v nálezech stopově a v tisícinách procent. Ovšem příliš nevádí tam, kde není předpokládána místní výroba, tedy v Čechách. Na významu tento detekční limit nabírá, pokud bychom chtěli určovat původ surovin použitých při výrobě (Profantová 1991, 65).

Všeobecně se analytické metody založené na detekci charakteristického záření potýkají s problémem detekovat a identifikovat prvky s nízkým atomovým číslem. Nejlepší předpoklady pro měření těchto lehkých prvků má EMP, protože analýza samotná probíhá při nízkém tlaku vzduchu. Tím se prakticky eliminuje absorbování záření mezi vzorkem a detektorem. Nejnovější aparatury pro metodu EMP jsou schopny zjistit přítomnost prvků již od kyslíku (atomové číslo 8). U metody PIXE, jsou účinné průřezy pro emisi charakteristického záření lehkých prvků poměrně značné, což dovoluje měřit prvky přibližně od sodíku (atomové číslo 11). To však opět platí pouze v případě, že se opět měří za sníženého tlaku vzduchu, ve vakuu nebo v heliové atmosféře. S největšími problémy s identifikací lehkých prvků se setkáváme u RFA (Trojek 2005, 10).

Omezením RFA je rozsah schopnosti detektoru měřit přítomnost lehkých a těžkých prvků. Většina detektorů používaných pro RFA v ČR má rozsah přibližně od vápníku až po olovo (rozsah tedy asi od protonového čísla 20 (Ca - vápník) až po protonové číslo 82 (Pb – olovo). Znamená to tedy, že se nezaznamená například hliník (protonové číslo

13) – to však pro pravěkou a středověkou archeologii neznamená žádnou potíže (Průša 2002, 2).

8.3 Tvoření slitin

8.3.1 Cín

Jedním z prvků přidávaných do slitin je cín. Ten se jako příměs objevuje už v průběhu starší doby bronzové a je pravděpodobně společně s mědí první záměrnou slitinou. Ve slitinách se obvykle přítomnost cínu pohybuje okolo 10%, je však prokázáno že množství se může měnit podle zamýšleného účelu budoucího předmětu (zjednodušeně méně pro pružnost, více pro pevnost; Frána - Tomková 2005, 329).

8.3.2 Olovo

Olovo se ve slitinách mědi ve starší a střední době bronzové prakticky nevyskytovalo nad úrovní 0,1 %. Až v pozdní době bronzové se začíná zvedat průměrné množství v obsahu, ale stejně většinou nepřesahují 1%. Nejde jej proto tedy klasifikovat jako záměrnou přísadu. Jako součást slitin se olovo projevuje v latěnu, jako olovnatý bronz kdy poměr olova k cínu byl u tohoto druhu bronzu až 2:1 při 60-70% mědi (Frána - Tomková 2005, 329).

8.3.3 Antimon, Arzén, Stříbro

Při analýzách starších měděných a bronzových slitin bývají tyto tři prvky zastoupené až v množství několika málo procent. Nejde je však spolehlivě označit jako příměs. Od počátku halštatu pak klesají příměsi těchto prvků na hodnotu setin procenta a s několika výjimkami tato hodnota přítomnosti setrvává i později na těchto nízkých hodnotách (Frána - Tomková 2005, 329).

8.4 Vliv půdních poměrů

Důležité je stanovit otázku, do jaké míry mohlo půdní prostředí, ve kterém byl předmět uložen ovlivnit povrchovou vrstvu studovaného předmětu. Prvky kovových složek slitin se vyskytují v půdě za normálních okolností jen v nepatrných množstvích, proto ovlivňují povrchové vrstvy předmětů jen minimálně. Výjimkou je železo, které se jako prvek může vyskytovat v hlínách nebo v ornicích i v řádu několika procent a může se tak zachycovat na povrchu nálezů. Ale spíše to bývá naopak a některé složky slitin se mohou vytrácet do okolního prostředí. Tento odliv může pozměnit původní kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků a stejně tak i může dojít ke zpětnému pronikání nekovových prvků (např. brom) z půdy a měnit tak složení povrchové vrstvy. Úplná ztráta některé složky kovu se však zdá být málo pravděpodobná (Frána - Tomková , 313).

8.5 Konzervace a muzejnictví

Kromě toho, že může povrchové vrstvy měřených předmětů ovlivnit jejich dlouhodobé uložení v půdě, bývají též poznamenány konzervací. To může v některých případech představovat i blíže neurčený počet konzervačních zákroků. Problém určitě není ve vrstvách ochranného laku, které nepředstavují vůbec žádnou překážku. Nesnáz bývá v zásazích do vrstev, tvořících přechod mezi prostředím nálezů a vlastním kovovým jádrem. Například při příliš razantní konzervaci by mohli být odstraněny poslední známky zlacení či stříbření zasažené korozní vrstvou. Při opakované konzervaci může být primární povrchová vrstva již odstraněna a došlo by tak pouze k analýze vnitřní části slitiny předmětu. Dále pak ztěžuje práci zpravidla chybějící dokumentace ke starším konzervačním zásahům. Protože si u těch dříve konzervovaných nemůžeme být jistí, ve které úrovni od původního povrchu se pohybujeme (Frána - Tomková 2005, 314).

Ve Středočeském muzeu v Rožtokách u Prahy bylo za účelem konzervace zřízeno konzervační ozařovací pracoviště, využívající účinků ionizujícího záření, emitovaného radioaktivním izotopem kobaltu. Tato metoda se obzvláště osvědčila při konzervaci dřeva, hlavně díky tomu že je vysoce účinná v celém objemu napadeného dřeva. Metoda jako taková je šetrná k povrchové úpravě ošetřovaných předmětů. Kobaltový zářič emituje pouze záření gama, které podobně jak RTG nebo UV záření nemůže ozářené předměty nijak aktivovat a je zcela nedestruktivní (<http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/sluzbyKOP.htm>).

8.6 Zlacení

Výsledky měření mohou též obsahovat informace dokládající určité technologické postupy. Přítomnost rtuti svědčí o zlacení v ohni pomocí amalgamace. I její nepřítomnost při měření u zjevně pozlaceného předmětu má svou vypovídací hodnotu – je možné díky tomuto faktu uvažovat o jiném, v této době či oblasti málo běžném postupu. Ten je pak možné hledat v analogiích (Trojek 2005, 6).

Při naměření stopového množství zlata není též vyloučeno původní zlacení (ačkoliv to nemusí být patrné z jeho vzhledu) pomocí amalgamace. Neboť při tomto technologickém postupu proniká zlato do značné hloubky, kde je zachytitelné i přes to, že je povrch už setřený. U stříbra zatím bohužel přes mnohé pokusy nejde rozlišit, při zachyceném stopovém množství, zda šlo o povrchovou úpravu nebo o příměs v rudě (Profantová 1991, 67). Pohybuje-li se hodnota naměřeného zlata do 1%, jedná se obvykle o příměs a můžeme jeho přítomnost interpretovat jako prvek doprovázející stříbro. U šperků na kterých se objevuje zlacení, bývají obvykle naměřené hodnoty v řádech desítek procent, mnohdy i nad 50% celkového obsahu. Jedním z aspektů, který nám může pomoci při vyhodnocení dat je i ryzost použitého zlata (Frána - Tomková 2005, 314).

8.7 Datování pomocí RFA

Stanovení doby vzniku a doby používání předmětů je jedním z hlavních úkolů v archeologii. Nemusí jít vždy nutně o určení konkrétního data, ale o zařazení nálezů do skupin již datovaných nebo o jejich chronologické rozdělení. První datovací postupy nazývané se relativní metody datování poskytovaly právě tento druh informací. Tyto postupy pracují například se vzhledem předmětu, stylistickou příslušností, technikou výroby nebo s písemnými prameny. K relativnímu datování lze též zařadit metody založené na fyzických nebo chemických změnách, přičemž stáří předmětu je zde odvozeno z množství a charakteru těchto změn. V praxi to tedy znamená, že pokud máme zdokumentovaný nějaký technologický postup, specifický pro určité období a oblast, můžeme nález na základě výsledných dat i datovat (srov. Trojek 2005).

8.8 Analýza mincí

Při interpretování naměřených výsledků analýzy je nezbytné vzít nevědomí některé limity, které jsou dány fyzikální podstatou použité metody a také nutností (obvyklou) využít tuto metodu pouze jako čistě nedestruktivní. Například u mincí výsledné údaje vyjadřují pouze složení v tenké povrchové vrstvě. Ta mohla být již dříve značně ovlivněna způsobem přípravy surového kovu na mincovní polotovar, uložením v půdě nebo zásahy při očištění a konzervaci (Fikrle - Frána 2006, 122).

Složení mincí též ovlivňuje ekonomická situace, strávený čas mince v oběhu a všeobecně požadavky na její výdrž a vzhled. Ze znalosti obsahu zlata či stříbra v mincích můžeme například usuzovat na stav ekonomiky v různých státech a historických epochách. Například úpadek Vizigótské říše v osmém století nespíše úzce souvisí se snižováním poměru zlata v tehdejších mincích, zvláště pak za vlády posledních vizigótských králů. Po dobytí iberského poloostrova araby se pak poměr zlata opět zvýšil (Průša 2002, 1).

8.9 Analýza šperků

Rentgenová fluorescenční analýza může být velmi nápomocná při určení materiálového složení jednotlivých částí šperků, což není v mnoha případech při makroskopickém posouzení možné. Díky této metodě můžeme porovnávat kvalitu použitých materiálů a postupů. Například, zda bylo k výrobě šperku použito materiálu lepšího či naopak a jakým způsobem se liší šperky ze stejné lokality oblasti, atd. (Schejbalová 2011, 47).

Pro samotné měření je velice důležité vybrat dobře zachovalé nálezy a zároveň dopředu vybrat místa na špercích, na kterých bude měření provedeno. Měření by mělo být prováděno většinou na více místech s předpokládanou technologickou odlišností. Dále je nutné vzít v potaz, že u šperků kvůli jejich drobným rozměrům a jejich těžce definovatelnému tvaru nemusí být vždy dodržena optimální geometrie měření, čímž mohou být do měření zaneseny nepřesnosti (Fikrle - Frána 2006, 121).

8.10 Mocnost měřené povrchové vrstvy

Zásadní pro získání relevantních dat při měření vzorků je tloušťka povrchové vrstvy, kterou je schopna metoda analyzovat. Důležitý je přitom

druh a energie primárního záření. U EMP elektrony užívané při měření mají velmi krátký dosah, který omezuje analýzu jen na několik mikrometrů povrchu. Tím se EMP stává velice citlivou na povrchové kontaminace. Při použití metody PIXE, se protony po vstupu do materiálu pohybují téměř přímočaře a až interakcí s atomy ztrácejí svoji pohybovou energii. Dostávají se tak do větší hloubky, řádově až několik desítek mikrometrů. Díky tomu se metoda PIXE, může využít ke stanovení hloubkové distribuce prvků a přispět tak k lepšímu zjištění situace pod korozní vrstvou nebo pod zlacením (Trojek 2005, 9).

9 ZÁVĚR

Po porovnání parametrů, možností využití a limitů analytických metod založených na emisi charakteristického záření vyplývá, že RFA je v podstatě univerzální, levná a snadno proveditelná metoda, která však v některých ohledech nedosahuje takových možností jako ostatní metody (EMP, PIXE, NAA). Proto byl jedním ze záměrů této práce poukázat na možnosti použití této metody tak aby mohla být co nejefektivněji využívána a mohlo být maximalizované poznání, které získáme aplikováním těchto metod.

Můžeme si položit otázku - proč používat tolik různých metod? Odpověď je jednoduchá. Každá z nich je úspěšná pro různé prvky, pro jiné materiály a různé struktury. Dohromady pak tvoří velmi silný a úspěšný nástroj pro naše poznání historických a uměleckých památek. Umožňuje nám získat informace i pro jejich šetrné a efektivní restaurování a konzervaci. V práci jsem se snažil kriticky porovnat jednotlivé metody tak aby bylo zřejmé která metoda (popřípadě která kombinace metod) nám je schopna nejlépe odpovědět na námi definované otázky.

Spíše negativní zkušenosti s pokusy využít metodu k analýze materiálu jako pomoc při archeologickém bádání mohou pramenit z příliš zjednodušeného chápání vztahů výsledných analýz a archeologických faktů. Malý soubor může působit jednoznačně, ale po zapracování do většího celku se situace může stát daleko méně zřetelnou. Mohou se objevit výjimky ze závěrů původně stanovených. Základním úkolem je tedy do budoucna lépe uzpůsobit kritéria a mediační články, které přispějí k určení možností a limitů při definování obecnějších otázek.

Měli bychom se tedy jednak snažit o zintenzivnění využití informací podaných analýzami stejně tak jako o rozšiřování analyzovaného souboru o nové nálezy.

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A PRAMENŮ

Bertin, E. P. 1975: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. London.

Čechák, T. 2004: Použití rentgenfluorescenční analýzy při výzkumu památek. Profesorské přednášky ČVUT. Praha.

Fell, V. 2004: Cremated: Analysis of the metalwork from an Iron Age grave, Metal 04: proceedings of the international conference on metals conservation, s. 514-519.

Fikrle, M. 2012: Moderní analytické metody v archeologii, prezentace a přednáška na katedře archeologie FF ZČU Plzeň.

Fikrle, M. – Frána, J. 2006: Rentgen–fluorescenční posouzení stříbrných předmětů z nálezů v Čistěvsi, Numismatický sborník 21, s. 121–124.

Frána, J. – Chvojka, O. – Fikrle, M. 2009: Analýzy obsahu chemických prvků nových depotů surové mědi z jižních Čech, Památky archeologické C, s. 91-118.

Frána, J. – Tomková, K. 2005: Raně středověký kovový šperk z pohřebišť Pražského hradu a jeho předpolí z pohledu rentgenové–fluorescenční analýzy, v: Tomková, K. (ed.): Pohřbívání na Pražském hradě a jeho předpolích, díl I.1, Castrum Pragense 7, s. 311–332.

Gogolková, K. 2009: XRF analýza. Zlín.

Hložek, M. 2008: *Encyklopedie moderních metod v archeologii. Archeometrie*. Praha.

Hložek, M. – Holub, P. – Sedláčková, L. – Trojek T. 2005: Doklady slévání barevných kovů ve středověkém Brně na základě nálezů tyglíků z náměstí Svobody 9, *Archeologia technica* 17, 87-93.

Chvojka, O. – Frána, J. – John, J. – Menšík, P. 2009: Dva depoty ze starší doby bronzové v areálu mohylového pohřebiště u Nové Vsi (okr. Český Krumlov), *Archeologické rozhledy* 61, 607-636.

Konečná, V. 2011: Studium koroze kovových artefaktů metodami laserové spektrometrie. Brno.

Kraus, I. 1985: Úvod do strukturní rentgenografie. Praha.

Neustupný, E. 2007: *Metoda archeologie*. Plzeň.

Profantová, N. 1991a: Předběžné vyhodnocení rentgenfluorescenčních analýz bronzových předmětů z 8. a 9. století – Preliminary evaluation of X-ray fluorescence analyses of bronze objects from the 8th and 9th centuries, *Štúdiijné zvesti AÚ SAV* 27, 65-71.

Profantová, N. – Frána, J. 2003: Příspěvek ke studiu šperkařství v raném středověku v Čechách a na Moravě, *Archeologické rozhledy* 55, s. 47–58.

Průša, P. 2002: *Rentgenfluorescenční analýza při studiu památek*. Praha.

Schejbalová, Z. 2011: Raně středověká řadová pohřebiště v Plzeňském kraji. Plzeň.

Trojek, T. 2005: *Využití rentgenfluorescenční analýzy při studiu památek*. Praha.

Uda, M. – Demortier, G. – Nakai, I. 2005: *X- ray for Archaeology*. Dordrecht.

Internetové zdroje:

<http://archeosciences.revues.org> (27. 3. 2012)

<http://www.nri.cz/web/ujv/historie> (28. 3. 2012)

<http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/oddkonzervace.htm> (22. 4. 2012)

<http://www.fjfi.cvut.cz/DesktopDefault.aspx?ModuleId=1379&ItemId=325>
(22. 4. 2012)

<http://www.fjfi.cvut.cz/DesktopDefault.aspx?ModuleId=1553> (22. 4. 2012)

<http://www.zcu.cz/ntc/> (22. 4. 2012)

<http://www.zcu.cz/ntc/odbory/MA/> (22. 4. 2012)

<http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/sluzbyKOP.htm> (22. 4. 2012)

<http://www.arch.ox.ac.uk/rlaha.html> (24. 4. 2012)

<http://www.arch.ox.ac.uk/archaeometry.html> (24. 4. 2012)

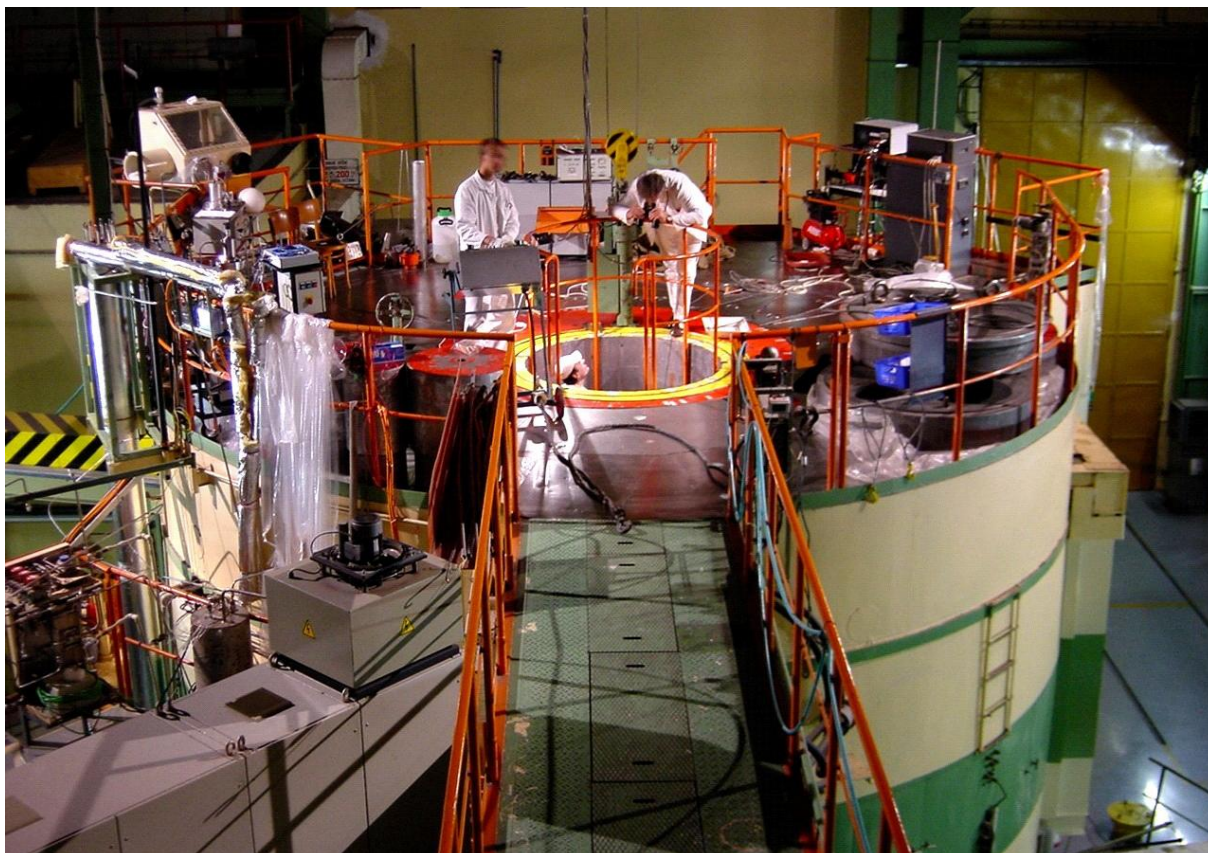
11 RESUMÉ

The exact methods are one way how to analyze archaeological artifacts. They are used to study archaeological findings and it results in an elemental analysis. The questions are in which period the subject was made and which technological process and material was used to their preparation. Therefore we can draw from the historical knowledge and

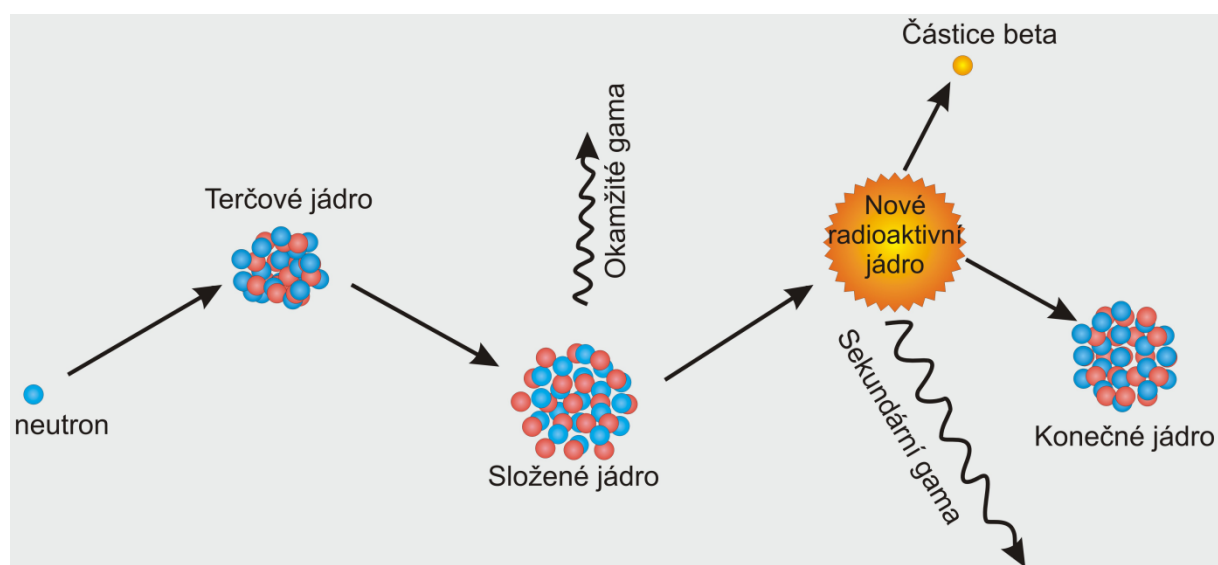
also from the knowledge of the society and its assumptions. The finding of information about the chemical composition may be useful in developing the conservation practices and in the restoration of the historical works. The explanation of the operating principle of the methods based on X-ray focusing on the X-ray fluorescence analysis (XRFA) is the aim of this document. This work should indicate the possibility of using this method in archeology when analyzing the findings. This thesis also clarifies some different aspects of the possible use of these analyzes, reduces the use of the limits and shows how to access these methods. The summarization of the pros and cons of these methods is also included in this work.

A list of principles and basic methods of operation derived from X-ray radiation and therefore related to RFA is attached. Furthermore, a list of important sites on which these analyzes are carried out is also a supplement of this work. The better understanding of these methods should result in the induction of further discussion and also in formulating new questions and hopefully provides valuable insights into the archeology.

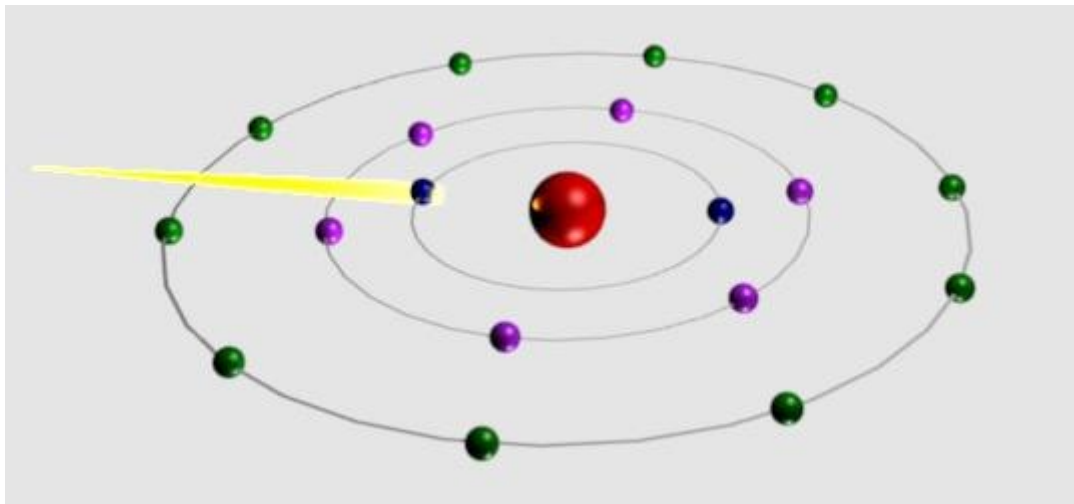
12 PŘÍLOHY



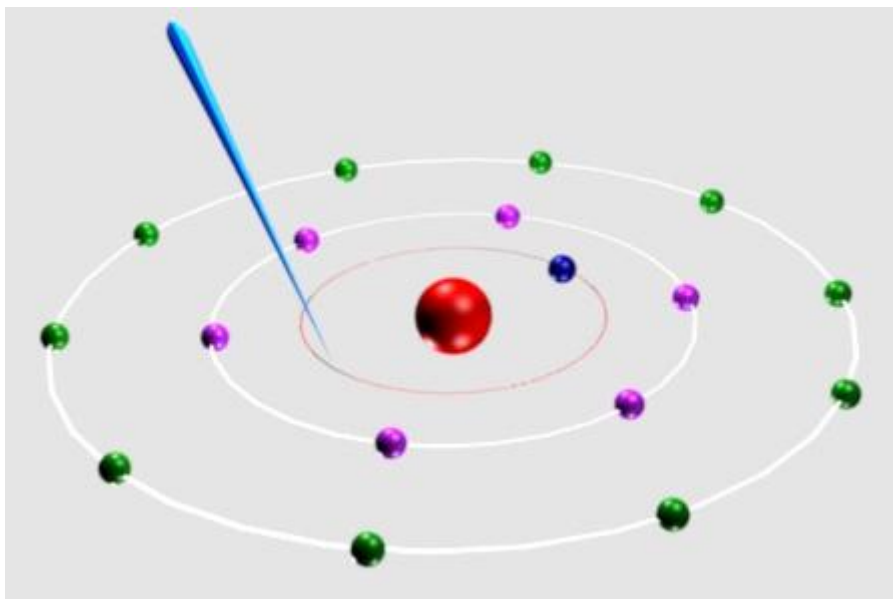
Obr. 1: Zdroj pro neutronovou aktivační analýzu (NAA), jaderný reaktor ÚJV ŘEŽ (podle Fikrle 2012, prezentace).



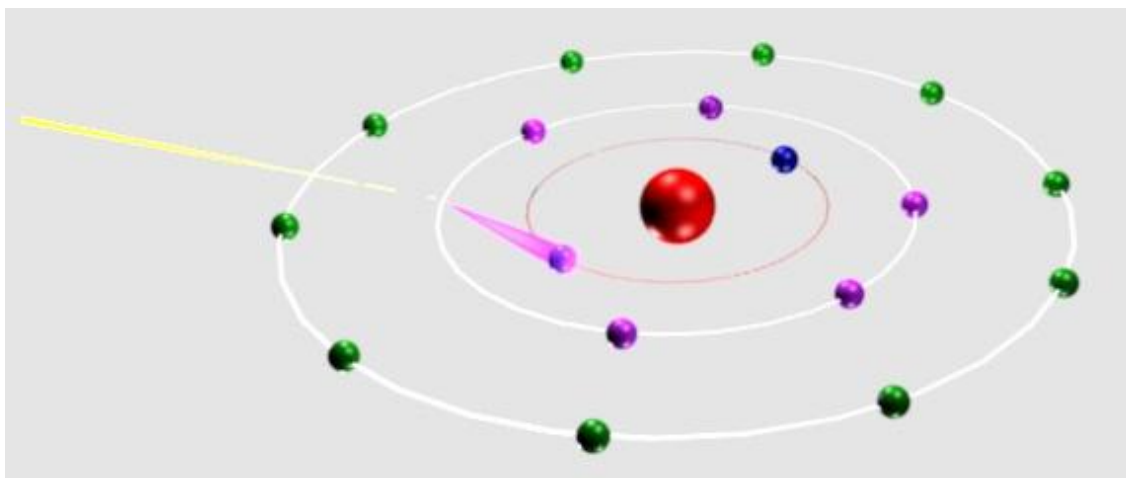
Obr. 2: Nejběžnější reakcí při neutronové aktivační analýze NAA je reakce záchytu neutronu (podle Fikrle 2012, prezentace).



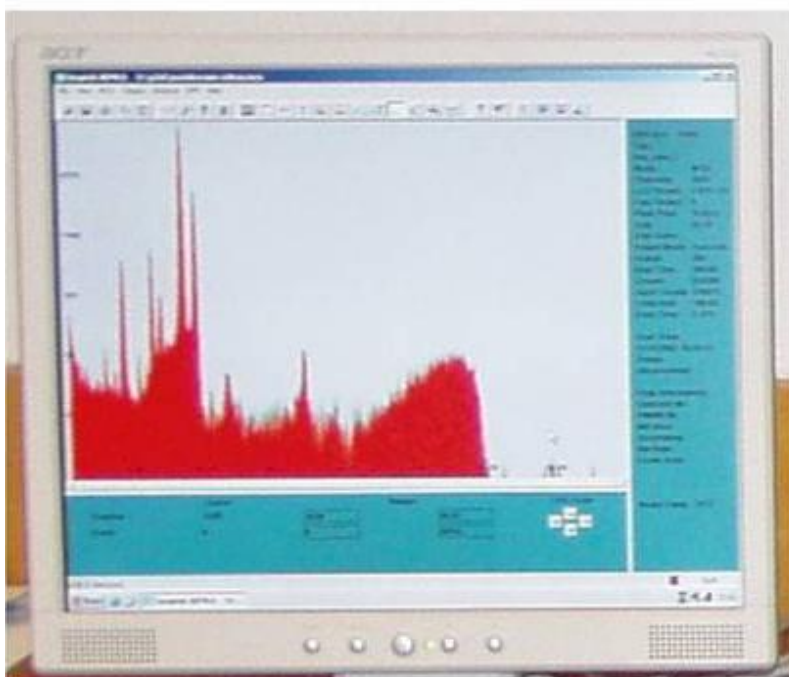
Obr. 3: Zasažení elektronu svazkem fotonů (záření X nebo gama) ve valenční vrstvě (podle Fikrle 2012, prezentace).



Obr. 4: Následné vyražení elektronu svazkem fotonů z vnitřní vrstvy atomu (podle Fikrle 2012, prezentace).



Obr. 5: Následné zaplňování prázdných míst elektrony z vrstev vzdálenějších od jádra atomu doprovázené emisí charakteristického RTG záření (podle Fikrle 2012, prezentace).



Obr. 6: Vyhodnocení naměřeného spektra (podle Fikrle 2012, prezentace).