

Hložek, Martin; Gregerová, Miroslava

### Použité analytické metody

In: Gregerová, Miroslava; Hložek, Martin; Holub, Petr; Jordánková, Hana; Loskotová, Irena; Měchurová, Zdeňka; Nosek, Vojtěch; Sedláčková, Lenka; Tymonová, Markéta; Jagosz-Zarzycka, Zofia; Zůbek, Antonín. *Zdroje a šíření vybraných komodit keramické produkce vrcholného a pozdního středověku = Sources and distribution of selected high and late medieval pottery products*. Loskotová, Irena (editor); 1., elektronické vydání Brno: Masarykova univerzita, 2021, pp. 9-22

ISBN 978-80-210-9920-3

Stable URL (handle): <https://hdl.handle.net/11222.digilib/144382>

Access Date: 24. 02. 2024

Version: 20220831

Terms of use: Digital Library of the Faculty of Arts, Masaryk University provides access to digitized documents strictly for personal use, unless otherwise specified.

## 2 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

V rámci výsledků uvedených v této monografii byl základní metodou materiálového průzkumu keramických hmot kachlů, dlaždic a drobné keramické plastiky zvolen mikropetrografický rozbor. Tato metoda přináší nejdůležitější informace o střepu – zastoupení úlomků a hornin, teplotu výpalu, povrchové úpravy apod. Druhou nejpoužívanější metodou je elektronová mikroskopie s energiově-disperzním analyzátozem u keramických artefaktů opatřených glazurou. S pomocí této metody jsme stanovovali chemické složení glazur. Ostatní níže uvedené metody byly aplikovány v případě výskytu specifického technologického jevu.

Petroarcheologický výzkum (mikropetrografický rozbor) kachlů, dlaždic a drobné keramické plastiky se stal jedním z prostředků, jak ověřit a upřesnit makroskopická, empirická posouzení keramiky, a zejména nástrojem identifikace původu výrobní suroviny, zvláště některých nápadných příměsí, jako je drť hornin s hrubozrnným křemenem nebo slídami. Petroarcheologie je definována jako jeden ze směrů aplikované petrologie nebo petrografie. Jde o interdisciplinární zaměření archeologie a petrologie, které používá petrologické metody pro studium archeologických materiálů. Petroarcheologie studuje nejen keramiku a kamenné artefakty, ale i další archeologické materiály, jako jsou stavební hmoty, sklo, kovové artefakty a strusky. Již v minulosti se v řadě případů potvrdilo, že makroskopické posouzení nemusí vždy odrážet skutečné petrografické rozdíly. Prokazatelnost výsledků nebývá vždy jednoznačná, průběžně je nutno je konfrontovat s dalšími analytickými metodami a experimentálními vzorky, které jsou vyrobeny z předpokládaných těžných surovin (Gregerová et al. 2010, 56). Technologické procesy mají svůj odraz ve struktuře střepu. Víceméně stejnorodě vyhlížející keramický artefakt může obsahovat surovinu z různých zdrojů (různá místa původu, s rozdílným horninovým a minerálním složením ostřiva či pojiva).

### 2.1 Současný stav poznání petroarcheologického výzkumu kachlové produkce

V souvislosti s rostoucí řadou dílčích studií věnovaných petroarcheologii středověké keramiky vzniklo pod vedením M. Gregerové rozsáhlé kompendium, které mapovalo stav bádání na Moravě a ve Slezsku do roku 2010 (Gregerová et al. 2010). Uvedené poznatky se kamnářské produkce dotýkají spíše okrajově, protože monografie byla primárně zaměřena na studium běžné hrnčiny. Je však významným zdrojem mnoha informací o složení keramických hmot a surovin na celé řadě středověkých lokalit. Obdobně novějším kompendiem orientovaným na archeometrické studium středověké hrnčířské produkce navázal kolektiv autorů z Masarykovy univerzity a Západočeské univerzity v Plzni (Čapek et al. 2018).

V posledních pěti letech vznikla celá řada přírodovědných studií, které jsou věnovány speciálně studiu středověké kamnářské produkce. Několik dílčích studií vzniklo před a v průběhu řešení grantového projektu, jehož výstupem je i tato publikace. Nejprve se autoři zabývali brněnskou kachlovou produkcí a šířením vybraných motivů za hranice středověkého Brna (Hložek–Loskotová 2014, 139–153; Loskotová–Hložek 2016, 449–460) a dále navázali analýzou pozdně středověkého kachlového souboru zeleně glazovaných prořezávaných kachlů z římsy tzv. rytířských kamen (anděl štítonoš) z brněnské kapituly na Petrově. Mikropetrografickými rozborů bylo potvrzeno, že kachle byly vyrobeny v brněnských dílnách (Hložek–Jordánková–Loskotová 2018, 491–509). Dílčí problematiku otisků textilu na rubu čelních vyhřívacích stěn brněnských kachlů demonstrovali trasologickým studiem třinácti pozdně středověkých a raně novověkých zlomků a torz kamnových kachlů. Dle možností byl určen typ textilní vazby a byla provedena mikropetrografická analýza, která prokázala u všech kachlů výrobu z místní keramické suroviny (Loskotová–Hložek 2017, 849–861). Na problematiku šíření konkrétních motivů navázali petroarcheologickým studiem kolekce kachlových reliéfů věnovaných v širším kontextu novozákonnímu tématu klanění. Rozbory keramické hmoty dokládají různá místa výroby shodných reliéfů, lokalizovatelná do oblastí nálezů těchto kachlů. Analýzy reliéfů ukazují na původ kachlů ze shodných matric či forem a nabízejí tak více interpretačních možností ve formách jejich šíření (Hložek–Tymonová 2018, 511–535). Obdobné problematice poznávání technologie a provenience kachlů na středověkých lokalitách se věnovaly i další autorské kolektivy. Mikropetrografické rozbory byly aplikovány u keramické produkce z trati Ohrada u hradu Lichnice. Vedle kuchyňské a stolní keramiky se studie věnuje nálezům keramiky kamnářské a stavební, které nejsou pro lokalitu tohoto typu zcela běžné (Těsnohlídková–Slaviček–Všianský 2019, 383–419). Analýzám glazur na reliéfních kachlích z Pražského hradu se z hlediska jejich technologie, degradace a postupů restaurování věnoval kolektiv autorů z VŠCHT Praha. Při průzkumech celou řadou analytických metod – optickou mikroskopií, rentgenovými analýzami (XRF, pXRF, XRD),

Ramanovou spektroskopií (RS) a termickou analýzou (DIL) bylo potvrzeno, že řada defektů glazur vznikla již během výpalu. Tato poškození byla pak vlivem uložení v agresivních podmínkách prohloubena (Kloužková et al. 2019, 116–125). V nedávné době významně rozšířil technologické poznatky o výrobě reliéfních kachlů ve své monografii J. Žegklitz, který vychází z poznatků zpracování rozsáhlého souboru 30 000 kusů výrobků z dílny pražského měšťana a hrnčířského mistra Adama Špačka v Truhlářské ulici na Novém Městě pražském (Žegklitz 2019). Popisem technologií v kombinaci s poznatky výsledků aplikace analytických metod se zabýval M. Erneé, který zpracoval nálezy gotických kachlů z hradu a zámku v Českém Krumlově. Výsledky shrnul v monografii (Erneé 2008), ve které vychází z již dříve publikované dílčí studie věnované materiálovým průzkumům kachlů, která vznikla ve spolupráci s VŠCHT v Praze. Zde je nutné poznamenat, že první materiálové průzkumy a technologické zkoušky řešící výrobu středověkých kachlů proběhly na Katedře technologie silikátů již v 80. letech 20. století (Mikšík–Hanykýř–Hazlbauer 1986, 505–513). Provedené analýzy kachlového materiálu z Českého Krumlova (mikropetrografické rozboru, XRD, XRF) ukázaly, že k výrobě kachlů používaly dílny suroviny z několika míst. Specifikem zdejší kachlové produkce je přidávání grafitu do keramické hmoty kachlů. Autoři se domnívají, že měl nahrazovat hrubozrnný křemen v ostřivu. U jiných exemplářů kachlů byla přítomnost grafitu v keramické hmotě spíše důsledkem kontaminace vytvářecí hmoty. Teploty výpalu kachlů se na základě změn minerálů pohybovaly kolem 800–900 °C (Erneé–Hanykýř–Maryška 2004, 175–222). Tyto práce navazují na celou řadu starších studií popisujících středověké kachle včetně technologických postupů výroby (např. Smetánka 1968, 543–578, Hazlbauer 1986, 489–503).

Analytickými metodami byla studována kamnářská produkce i na Slovensku. Kolektiv autorů z Masarykovy univerzity provedl archeometrický výzkum souborů raně novověké keramiky ze severozápadního Slovenska (Žilina, Budatín a Lietava), který zahrnoval i kamnářské výrobky (Slavíček–Petřík–Španihel 2020, 405–428). Zeleně glazované kachle z Banské Bystrice a dalších pěti lokalit na Slovensku a v Maďarsku studoval archeometrickými analýzami kolektiv badatelů z Budapešti. Na základě mineralogického složení dospěli k závěru, že kachle pocházejí z nejméně tří dílen. Za technologicky vyspělejší skupinu považují kachle s polychromními glazurami zakalenými oxidy cínu (Györkös et al. 2018, 45–56). Maďarští badatelé navazují na rozboru, ve své době unikátní a jedinečné, za účelem stanovení provenience kachlů metodou neutronové aktivační analýzy (NAA), jejíž výsledky v několika svých pracích využil I. Holl. Předpokládal import početně omezené kolekce na větší vzdálenost, z oblasti Salcburku do uherské Budy, konkrétně u pestře glazovaných pozdně středověkých kamen (Holl–Balla 1994; Holl 1995). Pomocí NAA bylo exaktně u části kachlové produkce prokázáno složení plev a materiálů odlišné od soudobé budínské produkce (Holl 2001).

Z Rakouska byly v rámci magisterské diplomové práce publikovány výsledky SEM-EDX analýz podlahových dlaždic z městského hradu Gozzoburgu v Kremsu. Analyzované dlaždice typu Gozzoburg a typu Altenburg mají téměř všechny hnědou, hnědozelenou nebo nazelenalou glazuru. Jedná se o jednoduché, čistě olovnaté glazury, jen v jednom exempláři byla naměřena nízká koncentrace zinku, která mohla ovlivnit zbarvení glazury (Bajc 2013, 40–44).

Polskými badateli byly analyzovány metodami mikropetrografického rozboru, SEM-EDX a XRF soubory středověkých dlaždic z archeologických výzkumů od 19. století do současné doby shromážděné v krakovských muzeích. V souborech se objevují vyspělé technologické postupy inkrustace výzdobných vzorů kaolinovou hlinkou, která je překrytá vrstvou transparentní glazury. V glazuře dlaždice datované do 14. století byl unikátně identifikován cín, což je ve zdejším prostoru typickým jevem až od 16. století (Głowa 2014, 91–104).

## 2.2 Mikropetrografické rozboru

Mikropetrografické rozboru umožňují získat z keramického artefaktu co nejvíce poznatků, ať již jde o základní představu o jeho užitné hodnotě, nebo o možnost na základě specifických znalostí vyvodit závěry o použitých surovinách, způsobu tvarování a dekoru keramického výrobku. To vše nám dovoluje učinit si představu o technologické vyspělosti výrobců v určité době a určitém regionu. Petroarcheologie keramiky nám poskytuje základní informace o látkovém složení, chemismu, teplotách výpalu a změnách realizujících se v keramických artefaktech během dlouhodobé depozice v antropogenních půdních horizontech. Analytická data jsou získávána metodami běžně používanými v geologii. Mikropetrografie (keramická petrografie) je analytická metoda založená na optické mineralogii a petrografii. Využívá znalostí o tvarových a optických vlastnostech minerálů a hornin, které lze identifikovat pomocí běžného optického mikroskopu. Název mikropetrografie je volen s ohledem na velmi malou velikost horninových klastů, jejichž identifikaci lze provést pouze s použitím petrografického mikroskopu. Petrografický polarizační mikroskop je vybaven polarizačním zařízením, které dovoluje studium v procházejícím nebo v odraženém světle. Studium se provádí na výbrusových preparátech (krytých nebo leštěných) o mocnosti kolem 30 μm. Moderní petrografické mikroskopy dovoluji provádět

fotodokumentaci studovaných jevů v PPL (Plane Polarized Light) a XPL (případně CPL = Cross Polarized Light; Gregerová 1996; Gregerová et al. 2002).

Ve výbrusových preparátech keramických artefaktů jsme schopni v souladu s technologií keramiky postihnout porositu, pojivo a ostrivo. V ostrivu lze pak identifikovat nejen úlomky minerálů a hornin, ale i úlomky starší keramiky, kosti, fosilie atd. Výsledky můžeme uvést pouhým popisem nebo procentuálně – kvantitativní analýzou. U ostriva a pórů sledujeme velikost, tvar a prostorovou orientaci. U úlomků minerálů a hornin analyzujeme stupeň přeměny, barevné změny, změny optických vlastností, vznik skloviny apod. Rovněž lze charakterizovat vzájemné vztahy mezi pojivem a ostrivem, absolutní velikosti úlomků ostriva. Identifikujeme sekundární mineralizaci a změny, které odrážejí často i několikatisícileté vlivy půdních horizontů a migrujících fluid. Na základě analyzovaných změn fyzikálních a optických vlastností vybraných minerálů jsme schopni orientačně určit i teplotu výpalu. Téměř u každého keramického artefaktu lze identifikovat charakter vypalovacího prostředí (oxidační, redukční), nebo zda byl keramický střep vystaven vícenásobnému žáru. Pomocí petrografického polarizačního mikroskopu můžeme objektivně klasifikovat mikrostrukturu keramiky a charakterizovat pojivo (Gregerová et al. 2010, 55). U všech analyzovaných vzorků hmot kachlů, dlaždic a drobné keramické plastiky jsme použili polarizační mikroskop Olympus BX51. V této části neuvádíme příklady aplikace, protože výsledky mikropetrografických rozborů keramických hmot jsou podrobně uvedeny v dalších kapitolách. Provádění mikropetrografických rozborů spadá do širokého spektra mikroskopických metod. Jednou z podskupin mikroskopických metod je digitální 3D mikroskopie. Pomocí digitálního 3D mikroskopu KEYENCE byly zdokumentovány otisky prstů a další pracovní stopy. Výrazné pracovní stopy byly zdokumentovány na kachlích z hradu Javorník, na kterých jsou patrné otisky prstů vzniklé silným tlakem na keramickou hmotu při vtlačování hlíny do kadlubu i otisky textilu, separační vrstvy bránící nalepení keramické hmoty na dlaně a prsty. Trasologické stopy byly dokumentovány i na povrchu keramických dlaždic z Brna. Jedná se o drobná mechanická poškození povrchu glazury nebo vlastní keramické hmoty vzniklá kontaktem se středověkou obuví, ve které byla zachycena zrna písku. Stejným typem mikroskopu byl analyzován výběr třinácti pozdně středověkých a raně novověkých zlomků a torz kamnových kachlů s otisky textilií na rubu čelní vyhřívací stěny. Kachle pocházely ze sedmi brněnských lokalit, u nichž byl dle možností určen typ textilní vazby a byl proveden mikropetrografický rozbor. Rozbory u všech exemplářů potvrdily výrobu z místní keramické suroviny získávané z jednoho rozsáhlejšího těžebního areálu na terase řeky Svitavy. Použití textilie je spojeno s materiálem střední zrnitosti a ovlivněno individuálním zvládnutím procesu formování čelní vyhřívací stěny. Z vyhodnocení exemplářů s otisky textilií a analogických nálezů bez těchto stop vyplývá, že textilie nebyla při formování pozdně gotických a renesančních reliéfů používána plošně. Je velmi pravděpodobné, že všechny analyzované kachle pocházejí z jedné dílny (Hložek–Loskotová 2017, 849–861).

### 2.3 Skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzním analyzátozem

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM, Scanning Electron Mikroskopy) je instrumentální metoda, která je určena zejména k pozorování zvětšených povrchů nejrůznějších objektů. K zobrazení předmětu metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony (metoda SEI, Secondary Electron Imaging), odražené elektrony (metoda BEI nebo BSE, Back Scattered Electron Imaging). Přístroj pracující touto metodou nazýváme elektronový mikroskop. Tento přístroj lze do jisté míry považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, ale na rozdíl od něho je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů (Hložek 2008, 127). Díky tomuto principu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, díky níž lze v dvojrozměrných fotografiích ze SEM nalézt i jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. RTG záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho specifických informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení materiálu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Elektronová mikroanalýza (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) využívá emise rentgenového záření, které vzniká po dopadu proudu rychlých elektronů na pevný materiál a k identifikaci chemického složení tohoto materiálu. Detekce rentgenového záření může být u této metody založena na energii RTG kvant (energiově-disperzní analýza). Chemické složení glazur bylo stanoveno lokální elektronovou mikroanalýzou pomocí elektronového mikroskopu Philips XL 30. Detailní analýza prvkového složení kovů je také běžnou součástí měření v elektronovém mikroskopu. Mikroanalýzy vzorků byly provedeny na analytickém komplexu PHILIPS-EDAX. Byla užita bezstandardová analýza s dobou načítání spektra 100 s a urychlovacím napětím 20 kV.

Chemickým analýzám pomocí elektronového mikroskopu byly podrobeny vzorky glazur odebraných z kachlů, dlaždic a drobné keramické plastiky. Glazuru máme možnost pozorovat i dokumentovat při pozorování mikrostruktur polarizačním mikroskopem a chemicky analyzovat i metodou XRF. Glazury jsou anorganická skla natavená v tenkých vrstvách na povrch keramického výrobku. Mají význam estetický i technický. Z estetického hlediska zlepšují vzhled výrobku např. hladkostí, leskem, barevností, umožňují různé způsoby dekorace a mohou zakrýt drobnější vady na povrchu. Z technického hlediska glazura zajišťuje nepropustnost výrobku pro kapaliny a plyny, zvyšuje odolnost keramiky proti působení vnějších vlivů, včetně chemických činidel, a dokáže zvyšovat mechanickou pevnost. Teplota tavení glazur závisí na teplotě výpalu nebo slinutí keramiky a u kachlů se pohybuje v intervalu od 870 do 1050 °C. Keramické výrobky bývají ve většině případů povrchově upravovány. Kromě různých způsobů mechanického opracování bývají na jejich povrch nanášeny a fixovány výpalem buď hutné vrstvy, engoby, nebo skelné vrstvy, glazury. Povrchové vrstvy se mohou také dekorovat. Glazury se svým složením neliší od sklářského kmene, k jejich výrobě se často používalo podobných surovin jako pro výrobu nástřepí. Lze je rozdělit na hlavní sklotvorné suroviny, tj. křemen, živce, kaolín, vápenec a vedlejší suroviny, které se používají v menší míře. Můžeme mezi ně zařadit tzv. kaliva a odstíniva a různé barvicí přísady. Zakalování glazur bylo prováděno nerozpustnými kalivy ( $\text{SnO}_2$ , kostní popel), tedy rozptýlením velmi jemných částic, které se během výpalu ve vzniklé tavenině nerozpustí.

U kachlů jsme polarizačním mikroskopem dokumentovali u většiny kachlové produkce běžné technologické postupy, kdy je glazura nanášena přímo na keramický střep nebo vrstvu engoby. U několika desítek střepů jsme v průběhu analýz zdokumentovali zajímavý jev. V některých případech při výpalu glazovaných kachlů dochází ke vzniku tzv. mezivrstvy. Jedná se o specifickou vrstvu, která vzniká mezi střepem a glazurou v případě, že střep byl vypálen na nižší teplotu, než je výpal s nanesenou glazovací suspenzí. Jinak lze u běžné středověké kachlové produkce konstatovat, že se vyskytují tři hlavní barvy glazur: zelená, žlutá a hnědá. Ukázalo se, že barevnost glazury ovlivňuje barva keramické hmoty pod glazurou. Většina těchto glazur je polotransparentních, takže lze pod nimi pozorovat i původní střep, např. kachle s oranžovým glazovaným povrchem (např. nálezy z hradu Helfštýn) vznikly barevnou interakcí cihlově červeného střepu a žluté glazury. Tento jev museli kamnáři/ hrnčíři vypořádat a začali na keramický střep nanášet bělavé nebo světle béžové engoby. Tímto postupem alespoň částečně zajistili, aby vynikla vlastní barva glazury. Později začali nanášet na výrobky glazury, které byly zakalovány přísadami oxidů cínu nebo kostní moučkou, a tím se zabránilo prosvítání keramického povrchu. Specifickou skupinu ve sledovaných souborech tvořily pozdně středověké polychromní kachle z Velkého Meziříčí a Olomouce, jejichž glazury měly překvapivé chemické složení. Jsou zbarvovány kombinací několika barvicích prvků, takže se zde vyskytuje fialově a růžově zbarvená glazura. Modrá glazura je již probarvovaná kobaltem. Tyto glazury se chemickým složením velmi podobají novokřtěnské produkci.

## 2.4 Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)

Rentgen-fluorescenční analýza (XRF) je nedestruktivní analytická metoda založená na buzení a detekci tzv. charakteristického záření. Emise charakteristického záření z měřeného předmětu je vyvolána dopadem záření X nebo gama z vhodného zdroje tohoto záření. Po dopadu záření X nebo gama dochází v předmětu k ionizaci a excitaci atomů a při následné deexcitaci se emituje záření X, nazývané charakteristické záření. Jelikož energie charakteristického záření je závislá na atomovém čísle prvku, neboť je rovna rozdílu energií elektronových hladin v atomu daného prvku, spektrometrie charakteristického záření dovoluje identifikaci prvků a kvantifikaci jejich množství ze spekter tohoto záření naměřených spektrometrickým detektorem fotonového záření. Vývoj nových zdrojů a detektorů ionizujícího záření umožnil konstrukci přenosných aparatur, které dovolují měření mimo laboratoř. Tato multielementární analýza umožňuje identifikovat hlavní složky měřeného předmětu krátce po zahájení měření. Díky tomu lze vyvozovat některé závěry už v době analýzy a přizpůsobit tomu postup dalších měření. Při vhodně zvolené energii primárního záření mohou být identifikovány veškeré prvky s výjimkou těch s nízkým atomovým číslem, např. prvky organických sloučenin, neboť emitují charakteristické záření nízkých energií, které je významně absorbováno v měřeném předmětu, vzduchu a vstupním okénku detektoru. Běžné přístroje pro XRF jsou schopny dobře měřit prvky s atomovým číslem přibližně od 16 (síra). Metoda XRF bývá řazena k metodám povrchové analýzy, neboť primární záření ze zdroje i charakteristického záření jsou v předmětu silně absorbována a naměřené spektrum charakteristického záření popisuje pouze složení povrchu předmětu. Tloušťka analyzované povrchové vrstvy závisí na energii primárního záření a na koncentracích prvků. S výjimkou měření organických sloučenin se tloušťka analyzované povrchové vrstvy pohybuje v řádu desítek mikrometrů. V případě nehomogenního rozložení prvků platí, čím jsou dané prvky přítomny blíže povrchu, tím více se jejich přítomnost projeví v naměřených spektrech charakteristického záření. To je dáno jednak nižší intenzitou primárního záření ve větších hloubkách a jednak vyšší absorpcí charakteristického záření při výletu z měřeného před-

mětu. Kromě kvalitativní analýzy, jejímž cílem je identifikovat veškeré přítomné prvky, mohou být naměřená spektra využita i pro kvantitativní analýzu, která poskytuje informaci o koncentracích prvků nebo o tloušťkách povrchových vrstev. Spektra charakteristického záření nejsou téměř ovlivněna chemickou formou přítomných prvků. Z toho vyplývá, že provedená analýza neumožňuje stanovit, v jakých chemických sloučeninách se identifikované prvky v předmětu nalézají. Jen v některých případech lze z poměru hmotnostních zastoupení prvků usoudit, jaké chemické sloučeniny vytvářejí. Postup měření závisí na vlastnostech konkrétního přístroje a zkoumaného předmětu. Nepožaduje-li se přesná kvantitativní analýza, není nutné provádět úpravu předmětu nebo vzorku před měřením. Jen v případě významné kontaminace povrchu předmětu je žádoucí tyto nečistoty odstranit, aby neovlivnily výsledek měření. Doba měření je zcela volitelná a obvykle činí několik desítek sekund. S rostoucí dobou měření klesají detekční limity pro identifikaci prvků a zvyšuje se tedy pravděpodobnost, že budou identifikovány prvky přítomné pouze ve stopových množstvích. Díky všem uvedeným výhodám je XRF vhodná k měření velkého počtu archeologických nálezů, a to přímo v terénu nebo v depozitáři muzea, bez nutnosti převozu k analýze do specializované laboratoře (Čechák–Hložek–Musílek–Trojek 2007, 54–57).

K analýzám keramických artefaktů jsme použili přenosný ruční ED-XRF spektrometr NITON XL3tGOLDD+. Měření bylo prováděno nedestruktivně bez úpravy zkoumaných vzorků. Z toho důvodu je nutné brát s jistou rezervou procentuální zastoupení prvků, protože do chemického složení glazury se promítá keramický povrch artefaktu. Metodu XRF jsme aplikovali jako doplňující metodu v případech, kdy jsme nemohli odebrat vzorky glazur. Jednalo se především o exempláře kompletních kachlů nebo drobné keramické plastiky.

## 2.5 Rentgenová difrakční analýza (XRF)

Cílem rentgenové difrakční analýzy je určení fázového (minerálního) složení zkoumaného vzorku. Rentgenová analýza je v tomto směru univerzální metodou. Stanovení vychází ze zásady, že neexistují dvě různé látky (fáze, minerály), které by měly identický difrakční záznam. Každá krystalická fáze (minerál) se vyznačuje osobitým počtem difrakčních linií, charakterizovaných v difrakčním záznamu konkrétní polohou a intenzitou. Je-li vzorek složen z více fází, bude difrakční záznam směsí superpozicí difrakčních záznamů všech zúčastněných komponent. Pro účely identifikace fází se používá difrakčních záznamů, získaných práškovou metodou. K identifikaci zjišťovaného nerostu se obvykle používá několik nejintenzivnějších linií práškového diagramu, které se označují jako charakteristické linie. V současné době lze využít pro usnadnění hledání různé počítačové programy, které automaticky porovnávají záznam zkoumaného vzorku s difrakčními záznamy různých minerálů v databázích. Úprava vzorku se liší podle použité metody. Dnešní přístroje jsou schopny analyzovat i povrch kamenných nástrojů nebo keramiky, ale většinou se z důvodu přesnosti používá prášková analýza. Pro práškovou analýzu se vzorek upraví do podoby jemného prášku. Přípravě vzorku pro práškovou metodu je třeba věnovat patřičnou pozornost. Obvykle se vyseparovaný minerál roztírá v achátové třecí misce. Pokud se materiál rozetře málo (tj. je příliš hrubozrnný), difrakční linie nejsou spojité, ale rozpadají se na jednotlivé skvrny. Extrémně jemně rozetřený materiál zase nemusí difraktovat RTG záření (dojde k tzv. amorfizaci vzorku). Při roztírání je třeba uvažovat i o možné změně modifikace zkoumané látky, k níž může dojít působením tlaku nebo vysoké teploty při roztírání (při ručním tření v třecí misce lze dosáhnout teploty až 300 °C). Vysoká teplota může způsobit i ztrátu krystalové vody u hydrátů (a následně tedy i změnu jejich struktury). Rozpráškováný materiál se pak upevní vhodným způsobem do držáku. Prášek se buď napěchuje do nosiče (např. želatinové trubičky), nebo se rozmíchá s disperzním lepidlem a směs se nakápně na umělohmotnou fólii. Vzorek je ozařován rentgenovým zářením tak, že se detektor pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze. Zaznamenává postupně rentgenové záření difraktované při různých úhlech. Měření jsou zpracovávána a vyhodnocována řídicím počítačem (Dolníček 2005, 40–45). Prášková rentgenová difrakce byla aplikována v případě drobné keramické plastiky z Olomouce (Hrnčířská ulice). Nanažení vrapení šatu provedené svíslými rýhami bylo vyplněno bílou pastou. Analýza odebraného vzorku bílé hmoty prokázala použití plavené křídly. Stejnou metodou byly analyzovány sekundárně nanášené pigmenty na kachlích rytířských kamen z Jindřichova Hradce.

## 2.6 Radiografie

Radiografie (skiografie, rtg prozařování) je především známa jako diagnostická metoda v lékařství pro zobrazení tvrdých i měkkých lidských tkání, která využívá rtg záření. Paralelně je využívána v technických aplikacích k prozařování

celé škály materiálů. Funguje na principu rozdílné hodnoty pohlcení procházejícího svazku rtg záření různými materiály. Výsledný obraz je zachycován na citlivý materiál – rentgenový snímek nebo detekční systém přístroje (tímto se metoda odlišuje od radioskopie – skiaskopie, kde je daný obraz pouze pozorován, avšak není zachycen na záznamové médium). Z obrazu poté můžeme odhadnout vnitřní stavbu nebo skryté defekty struktury (Hložek 2008, 180).

Pomocí radiografie byl dokumentován hnědě glazovaný kachel s motivem provinilého lva z Olomouce (Barvířská ulice, viz s. 281). Při podrobném makroskopickém studiu byla v klikatce nad medailonem s postavou lva pozorována několik centimetrů dlouhá linie vyplněná glazurou tmavě hnědého zbarvení. Za účelem potvrzení přítomnosti praskliny bylo provedeno RTG snímkování. K prozařování bylo použito průmyslového rentgenu firmy Balteau (Baltographe 200). Zařízení pracovalo při nastavení 90 kV, 1.5 mA a expozici 45 s. Byly použity filmy značky Kodak (Kodak INDUSTRIEX Film T200). RTG snímek prokázal, že v daném místě vede prasklina, která patrně vznikla během sušení kachle. Výroba kachlů byla pravděpodobně natolik náročná, že se kamnáři rozhodli tento defekt zamaskovat. Trhlinu během glazování čelní vyhřívací stěny vyplnili glazovací břečkou, která se v ní během výpalu přeměnila ve skelnou hmotu.

## 2.7 Počítačová tomografie

Počítačová tomografie (CT) je přístrojová metoda, kterou lze efektivně aplikovat v rámci řešení specifických problémů v archeologii a konzervování–restaurování. Výhodou počítačové tomografie je možnost nedestruktivního studia archeologických, historických, případně i uměleckých předmětů. Výstupy získané touto metodou nám napomáhají v řešení otázky autentičnosti předmětů, dokumentují současný stav zkoumaných objektů a dále nás informují o použitých výrobních postupech artefaktů. Počítačová tomografie pracuje s matematickou rekonstrukcí dat, získaných z mnoha sumačních snímků jednotlivých příčných řezů objektem. Zavedení počítačové tomografie do medicínské praxe přineslo nové diagnostické možnosti a bývá svým významem přirovnáváno k objevu rentgenových paprsků německým fyzikem Wilhelmem Konrádem Röntgenem v roce 1895. Stejně jako RTG i CT se rozšířilo velice rychle a dnes plní velmi důležitou funkci při diagnostice v mnoha medicínských oborech. Samotná teorie rekonstrukce tomografického (z řeckého *tomos* – řezat) řezu z mnoha sumačních snímků byla vypracována Allanem Cormackem již v roce 1963. Vzhledem k náročnosti rekonstrukce na výpočetní sílu však uplynulo takřka deset let, než byl v praxi zkonstruován první použitelný tomograf – EMI Mark I sestavený Godfreyem Hounsfieldem v roce 1972. Na rozdíl od klasického RTG však není záření registrováno na film, ale je zachycováno pomocí systému detektorů připojených k počítači. Ten převádí analogový signál na digitální, který dále zpracovává, a nakonec jej opět převádí na analogový (výsledný obraz). Stejně jako RTG je i CT zobrazením denzit. Naměřená data (jednotlivé snímky) jsou následně složitými matematickými postupy rekonstruovány do výsledné matice. Ta bývá nejčastěji velikosti 512 × 512 bodů. Velikost závisí nejen na možnostech přístroje, ale také na požadovaném přínosu vyšetření. Spolu se zvětšováním matice prudce narůstá výpočetní náročnost a také čas nutný k získání dat a tím i radiační zátěž. Také je nutné si uvědomit, že každý pixel v matici nepředstavuje dvourozměrnou jednotku, ale má též svou hloubku danou tloušťkou řezu. Proto se používá označení voxel (volume matrix element). Zvyšování rozlišení matrix bez současného ztenčení řezané vrstvy může přinést jen omezený efekt a často je spíše zdrojem artefaktů (Hložek 2008, 202). CT je bezesporu diagnosticky velmi přínosným přístrojem, který se stále se zlepšujícími technologiemi může kromě oboru lékařské činnosti nabídnout své služby řadě jiných oborů. Je nepochybné, že s dalším zrychlováním a zkvalitňováním CT přístrojů spolu se zdokonalováním rekonstrukčního softwaru se dále bude rozšiřovat indikační šíře a možnosti využití těchto přístrojů v archeologii (Hložek–Krupa–Křístek 2008, 47–52).

Pomocí počítačové tomografie byly dokumentovány dobové restaurátorské zásahy u dvou kachlů z Velkého Meziříčí. Pomocí CT byly identifikovány původní keramické fragmenty, doplňky provedené sádrkou, a navíc byly dokumentovány výplně textílem, lepenkou, novinovým papírem, dřívky a jsou zaznamenány i otisky prstů a dlaní tehdejších restaurátorů. Způsob provedení restaurování a části identifikovatelného textu z použitých novin naznačují, že k restaurování kachlů patrně došlo ve dvacátých nebo třicátých letech minulého století.

## 2.8 Infračervená spektrometrie s Fourierovskou transformací (FTIR)

Metoda infračervené spektrometrie s Fourierovskou transformací je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, většinou vyjádřené

v procentech transmitance nebo jednotkách absorpance na vlnové délce dopadajícího záření. Velkou výhodou je, že FTIR spektroskopie je velice rychlá, přesná a v mnoha případech i nedestruktivní technika (Hložek 2008, 187).

Původní spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric, takže analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet, nebo smíchané se speciálním olejem (parafínový olej). V současné době je používána řada metod infračervené spektroskopie vhodných pro různé účely. V mineralogii se nejčastěji studuje práškový vzorek minerálu smíšený s čistým KBr nebo KCl slisovaný pod vysokým tlakem do tvaru tenkého terčíku, tzv. pelety. Hlavními součástmi infračerveného spektrometru jsou zdroj záření, monochromátor, detektor infračerveného záření a registrační zařízení. Zdroj produkuje polychromatické infračervené záření. To dopadá na monochromátor, který umožňuje plynulou změnu vlnové délky záření. Monochromatický paprsek je dále rozdělen na dvě části. Jedna část prochází vzorkem, druhá srovnávacím prostorem (peletou KBr či KCl bez vzorku). Při měření dopadá na detektor střídavě paprsek prošlý vzorkem a paprsek prošlý srovnávacím prostorem. Intenzita obou paprsků se zaznamenává a srovnává. Infračervená mikroskopie se používá v případech, kdy nás nezajímá průměrný či homogenizovaný vzorek, ale naopak prostorově rozlišené vlastnosti a efekty, možnost sledování ohraničených změn, zrn odlišných materiálů, vrstevnaté struktury vzorku, rozlišení materiálů v obtížně rozdělitelných směsích apod. Velké uplatnění našla FTIR mikroskopie při analýze historických materiálů, textilií, papíru, pigmentů, pojiv apod. (Klouda 2003, 84–89).

Metodu FTIR jsme využili k analýze souvislých nánosů sazí, které se nacházely uvnitř komor reliéfních kachlů z lokality Javorník (č. 10/14, A1502). Získaná spektra ukázala, že saze vznikly spálením široké škály dřevin, takže při vytápění nebyla preferována jedna konkrétní dřevina.

---

## 2. ANALYTICAL METHODS USED

Within the results presented in this monograph, the basic method used to analyse the ceramic pastes of stove and floor tiles and small ceramic sculptures was micropetrographic analysis. This method provides the most important information on the shard – representation of fragments and rocks, firing temperature, surface treatment etc. The second most frequent method is electron microscopy with an energy-dispersive analyser. This method was used with glazed ceramic artefacts to determine the chemical composition of glazes. The other methods mentioned below were applied when a specific technological phenomenon occurred.

Petroarchaeological research (micropetrographic analysis) of stove and floor tiles and small ceramic sculptures became one of the ways of how to verify and specify the macroscopic, empirical examination of ceramics and, above all, it was used to identify the origin of raw material, particularly some conspicuous admixtures, such as grit of rocks with coarse-grained quartz or mica. Petroarchaeology is defined as a branch of applied petrology or petrography. It is an interdisciplinary field of archaeology and petrology, which uses petrological methods to study archaeological material. Petroarchaeology studies not only ceramics and stone artefacts, but also other archaeological finds, such as building materials, glass, metal artefacts and slags. In the past, it was in many cases confirmed that macroscopic examination does not necessarily always reflect real petrographic differences. The demonstrability of results is not always unequivocal, so it is necessary to confront them with other analytical methods and experimental samples, which are made from the supposed extracted raw materials (Gregerová et al. 2010, 56). Technological processes are reflected in the structure of the shard. A more or less homogenous-looking ceramic artefact can contain raw material from various sources (different places of origin, different rock and mineral composition of temper or binder).

### 2.1 Present state of knowledge in petroarchaeological research on tile production

As a result of the increasing number of partial studies dealing with petroarchaeology of medieval pottery, a compendium was elaborated under the direction of M. Gregerová (Gregerová et al. 2010), mapping out the state of research in Moravia and Silesia until 2010. The stove-making production was treated rather marginally because the monograph was primarily focused on the study of common pottery. But it still provides a lot of information on the composition of ceramic bodies and raw materials on many medieval sites. Another recent compendium, focused on archaeometrical study of medieval pottery production, was elaborated by a team of authors from the Masaryk University in Brno and the University of West Bohemia in Plzeň (Čapek et al. 2018).

During the past five years, many natural scientific studies were conducted, which are specialised in the study of medieval stove-making production. Several partial studies arose before and during the solution of a grant project, whose output also is this publication. The authors first paid attention to the Brno tile production and to the spread of selected motifs beyond the borders of medieval Brno (Hložek–Loskotová 2014, 139–153; Loskotová–Hložek 2016, 449–460). Afterwards they continued with an analysis of a late medieval collection of green glazed openwork tiles from the cornice of the so-called Knight's Stove (angel shield-bearer) in the Brno Chapter at Petrov. Micropetrographic analyses proved that the stove tiles were made in Brno workshops (Hložek–Jordánková–Loskotová 2018, 491–509). The partial problem of textile imprints on the backside of the frontal heating panels of stove tiles from Brno was demonstrated on a use-wear analysis of thirteen late medieval and early modern fragments and torsos of stove tiles. Where practicable, the type of textile weave was determined and a micropetrographic analysis was conducted. The results showed that all tiles were made from local ceramic clay (Loskotová–Hložek 2017, 849–861). The problem of the spread of individual motifs was addressed in the petroarchaeological study of a collection of tile reliefs, which were dedicated to the New Testament scene of Adoration in a wider context. The analyses of ceramic bodies have revealed that identical reliefs were produced on different places which can be localised into the areas where these tiles were found. The analyses of reliefs indicate that the tiles were made with the help of identical matrices or moulds. This offers some more interpretation possibilities as regards the forms of their dissemination (Hložek–Tymonová 2018, 511–535). Similar issue of studying the technologies and provenance of tiles on medieval sites was also pursued by other teams of authors. Micropetrographic analyses were applied to the ceramic production from the site Ohrada near Lichnice Castle. The study is dealing besides kitchen pottery and tableware also with stove tiles and building ceramics, which are not quite common with sites of this type (Těsnohlídková–Slavíček–Všianský 2019, 383–419). The analyses of glazes on relief tiles from Prague Castle were con-

ducted by a team of authors from the University of Chemistry and Technology in Prague, who paid attention to their technology, degradation and restoration procedures. The examination with the help of multiple analytical methods, such as optical microscopy, X-ray analyses (XRF, pXRF, XRD), Raman spectroscopy (RS) and thermal analysis (DIL), has proved that many glaze defects already emerged during the firing process. These defects were subsequently deepened as a result of deposition in aggressive conditions (Kloužková et al. 2019, 116–125).

Technological knowledge of the production of relief tiles was recently significantly enhanced in a monograph by J. Žegklitz, whose conclusions are based on the results of analysis of an extensive collection of 30,000 items produced by the workshop of the Prague burgher and master potter Adam Špaček in Truhlářská Street in the New Town of Prague (Žegklitz 2019). The description of technologies in combination with the results of applied analytical methods was made by M. Ernée, who analysed the finds of Gothic tiles from the castle and chateau in Český Krumlov. The results were summed up in a monograph (Ernée 2008), which is based on an earlier-published partial study dealing with material analysis of tiles. The study arose in collaboration with the University of Chemistry and Technology in Prague. Here it is to remark that the first material analyses and technological tests targeted at the problems of production of medieval tiles were already conducted at the Department of Silicate Technology in the 1980s (Mikšík–Hanykýř–Hazlbauer 1986, 505–513). The accomplished analyses of tiles from Český Krumlov (micropetrographic analyses, XRD, XRF) showed that the tiles were made from raw materials originating from several places. A specific feature of local tile production is the addition of graphite to ceramic paste. The authors suppose that graphite was intended to replace coarse-grained quartz in temper. In other tile specimens, the presence of graphite in ceramic material rather resulted from contamination of the original paste. According to the alterations of minerals, the firing temperatures of tiles varied around 800–900 °C (Ernée–Hanykýř–Maryška 2004, 175–222). The above works followed after a whole series of older studies describing medieval tiles, including the technological production procedures (e. g. Smetánka 1968, 543–578, Hazlbauer 1986, 489–503).

Analytical methods were also used to study the stove-making production in Slovakia. The team of authors from the Masaryk University conducted archaeometric analysis of collections of early modern pottery from Northwest Slovakia (Žilina, Budatín and Lietava), which also encompassed stove tiles (Slaviček–Petřík–Španihel 2020, 405–428). Green glazed tiles from Banská Bystrica and five other sites in Slovakia and Hungary were studied by archaeometric analyses conducted by a team of researchers from Budapest. On the basis of mineralogical composition, they came to the conclusion that the tiles come from at least three workshops. The tiles with polychrome glazes opacified by tin oxides are regarded by them as a technologically more developed group (Györkös et al. 2018, 45–46). Hungarian researchers follow up the previous unique and extraordinary analyses in order to determine the provenance of tiles using the method of neutron activation analysis (NAA). The results of this method were presented in several works by I. Holl. He supposed that a small collection of tiles, more precisely the colourfully glazed late medieval stove tiles, were imported over a long distance from the area of Salzburg to the Hungarian Buda (Holl–Balla 1994; Holl 1995). The NAA method has proved that the composition of glazes and materials in one part of the tile production was different from the contemporaneous production from Buda (Holl 2001).

From the territory of Austria, the results of SEM-EDX analyses of floor tiles from the urban castle Gozzoburg in Krems were published in a Master's thesis. Almost all of the analysed floor tiles of the Gozzoburg and Altenburg types have a brown, brown-green or greenish glaze. In almost all cases, simple pure lead glazes were used. Only one specimen exhibited a low zinc content, which might have influenced the glaze colour (Bajc 2013, 40–44).

Polish researchers used the micropetrographic analysis, SEM-EDX and XRF to analyse the collections of medieval floor tiles acquired during archaeological excavations from the 19th century until present, which are stored in the museums of Krakow. The assemblages contain examples of advanced technological processes represented by encrustation of decorative patterns with kaolin clay, which is covered with a layer of transparent glaze. In a rare case, tin was identified in the glaze of a floor tile dated to the 14th century. It is a unique finding because this phenomenon was not typical in Poland until the 16th century (Głowa 2014, 91–104).

## 2.2 Micropetrographic analyses

Micropetrographic analyses enable to acquire as much as possible information from an artefact. The specific knowledge helps to identify the utility value of a ceramic product or to draw conclusions on raw materials, shaping method and decoration used. This all enables us to get an idea of technological skills of producers in certain time and region. Petroarchaeology of ceramics provides basic information on material composition, chemistry, firing temperatures and

alterations of ceramic artefacts during a long-term deposition in anthropogenic soil horizons. Analytical data are acquired with the help of methods which are commonly used in geology. Micropetrography (ceramic petrography) is an analytical method based on optical mineralogy and petrography. It uses the knowledge of structural and optical properties of minerals and rocks, which can be identified with the help of a common optical microscope. The name micropetrography was chosen with regard to very small size of rock clasts, which can be identified only with a petrographic microscope. Petrographic polarizing microscope is equipped with a polarizing device, which enables to study samples in transmitted or reflected light. The study is made with thin sections (coverslipped or polished) with a thickness of about 30 µm. Modern petrographic microscopes enable to carry out photographic documentation of studied phenomena in PPL (Plane Polarized Light) and XPL (or CPL = Cross Polarized Light; Gregerová 1996; Gregerová et al. 2002).

Thin sections prepared from ceramic artefacts can provide information on porosity, binding agent and temper in accordance with ceramic technology. In temper, we can identify not only fragments of minerals and rocks, but also fragments of older ceramics, bones, fossils etc. The results can be expressed either in the form of description or as a percentage – quantitative analysis. In temper and pores we follow up the size, shape and spatial orientation. In fragments of minerals and rocks we analyse the degree of alteration, colour changes, changes of optical properties, emergence of glass/melt etc. We can also characterise mutual relations between binder and temper, absolute size of temper fragments. We identify secondary mineralisation and changes which reflect influences of soil horizons and migrating fluids over millennia. By analysing the changes of physical and optical properties of selected minerals we are able to roughly determine the firing temperature. In almost each ceramic artefact we can identify the type of firing atmosphere (oxidation, reduction), or whether the ceramic shard was exposed to multiple firing. With the help of a petrographic polarizing microscope we can objectively classify ceramic microstructures and characterise the binding agent (Gregerová et al. 2010, 55). All material samples of stove tiles, floor tiles and small ceramic sculptures were analysed with the Olympus BX51 polarizing microscope. In this section we do not give examples of application because the results of micropetrographic analyses of ceramic pastes are described in detail in the next chapters.

Micropetrographic analyses fall within a wide spectrum of microscopic methods. One of their subgroups is 3D digital microscopy. KEYENCE 3D digital microscope was used to document fingerprints and other wear marks. Distinct wear marks were documented with stove tiles from Javorník Castle. The tiles exhibited fingerprints originating from strong pressure on the ceramic paste when pressed into the mould, and imprints of a textile separation layer preventing the clay mass from sticking to palms and fingers. Use-wear marks were also documented on the surface of ceramic floor tiles from Brno. They represent small mechanical damages of the glaze surface or the clay mass itself, caused by contact with medieval shoes with entrapped sand grains. The same type of microscope was used to analyse a selection of thirteen late medieval and early modern fragments and torsos of stove tiles with textile imprints on the backside of the frontal heating panel. The stove tiles came from seven sites in Brno. Where practicable, the type of textile weave was determined and a micropetrographic analysis was conducted. The results showed that all tiles were made from local ceramic clay acquired from an extensive extraction area on a terrace of the river Svitava. The use of textile is connected with material of medium grain size and is influenced by individual mastery of the shaping process of the frontal heating panel. From the analysis of specimens with textile imprints and analogous finds without these marks follows that textile was not widely used in the forming of Late Gothic and Renaissance reliefs. It is highly probable that all analysed tiles come from one and the same workshop (Hložek–Loskotová 2017, 849–861).

### 2.3 Scanning electron microscopy with an energy-dispersive analyser

Scanning electron microscopy (SEM) is an instrumental method that is especially designed for observation of enlarged surfaces of various objects. Secondary electrons (SEI method) or backscattered electrons (BEI or BSE method) can be used to display an object. The device is called electron microscope. This instrument can be considered to be somewhat analogous to a light microscope with incident light, but unlike it, the resulting image is generated by a secondary signal using backscattered or secondary electrons (Hložek 2008, 127). Due to this principle, SEM imaging is considered an indirect method. A great advantage of a SEM compared to a light microscopy is a deep depth of field, as a result of which a three-dimensional aspect can be found in two-dimensional SEM images. Another advantage of these microscopes is that the interaction of accelerated electrons with atoms in the sample produces, in addition to the above-mentioned signals, X-rays, Auger electrons and cathodoluminescence, which carry much more information about the sample. During the detection of these signals, it is possible to determine, for example, the elemental composition of a sample in a given area and, when compared to a suitable standard material, to determine the quantitative contents of individual elements.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) utilizes X-ray emissions that occur after the impact of an accelerated electron beam on a solid material and enables to identify the chemical composition of the material. This method is based on the detection of energy of the released X-ray radiation (energy-dispersive analysis).

Chemical composition of glazes was determined using the local electron microanalysis with the help of a Philips XL 30 electron microscope. Detailed analysis of elemental composition of metals is a common part of measurements with an electron microscope. Microanalyses of the samples' surfaces were performed using a PHILIPS-EDAX instrument. Standardless approach with a counting time of 100 s and an accelerating voltage of 20 kV was used.

Chemical analyses with an electron microscope were applied to glaze samples of stove tiles, floor tiles and small ceramic sculptures. Glaze can be examined and documented by studying the microstructures with a polarizing microscope and their chemical analysis can be made using the XRF method. Glazes are inorganic glasses which are fused in thin layers to the surface of ceramic products. They have both aesthetical and technical function. From the aesthetical perspective, they improve the appearance of products e.g. by smoothness, gloss and colouring. They also enable to apply various types of decoration and can conceal small defects on the surface. From the technical point of view, glaze provides for imperviousness of products against liquids and gases, increases the resistance of pottery against external influences inclusive of chemical agents, and it can increase the mechanical stiffness. The glaze melting temperature depends on the firing temperature or sintering temperature of ceramics and in tiles, it varies between 870 and 1050 °C. Ceramic products in most cases exhibit special treatment of their surface. Apart from various methods of mechanical treatment also some compact layers (slips) or glassy layers (glazes) are applied to the surface and are fixed by firing. Surface layers can be decorated. The composition of glazes is similar to the glass batch, both were often made from similar raw materials. They can be divided into main glass-forming components, e.g. quartz, feldspars, kaolin, limestone, and accessory components which are used at a lower extent. We can count among them the so-called opacifiers and colourants and various dyeing additives. Opacification of glazes was made with the help of insoluble opacifiers (SnO<sub>2</sub>, bone ash), i. e. through dispersion of very fine particles, which do not dissolve in melt during firing.

Using a polarizing microscope, in the most tiles we have documented widely-used technological procedures, where the glaze is applied directly to ceramic shard or to a slip. In several dozens of shards we noticed an interesting phenomenon. During the firing of glazed tiles sometimes a so-called interlayer emerged. It is a specific layer, which forms between the shard and glaze in the case that the shard was fired at a lower temperature than the firing with applied glazing suspension. In the common medieval tile production we can observe three dominant glaze colours: green, yellow and brown. It turned out that the glaze colouring is influenced by the colour of ceramic body under the glaze. Most of these glazes are semi-transparent, so that under the glazes we can observe the original shard. For example, the orange glazed surface of tiles (e.g. the finds from Helfštýn Castle) resulted from a colour interaction between the brick-red shard and yellow glaze. Stove builders and potters surely noticed this phenomenon and they began to apply whitish or light beige slips to the ceramic shard. With this procedure they at least partly ensured that the original colour of the glaze became apparent. Later, they began to use glazes which were opacified by additions of tin oxides or bone meal, thus preventing the ceramic surface from shining through. A specific group among the studied assemblages was represented by late medieval polychrome tiles from Velké Meziříčí and Olomouc, whose glazes showed a very surprising chemical composition. They were dyed with a combination of several dyeing elements, which gave rise to violet and pink coloured glazes. Blue glaze was already tinged with cobalt. Chemical composition of these glazes is very similar to the Anabaptist production.

## 2.4 X-ray fluorescence analysis (XRF)

X-ray fluorescence analysis (XRF) is a non-destructive analytical method based on excitation and detection of so-called characteristic radiation. The emission of characteristic radiation from the measured object is caused by the impact of X-rays or gamma radiation from a suitable radiation source. When the radiation hits the object, atoms are ionised and excited, and subsequent de-excitation produces X-rays, called characteristic radiation. Since the energy of characteristic radiation is dependent on the atomic number of the element, because it is equal to the energy difference of the electron levels in the atom of the element, the characteristic radiation spectrometry allows identification of the elements and quantification of their amount from X-ray spectra acquired with a spectrometric photon detector. The development of new ionising radiation sources and detectors has made it possible to design portable devices that allow measurements outside the laboratory. This multi-elementary analysis enables to identify the main components of the measured samples shortly after the measurement has begun. This makes it possible to draw some conclusions already during the analysis and to adapt the process of further measurements. All elements, except those with a low atomic number, such

as elements of organic compounds, can be identified with appropriately selected energy of primary radiation because they emit characteristic radiation with low energy that is significantly absorbed in the measured object, in the air and in the detector's input window. Elements with an atomic number higher than approximately 16 (sulphur) can be easily identified with conventional XRF instruments. The XRF is usually classified as a method of surface analysis because both the primary radiation from the source and the characteristic radiation are strongly absorbed in an object and the measured spectrum of the characteristic radiation describes only the composition of the object's surface. The thickness of the analysed surface layer depends on the X-ray energy and element concentrations. Except for the measurement of organic compounds, the thickness of the analysed surface layer is in the order of tens of micrometres. In the case of non-homogeneous distribution of elements, the closer the elements are to the surface, the more their presence is reflected in the measured spectra of characteristic radiation. This is due to the lower intensity of primary radiation in depth and the higher absorption of characteristic radiation when escaping the measured object. In addition to identification of all elements in a qualitative analysis, the measured spectra can also be used for quantitative analysis that provides information on element concentrations or surface layer thicknesses. The characteristic radiation spectra are almost unaffected by the chemical form of the elements present. It means that the performed analysis does not allow to determine chemical compounds in which the identified elements are present in an object. In some cases, it is possible to determine the chemical compounds using weight ratio of the elements. The measurement procedure depends on the characteristics of the particular instrument and the object under investigation. If accurate quantitative analysis is not required, it is not necessary to do any object or sample preparation prior to measurements. Only in case of significant contamination of the object's surface, it is desirable to remove these impurities to avoid disturbing effects on the measurement result. The measurement time is completely optional and usually is several tens of seconds. As the measurement time increases, the detection limits for element identification decrease and the probability of trace element identification is increasing. Thanks to all these advantages, the XRF is suitable for the measurement of a large number of archaeological finds directly in the field or in the museum depository, without the need to be transported for analysis to a specialized laboratory (Čechák–Hložek–Musílek–Trojek 2007, 54–57).

We used a portable handheld ED-XRF spectrometer NITON XL3tGOLDD+ to analyse ceramic artefacts. The measurement was performed non-destructively without any sample preparation. For this reason, it is necessary to take the percentage of elements with caution because the chemical composition of glazes is influenced by the ceramic surface of artefacts. We applied the XRF as an accessory method in those cases where glaze samples could not be taken, above all in complete tiles or small ceramic sculptures.

## 2.5 X-ray diffraction analysis (XRD)

X-ray diffraction analysis is used to identify the crystalline phases present in a material and thereby reveal chemical composition information. In this regard, the X-ray analysis is a universal method. The determination is based on the principle that there are no two different substances (phases, minerals) with identical diffraction record. Each crystalline phase (mineral) is characterized by a unique number of diffraction lines with typical position and intensity in the diffraction record. If a sample is composed of more phases, the diffraction record of the mixture will be a superposition of diffraction records of all included components. For the identification of phases we use diffraction records acquired with the powder method. The identification of minerals is made with the help of several most intensive lines in the powder diagram referred to as characteristic lines. To facilitate the search, we can currently use various computer programmes, which make automatic comparison between the record of a studied sample and diffraction record of various minerals in databases. Preparation of samples differs by the method used. Present-day devices are also able to analyse the surface of stone artefacts or pottery, but in most cases the powder analysis is used because of accuracy. The sample for powder analysis must be prepared with attention. The separated mineral is usually ground in an agate mortar. If the material is not properly ground (i. e. it is too coarse-grained), the diffraction lines are not continuous but disintegrate into individual spots. On the other hand, an extremely fine-ground material does not necessarily diffract X ray radiation (so-called sample amorphisation occurs). We must also consider possible change of modification of the studied substance, which may be caused by the agency of pressure or high temperature during grinding (manual grinding in a mortar can generate a temperature of up to 300 °C). High temperature can also cause the dehydration of crystal water in hydrates (and subsequently also the change of their structure). The powdered material is then fixed in a suitable way to the holder. The powder is either stuffed in a carrier (e. g. gelatine tube), or mixed with a dispersion adhesive and the mixture is dropped on a plastic film. The sample is irradiated with X-rays and the detector during the analysis moves

on a semi-circular arc with the help of an automated drive. This way it gradually records the X-ray diffraction at various angles. The measurements are processed and evaluated by the control computer (Dolníček 2005, 40–45).

The X-ray powder diffraction was applied in the case of a small ceramic sculpture from Olomouc (Hrnčířská Street). Vertical grooves indicating the garment draping were filled with white paste. A sample was taken from this white substance and the analysis has proved the use of floated chalk. The same method was used to analyse the pigments which were secondarily applied to tiles of the knight's stove from Jindřichův Hradec.

## 2.6 Radiography

Radiography (sciography, X-ray radiography) is mainly known as a medical diagnostic method using X-rays to view the hard and soft human tissues. It is also used in technical applications to view various materials. The method is based on a different absorption rate of the X ray beam projected towards objects from various materials. The X-rays that pass through the object are captured behind the object by a detector – either photographic film or a digital detector (the method herewith differs from radioscopy – scioscopy, where the image is only observed, but is not captured on a data recording medium). From the image we can then estimate the inner structure or hidden defects of various materials (Hložek 2008, 180).

Radiography was used to document a brown glazed tile bearing the motif of guilty lion from Olomouc (Barvířská Street, see p. 281). During an in-depth macroscopic study, a several-centimetre-long line filled with dark brown coloured glaze was observed in the zigzag above the medallion with a lion figure. X-ray imaging was conducted to confirm the presence of a fissure. The object was irradiated with an industrial X-ray machine manufactured by Balteau (Baltographe 200). The device worked at the setting of 90 kV, 1.5 mA and 45s exposure. Kodak films were used (Kodak INDUSTRIEX Film T200). The X ray image showed a fissure in the given place, which probably emerged during the drying of the tile. The production of stove tiles may have been so demanding that the stove builders decided to conceal the defect. During the glazing of the frontal heating panel of the tile, they filled the fissure with a glazing sludge which transformed into a glassy substance during the firing.

## 2.7 Computed tomography

Computed tomography (CT) is an instrumental method which can be effectively applied to solve specific problems in the field of archaeology and conservation/restoration. An advantage of computed tomography is the possibility to study archaeological and historical objects, or also works of art, with a non-destructive method. The outputs acquired with this method help us prove the authenticity of objects and document the present state of investigated objects and inform us about the production procedures used. Computed tomography uses computer-processed combinations of multiple X-ray measurements taken from different angles to produce tomographic (cross-sectional) images (virtual „slices“) of an object. The implementation of computed tomography in medical practice brought new diagnostic possibilities and its significance has been compared to the discovery of X-rays by the German physicist Wilhelm Conrad Röntgen in 1895. The CT, just as once X-rays, spread out very quickly and now it is a very important diagnostic tool in many medical branches. The theory behind computed tomographic (from the Greek word *tomos* – slice, section) reconstruction of an image from a large set of projections was already elaborated by Allan MacLeod Cormack in 1963. However, this complicated mathematic operation demanded high-developed computer technology. More than ten years have passed until the first commercial CT scanner – EMI Mark I – was built by Sir Godfrey Hounsfield in 1972. Unlike standard X-ray, the radiation in CT is not captured on a film but is detected with a system of detectors attached to a computer. The computer converts analogue signal to digital data, processes them and in the end converts them again to analogue signal (resulting image). The CT, just as X-ray, depicts densities. Subsequently, complicated mathematical procedures are used to reconstruct the measured data (individual images) into the resulting matrix, which mostly has the size of  $512 \times 512$  pixels. The size depends not only on technical possibilities of the device used, but also on the required benefit of the examination. Calculation and time demands and therewith also the radiation load grow rapidly along with the increasing size of the matrix. It is also necessary to keep in mind that the pixels in the matrix do not represent two-dimensional units, but every pixel has its depth given by the thickness of the cross-section. Therefore it is called voxel (volume matrix element). The increase in resolution of the matrix without simultaneous thinning of the sliced layer can bring only a limited effect and is often a source of artefacts (Hložek 2008, 202). The CT is definitely a very beneficial diagnostic

tool, whose constantly improving technological properties make it very useful not only in medicine but also in many other disciplines. It is beyond any doubt that the acceleration and improvement of CT machines together with further development of the reconstruction software will also extend the indication sphere and application possibilities of these devices in archaeology (Hložek–Krupa–Křístek 2008, 47–52).

Computed tomography was used to document historical restorations in two stove tiles from Velké Meziříčí. The CT helped to identify original ceramic fragments and plaster amendments. Moreover, infills from textile, paperboard, newsprint and wood pieces also were documented and imprints of fingers and palms of the then restorers were recorded. The restoration method and the identifiable text sections from the newspaper used indicate that the stove tiles were probably restored in the 1920s or 1930s.

## 2.8 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier-transform infrared spectroscopy is a method based on absorption of infrared light by the measured sample, which generates changes of vibrational and rotational energy states of molecules depending on the changes of dipole moments of molecules. The resulting infrared spectrum is a functional dependence of energy, mostly expressed in percent transmittance or in units of absorbance at the wavelength of incident radiation. A great advantage is that the FTIR spectroscopy is a very fast, accurate and in many cases also non-invasive technique (Hložek 2008, 187).

The original spectrometers, based on the principle of light dispersion (dispersion spectrometers), did not enable to analyse strongly absorbing matrices. The analysis of solid samples was mostly limited to powdered materials, which were measured in the form of a mixture with alkali metal halides moulded into thin pellets, or mixed with a special oil (paraffin oil). Many infrared spectroscopy methods are currently used for various purposes. In mineralogy, a mineral powder sample is mostly studied, mixed with pure KBr or KCl and pressed under high pressure into a thin disc, so-called pellet. The basic components of a dispersive IR spectrometer include a radiation source, monochromator, detector, and readout. The source produces polychromatic infrared radiation. The light falls on a monochromator, which provides for a continuous transformation of the wavelength. The monochromatic beam is then divided into two parts. One part passes through the sample, the other part passes through the reference area (a KBr or KCl pellet without sample). During measurement, the detector captures both beams alternately. The intensity of these two beams is being recorded and compared. Infrared spectroscopy is used when we are not interested in the average or homogenised sample, but in the spatially distinguished properties and effects, the possibility of examining delimited changes, grains of different materials, layered structures of the sample, distinction of materials in hardly separable mixtures etc. FTIR microscopy is widely used for the analysis of historical materials, textiles, papers, pigments, binding agents etc. (Klouda 2003, 84–89). We used the FTIR method to analyse the continuous soot deposits inside the chambers of relief stove tiles from the site of Javorník (No. 10/14, A1502). The acquired spectra showed that soot resulted from the combustion of a wide spectrum of wood species, so that none of them was preferred for heating.