

## PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

### ANALÝZA ARCHEOLOGICKÉ KERAMIKY METODAMI SKENOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE A RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

DANIEL JEZBERA<sup>a</sup>, JAN LOSKOT<sup>a</sup>, DOMINIK MIŠKÁŘ<sup>a</sup>, MIROSLAV PLESKA<sup>b</sup> a RICHARD THÉR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Hradec Králové, Rokitsanského 62, 500 03 Hradec Králové,

<sup>b</sup> Katedra archeologie, Filozofická fakulta, Univerzita Hradec Králové, Rokitsanského 62, 500 03 Hradec Králové  
daniel.jezbera@uhk.cz

Došlo 21.12.20, přijato 15.2.21

**Klíčová slova:** archeologická keramika, skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, Ramanova spektroskopie, barviva a pigmenty, engoba

### Úvod

Fragmenty archeologické keramiky patří k nejběžnějším archeologickým artefaktům. K jejich studiu lze využít dva principiálně odlišné, avšak vzájemně se doplňující přístupy. Tradiční výzkumná metoda spočívá v umělecko-historickém pohledu založeném na makroskopickém popisu vzhledu (tvaru, zdobnosti, barvy apod.) a funkce předmětu<sup>1</sup>. Tento přístup je principiálně nedestruktivní, avšak nedokáže poskytnout detailní analytickou informaci, jako je chemické složení vzorku nebo technika jeho výroby. Pro hledání odpovědi na tyto otázky se používá celá řada fyzikálně-chemických metod, z nichž jmenujme alespoň elektronovou mikroskopii (EM), Ramanovu spektroskopii (RS), rentgenovou difrakci (XRD), rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS) či infračervenou (IR) spektroskopii<sup>1–5</sup>.

Velmi často užívanou metodou v archeologických výzkumech je skenovací elektronová mikroskopie (SEM)<sup>6</sup>, která umožňuje zobrazit mikrostrukturu povrchu materiálu a jeho topografii při zvětšeních řádově větších, než jaké je dosažitelné optickými mikroskopy. Nejen při výzkumu archeologické keramiky bývá zobrazování vzorků metodou SEM obvykle doplněno prvkovou analýzou pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS, EDX).

EDS je nedestruktivní metoda spočívající v detekci charakteristického rentgenového záření emitovaného atomem povrchové oblasti vzorku po dopadu primárního elek-

tronového svazku. Na základě spektra detegovaného záření lze provést kvantitativní prvkovou analýzu zvolené oblasti povrchu vzorku<sup>7</sup>, tedy získat informaci o poměrném zastoupení atomů jednotlivých chemických prvků a jejich hmotnostních koncentracích. V archeologii je metoda EDS hojně využívána pro analýzy keramiky včetně pigmentů její výzdoby<sup>8,9</sup>.

Vhodnou doplňkovou metodou k SEM a EDS je Ramanova spektroskopie (RS)<sup>10</sup>. Tato metoda využívá laserový paprsek, který dopadá na povrch vzorku a převádí jeho molekuly do vyšších energetických rotačně-vibračních stavů („rozkmítává je“). Při návratu molekuly do nižšího energetického stavu dochází k Rayleighovu nebo Ramanovu rozptylu. Častější Rayleighův rozptyl nastává tehdy, když se molekula vrátí do svého výchozího stavu. Záření emitované touto molekulou má tedy stejnou vlnovou délku jako budící laserové záření a neobsahuje informaci o uspořádání energetických hladin v molekule.

Naopak v případě Ramanova rozptylu se molekula nevrací do svého výchozího stavu, ale do stavu s mírně odlišnou (obvykle vyšší) hodnotou energie. Emituje tak foton, jehož vlnová délka je odlišná od vlnové délky budícího laserového záření a vypovídá o rozložení energetických hladin v molekule. Fotony emitované molekulami ozářené oblasti vzorku tvoří tzv. Ramanovo záření, jehož spektrum je charakteristické pro danou chemickou látku. Spektrum Ramanova záření, běžně nazývané Ramanovo spektrum, tedy podává informaci o chemickém (molekulárním) složení ozářené oblasti vzorku, případně o stupni krystalinity a uspořádání atomů v krystalové mřížce.

Výhodami RS jsou především její nedestruktivnost, vysoké plošné rozlišení (řádově  $\mu\text{m}^2$ ) a rychlost měření (typicky minuty).

RS lze v archeologii využít ke studiu keramiky jako takové i k analýzám použitých pigmentů<sup>9</sup>. Kromě samotného složení může poskytnout důležité poznatky i o technologii výroby, např. jaká byla teplota výpalu nebo zda keramika byla vypálena i před nanesením dekorativního nátěru, nebo jen po něm<sup>3</sup>.

Protože složení keramiky i pigmentů závisí na použitých surovinách, pomocí RS lze – alespoň v některých případech – identifikovat lokalitu původu keramických výrobků<sup>1,2</sup>. Určení technologie výroby a složení keramiky, včetně identifikace pigmentů a barviv, může hrát významnou roli také při ověřování pravosti historických předmětů a uměleckých děl<sup>11,12</sup>.

Užití RS společně se SEM a EDS nabízí pro výzkum značnou přidanou hodnotu. Zatímco vyhodnocení změřených Ramanových spekter s pomocí komerčně dostupné spektrální databáze poskytuje množství návrhů možných chemických látek, znalost prvkového složení vede k potvrzení, nebo naopak vyloučení těchto návrhů. To vede ke zvýšení věrohodnosti závěrů analýz.

Tento příspěvek představuje náš výzkum malovaného keramického střepu z doby laténské. Malovaná keramika je fenoménem, který se váže převážně na prostředí oppid. K nejvýznamnějším příspěvkům k problematice laténské malované keramiky ve střední Evropě patří práce Ch. G. Cumberpatche<sup>13,14</sup>. Námí zkoumaný střep je součástí kolekce keramických střepů, která pochází z oppida Trísov (okr. Český Krumlov) v jižních Čechách. Je uložen ve sbírkách Národního muzea pod inventárním číslem NM-382-374018.

Cílem našeho výzkumu bylo ověřit možnosti SEM a EDS v kombinaci s RS při analýze jeho struktury a složení a nalézt postup měření vhodný pro tento druh vzorků. Největší pozornost byla věnována engobě červenohnědé barvy.

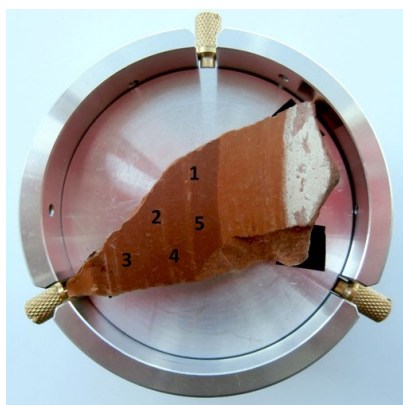
## Experimentální část

### Skenovací elektronová mikroskopie

Pro zobrazení povrchu engoby a analýzu jejího prvkového složení byl použit elektronový mikroskop FlexSEM 1000 firmy Hitachi, vybavený polovodičovým EDS detektorem (výrobce: Oxford Instruments, typ: SDD – Silicon Drift Detector, detekční plocha 30 mm<sup>2</sup>, energetické rozlišení 137 eV pro spektrální čáru Mn K $\alpha$ ).

Před vložením do SEM nebylo potřeba keramický střep nijak připravovat, pouze z něj byl ofukovacím balónkem odstraněn prach. Pro zafixování polohy byl střep ve svých rozích přilepen na hliníkový držák vzorků pomocí oboustranné vodivé uhlíkové pásky (obr. 1). Za účelem minimalizace nabíjení vzorku proudem dopadajících elektronů probíhalo měření v režimu sníženého vakua při tlaku 15 Pa. Tento přístup byl zvolen proto, že obvyklé řešení odvádění elektrického náboje ze vzorku jeho pokovením nebylo přípustné – vzorek by byl pokovením poškozen.

Na povrchu červenohnědé engoby bylo náhodně vybráno pět obdélníkových oblastí o rozměrech 1,27 × 0,95 mm. V těchto oblastech byla zobrazena struktura povrchu



Obr. 1. Umístění keramického střepu v držáku vzorků pro SEM. Čísla označují oblasti měření červenohnědé engoby. Barevná verze obrázku je dostupná na webu časopisu Chemické listy.

engoby v režimu zpětně odražených elektronů (BSE-back scattered electrons) při urychlovacím napětí 15 kV. BSE je režim vhodný pro zobrazování materiálového kontrastu. Jsou v něm detegovány zpětně odražené elektrony ze vzorku, jejichž emise roste s rostoucí atomovou hmotností. Světlá místa na snímku tudíž odpovídají oblastem s větším obsahem prvků o vyšší atomové hmotnosti.

V každé ze snímkaných oblastí bylo provedeno také celoplošné EDS měření pro zjištění prvkového složení engoby. Tato měření byla doplněna několika bodovými EDS analýzami za účelem prozkoumání složení v mikroskopickém měřítku.

### Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra engoby byla získána na Ramanově mikrospektrometru XploRA PLUS firmy Horiba s budícím laserem o vlnové délce 785 nm a objektivy se zvětšením 10× a 100×. Měření byla provedena ve stejných oblastech jako předchozí EDS analýzy. V každé z těchto oblastí byla náhodně zvolena tři místa, jejichž Ramanova spektra byla změřena ve 12 bodech uspořádaných v pravidelné mřížce o rozměrech cca 15 × 20  $\mu$ m.

Spektra byla snímána v rozsahu 100 až 2100 cm<sup>-1</sup>, měření každého z nich trvalo 45 s. Výkon laseru byl nastaven v rozmezí 0,4 až 10 mW na základě chování vzorku: pro získání kvalitních výsledků bylo nutné zvyšovat/snižovat výkon laseru, aby detekovaný signál nebyl příliš slabý a zároveň aby spektra nebyla přebuzená.

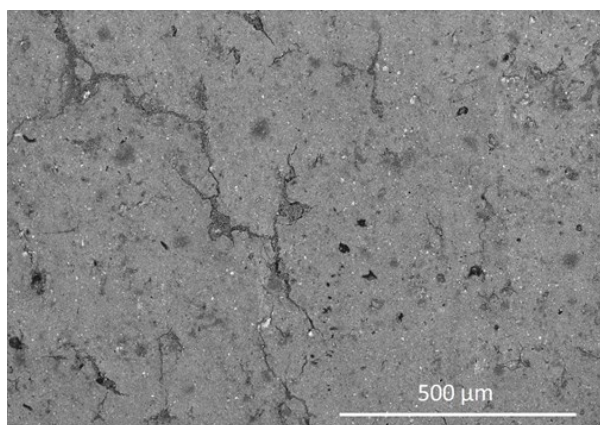
Ze získaných spekter bylo poté odstraněno rušivé pozadí korekcí jejich základní linie (tzv. baseline), aby spektrální píky byly zřetelnější. Takto upravená spektra byla porovnána se spektry z databáze KnowItAll, dodávané k použitému Ramanovu spektrometru, a databáze RRUFF (cit.<sup>15</sup>), obsahující především spektra minerálů. Protože výsledky naznačovaly především přítomnost hematitu v engobě, změřili jsme stejným spektrometrem také spektra vzorku hematitu a porovnali je se spektry engoby.

## Výsledky a diskuse

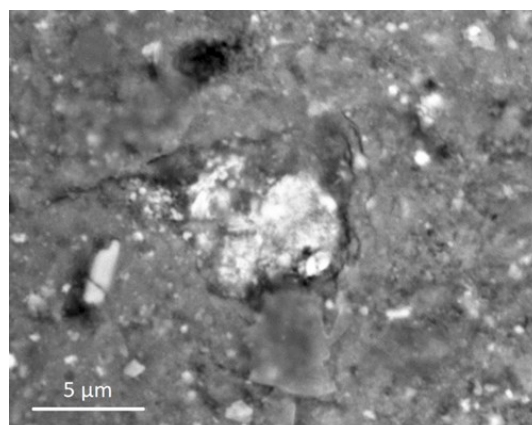
### Skenovací elektronová mikroskopie

Pořízené mikroskopické snímky ukázaly, že struktura povrchu engoby si je ve všech zkoumaných oblastech velmi podobná. To naznačuje, že materiál engoby je v makroskopickém měřítku homogenní. Snímek jedné z těchto oblastí je na obr. 2. Na tomto snímku lze vidět rovnoměrně rozmístěná bílá zrna, tj. místa s vyšším obsahem těžších prvků. Dále jsou zde výrazně patrné strukturální poruchy – praskliny (tmavě šedé útvary). Za povšimnutí stojí také ostře ohraničené černé oblasti, vyskytující se zejména v pravé dolní čtvrtině snímku. Detail mikrostruktury povrchu engoby ukazuje obr. 3.

Celoplošná měření EDS všech pěti oblastí potvrdila homogenitu materiálu engoby i z hlediska prvkového složení. Výsledky prvkové analýzy jsou uvedeny v tab. I. Díky relativně dlouhým dobám měření každé oblasti (10 min)



Obr. 2. Mikrofotografie jedné z analyzovaných oblastí na povrchu červenohnědé engoby. Snímek byl pořízen pomocí SEM se zvětšením 100×



Obr. 3. Detail povrchu červenohnědé engoby (zvětšení 4000×). Na snímku je patrné velké bílé zrno a množství menších zrn, v horní části je zachycena též černá oblast

Tabulka I

Výsledky prvkové analýzy EDS měření povrchu engoby (průměry hmotnostních koncentrací získaných z jednotlivých celoplošných EDS měření)

Prvek	Koncentrace [hm. %]	Směrodatná odchylka [hm. %]
O	44,8	0,4
Si	17,3	0,2
Al	10,8	0,1
Fe	8,3	0,1
C	7,1	0,7
K	5,9	0,1
Ca	2,5	0,1
Ti	1,4	0,1
Mg	0,7	0,1
Na	0,7	0,1
P	0,3	0,1
S	0,2	0,1

bylo dosaženo většinou malých směrodatných odchylek zjištěných koncentrací a byly nalezeny i stopové prvky, které by při běžné době měření (cca 60 s) nebyly detekovány.

Bodová měření EDS ukázala, že bílá zrna obsahují výrazně vyšší podíl železa než základní materiál engoby (pojivo): zatímco pojivo obsahuje přibližně 8 % železa, v bílých zrnech činí podíl železa cca 30–50 %. Černé oblasti jsou charakteristické zvýšeným obsahem uhlíku (okolo 50 %), mohlo by se jednat o organické nečistoty zuhelnatělé při výpalu engoby.

#### Ramanova spektroskopie

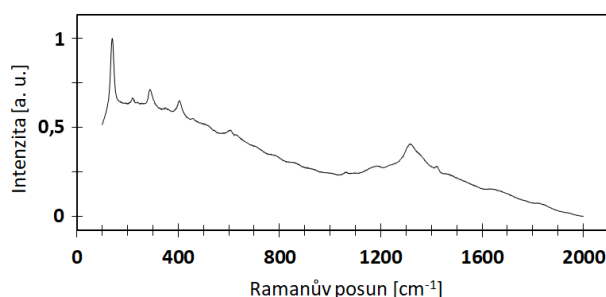
Všechna získaná Ramanova spektra engoby si byla vzájemně velmi podobná, což potvrdilo homogenitu látko-

vého složení engoby. Typický průběh spektra před korekcí jeho základní linie je uveden na obr. 4.

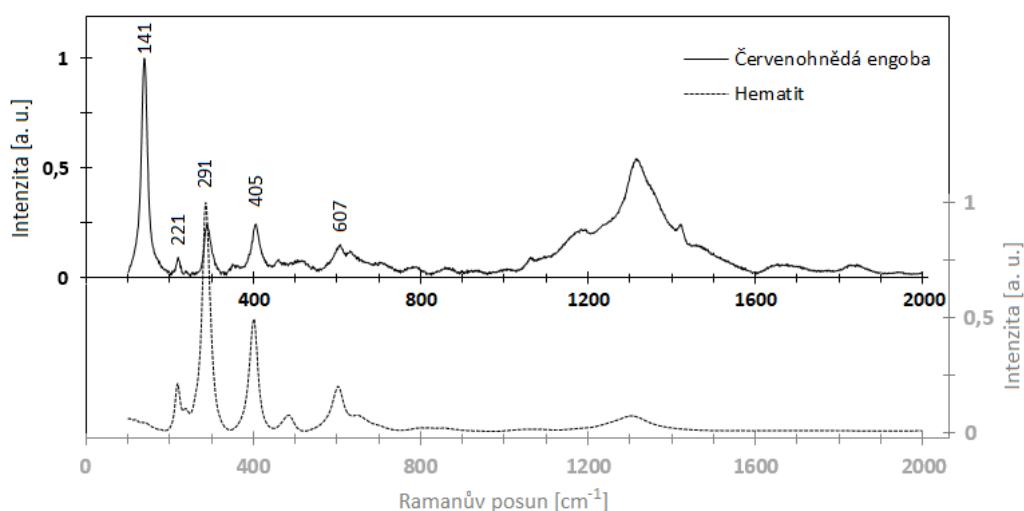
Závažnou komplikací při snímání Ramanových spekter může být výskyt fluorescence ve vzorku, která se projevuje výrazným zvýšením intenzity v širokém rozsahu spektra. V takovém spektru jsou částečně či úplně překryty píky charakteristické pro látky obsažené ve vzorku, čímž je snížena vypovídací hodnota spektra a v některých případech může být spektrum zcela znehodnoceno.

Fluorescence někdy nastává i při měření archeologické keramiky<sup>2,3,16</sup>. Vyskytovala se i při měření námi zkoumané červenohnědé engoby, avšak naštěstí vedla pouze ke zhoršení kvality spekter (obr. 4). Nejvýraznější píky ve spektrech byly stále viditelné a po korekci základní linie (obr. 5) dobře použitelné pro vyhodnocení.

Ve spektru na obr. 5 je vidět řada píků, které je možné rozdělit do tří oblastí. Zcela vlevo je výrazný pík při vlnové délce 141 cm<sup>-1</sup>. Tento pík lze přiřadit minerálu anatas, což je jedna z forem TiO<sub>2</sub>. Dle databáze RRUFF se nejvyšší pík pro anatas nachází mezi 141 až 147 cm<sup>-1</sup> (tj. shoda je velmi dobrá), další píky pro anatas jsou výrazně nižší. Přítomnost sloučeniny titanu byla potvrzena i předchozí prvkovou analýzou, viz tab. I. Nízká hodnota koncentrace



Obr. 4. Ramanovo spektrum červenohnědé engoby. Značný sklon základní linie je důsledkem fluorescence materiálu engoby



Obr. 5. Typický průběh Ramanova spektra červenohnědé engoby v porovnání s naměřeným spektrem vzorku hematitu. U obou spekter byla provedena korekce základní linie

titanu uvedená v tab. I není v rozporu se značnou výškou píku anatasu v Ramanově spektru, protože poměry výšek píků různých komponent vzorku obecně neodpovídají poměrům koncentrací těchto komponent.

Anatas se při vyšších vypalovacích teplotách mění v rutil, ve spektru však nebyly nalezeny píky této formy  $\text{TiO}_2$ . V literatuře obvykle bývá uváděno, že pokud se ve vzorku rutil nevyskytuje, pak engoba byla vypalována při teplotě nižší než  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (cit. <sup>3,17</sup>). Pro přesnější určení teploty výpalu je potřeba vzít v úvahu i přítomnost příměsí v materiálu. Na základě studie <sup>18</sup>, kde se měřila kinetika transformace anatas-rutil za přítomnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lze říci, že teplota výpalu byla pod  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ve spektrální oblasti  $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  se nalézá několik nižších píků v polohách 221, 291, 405 a  $607\text{ cm}^{-1}$ . Integrovaná databáze KnowItAll navrhla k těmto píkům několik variant, které měly vždy společnou základní složku hematit (forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Přítomnost železa potvrzuje i prvková analýza EDS. Pro ověření bylo provedeno oddělené měření Ramanova spektra minerálu hematit (stejný přístroj i parametry jako při měření engoby). Získané spektrum je znázorněno na obr. 5 přerušovanou čarou. Píky měřeného hematitu jsou při  $220, 288, 402$  a  $604\text{ cm}^{-1}$  a viditelně odpovídají píkům engoby. Drobné odlišnosti v hodnotách jejich polohy mohou být způsobeny nepřesností měření, ale také mohou svědčit o přítomnosti příměsí jak v měřeném hematitu, tak v engobě. Porovnáním s průběhy spekter získaných při různých teplotách přeměny goethitu na hematit v práci de Farii <sup>19</sup> lze odhadnout teplotu výpalu keramiky na  $500\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ .

V oblasti mezi  $1000$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  je výrazný pás s maximem na  $1317\text{ cm}^{-1}$ . Tento pás polohou odpovídá vzdálenému píku hematitu, který je však výrazně nižší a má odlišný tvar. Šířka a tvar pásu svědčí o přítomnosti několika amorfních složek v engobě, pravděpodobně se

jedná o nedokonale spálené zbytky organické hmoty <sup>17,20</sup>. To je v souladu s významným podílem uhlíku v engobě (tab. I). Tato spálená organická hmota je patrně lokalizována ve výše zmíněných černých oblastech na snímcích z elektronového mikroskopu, v nichž byly zjištěny vysoké koncentrace uhlíku.

Na základě výsledků analýzy EDS (tab. I) lze v materiálu engoby očekávat také přítomnost jílových minerálů (např. kaolinitu), živců, křemičitanů či zeolitů. Píky těchto složek byly pravděpodobně překryté výraznou fluorescencí materiálu.

Poznámka k měření Ramanových spekter:

Volba objektivu neměla téměř žádný vliv na tvar získaných spekter. Za výhodu objektivu se zvětšením  $100\times$  lze považovat možnost zaměřit se na drobnější detaily, protože laserový paprsek je jím soustředěn do menší plošky, než je tomu v případě objektivu se zvětšením  $10\times$ . Značnou nevýhodou objektivu  $100\times$  se však ukázala být jeho malá pracovní vzdálenost ( $< 1\text{ mm}$ ). Při polohování nerovných vzorků, jako je právě archeologická keramika, totiž hrozí jejich poškození v důsledku kontaktu s objektivem.

Jako vhodný kompromis pro měření archeologické keramiky proto můžeme doporučit objektiv se zvětšením  $50\times$ , který je pro vzorky tohoto typu využíván i v obdobných studiích <sup>1-4,16</sup>.

## Závěr

Předložená práce představila metodu použití kombinace SEM + EDS a RS pro nedestruktivní analýzy engob na archeologické keramice. Na snímcích pořízených elektronovým mikroskopem je možné pozorovat topografii engoby střepu a identifikovat oblasti s odlišným obsahem

prvků o různých atomových hmotnostech. Energiově disperzní spektroskopie umožňuje provést přesnou prvkovou analýzu zvolených oblastí. V této práci byla metodou EDS ověřena i makroskopická homogenita materiálu engoby. Protože měření v SEM bylo prováděno za sníženého vakuu, nebylo nutné vzorek pokovovat.

Užitím Ramanovy spektroskopie bylo určeno látkové složení červenohnědé engoby: byl zde nalezen především hematit, který zajišťuje barvu engoby, dále byl identifikován méně významný minerál anatas a objeveny nečistoty pravděpodobně organického původu. Přítomnost zmíněných složek ve vzorku byla ověřena srovnáním s výsledky prvkové analýzy. Na základě Ramanových spekter byl proveden také odhad teploty výpalu engoby.

#### LITERATURA

- Zuluaga M. C., Alonso-Olazabal A., Olivares M., Ortega L., Murelaga X., Bienes J. J., Sarmiento A., Etxebarria N.: *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1811 (2012).
- De Benedetto G. E., Nicol'i S., Pennetta A., Rizzo D., Sabbatini L., Mangone A.: *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1317 (2011).
- De Santis A., Mattei E., Montini I., Pelosi C.: *Archaeometry* **54**, 114 (2012).
- Zoppi A., Lofrumento C., Ricci M., Cantisani E., Fratini T., Castellucci E. M.: *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1663 (2012).
- Palamarczuk V., Tomasini E., Zalduendo M. M., López J. M. D., Fuertes M. C.: *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* **31**, 461 (2020).
- Hájková Z., Bauerová P., Fejfar A., Šlouf M.: *Chem. Listy* **112**, 128 (2018).
- Ul-Hamid A.: *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, Cham 2018.
- Caggiani M. C., Barone G., De Ferri L., Laviano R., Mangone A., Mazzoleni P.: *J. Raman Spectrosc.* **52**, 186 (2020).
- Siddall R.: *Minerals* **8**, 201 (2018).
- Smith E., Dent G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2. vyd. Wiley, Hoboken 2019.
- Křížová I., Stýblová M., Coufalová L., Hynek R., Kučková Š.: *Chem. Listy* **108**, 604 (2014).
- Kučková Š., Hamidi-Asl E., Matulková I., Hynek R., De Wael K., Sanyova J., Janssens K.: *Chem. Listy* **112**, 312 (2018).
- Cumberpatch C. G., Pawlikowski M.: *Archeologické rozhledy* **40**, 184 (1988).
- Cumberpatch C. G.: *Památky archaeologické* **84**, 60 (1993).
- <https://rruff.info/>, staženo 3. 11. 2020.
- Sánchez A., Tuñón J., Montejo M., Parras D.: *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1788 (2012).
- Rousaki A., Bellelli C., Calatayud M. C., Aldazabal V., Custo G., Moens L., Vandennebe P., Vázquez C.: *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1016 (2015).
- Gennari F. C., Pasquevich D. M.: *J. Mater. Sci.* **33**, 1571 (1998).
- De Faria D. L. A., Lopes F. N.: *Vib. Spectrosc.* **45**, 117 (2007).
- Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.: *Carbon* **43**, 1731 (2005).

**D. Jezbera<sup>a</sup>, J. Loskot<sup>a</sup>, D. Miškář<sup>a</sup>, M. Pleska<sup>b</sup>, and R. Thér<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Hradec Králové, <sup>b</sup>Department of Archaeology, Philosophical Faculty, University of Hradec Králové, Hradec Králové): **Analysis of Archaeological Ceramics by the Methods of Scanning Electron Microscopy and Raman Spectroscopy**

The combination of Raman spectroscopy (RS) and scanning electron microscopy (SEM) shows a good potential for non-destructive analysis of painted archaeological ceramics. SEM images reveal the topography and microstructure of both the ceramic clay and the engobes, and associated microanalyses based on energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) allow to determine elemental composition of selected surface areas. The elemental composition coupled with obtained Raman spectra can provide meaningful suggestions of chemical substances contained in the sample. This was verified by analyzing a ceramic shard from the La Tène oppidum Třísov in South Bohemia. It was found that its red-brown engobe consists predominantly of hematite and contains also anatase and burnt organic residues. The presence of hematite is consistent with the fact that hematite dyes are typical of painted ceramics from this period and region.

Keywords: archaeological ceramics, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, Raman spectroscopy, dyes and pigments, engobe