

„Materiálový rozbor přírodního kamene – sedimentárních a krystalických vápenců (,mramorů“) – exaktními laboratorními metodami jako nástroj ke stanovení zdrojové oblasti“

Autoři

Richard Příkryl (Universita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2)

Aneta Šťastná (Universita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2)

Petr Kozlovce (Universita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2)

Jiřina Příkrylová (Akademie výtvarných umění v Praze, U akademie 4, Praha 7)

Lenka Zamrazilová (Akademie výtvarných umění v Praze, U akademie 4, Praha 7)

Oponenti:

PhDr. Martin Ebel, Ph.D. (Národní technické muzeum, Kostelní 42, Praha 7)

PhDr. Vratislav Nejedlý, CSc. (Národní památkový ústav, Valdštejnské nám. 3, Praha 1)

Anotace

Předkládaná metodika byla vypracována v roce 2013 v rámci řešení projektu NAKI č. DF13P01OVV008 vedeného pod názvem “Přírodní kámen v sochařství a architektuře zemí koruny České – komplexní znalostní systém o zdrojích, vlastnostech, využití, trvanlivosti, historie využití, kompatibilitě a vzájemné zaměnitelnosti“ financovaného MK ČR. Podkladem pro vypracování této metodiky je více než 15-letá činnost Prof. Richarda Příkryla a 10-letá zkušenost Mgr. Anety Šťastné, Ph.D. na poli rozborů přírodního kamene památek v ČR, mezi nimiž sochařská výtvarná díla a architektonické či stavební prvky zhotovené ze sedimentárních a krystalických vápenců (mramorů *s.l.*) zaujímají přední místo. Metodika se zabývá hlavními postupy a analytickými rozborů, které lze využít k petrografickému a geochemickému popisu sedimentárních vápenců a mramorů, který poté slouží k určování jejich provenience. V metodice je diskutován rozsah použití jednotlivých metod pro popis sedimentárních vápenců mramorů a současné možnosti jejich petrografické klasifikace.

Klíčová slova

Sedimentární vápenec, krystalické vápence mramor, mineralogické složení, vnitřní horninová stavba, petrografický popis, optická a elektronová mikroskopie, katodová luminiscence, petrografická obrazová analýza, RTG difrakční rozbor, obsah karbonátů, nerozpustný zbytek, faciální analýza biotritické složky, analýza stabilních izotopů uhlíku a kyslíku, Ramanova spektrometrie, magnetická susceptibilita, klasifikace vápenců a mramorů

Sedimentary limestone, crystalline limestone, marble, mineralogical composition, rock fabric, petrographic description, optical and electron microscopy, cathodoluminescence, petrographic image analysis, X-ray diffraction, carbonate content, insoluble residue, facial analysis of bioclasts, isotope ratio mass spectroscopy, Raman spectroscopy, magnetic susceptibility, classification of limestones and marbles

I. Cíl metodiky

Úkolem navržené metodiky je výběr a popis použití pokročilých laboratorních metod zkoumání přírodního kamene - sedimentárních a krystalických vápenců (mramorů *s.l.*) - pro potřeby popisu a přesného zařazení, určení původu (tj. zdrojové oblasti, případně místa výlomu), hledání vhodného náhradního typu při nutnosti výměny a k poznání vhodných postupů při restaurování.

II. Popis metodiky

II.1. Zpracování vzorku před vlastním rozbořem

II.1.1. Požadavky na velikost a stav vzorku

Petrografický rozbor je destruktivní analýzou, která, s ohledem na používané metody a typ studované horniny, vyžaduje patřičné množství materiálu. Pokud je materiál dodán v menším než optimálním množství nebo v nesoudržném stavu, klesá vypovídací schopnost rozboru, případně ho úplně znemožňuje.

Základní nezbytnou součástí petrografického rozboru je vedle makroskopického popisu, který lze často učinit přímo na místě bez nutnosti odběru vzorku, studium mikroskopické pomoci tzv. horninových výbrusů, které naopak odběr vzorku vyžadují. Optimální forma vzorku pro přípravu petrografického výbrusu a pro další rozboru je horninový úlomek velikosti přibližně $2,5 \times 2 \times 2$ cm (tj. objem cca 10 cm^3 , viz též Tab. 1). Tuto velikost lze, s ohledem na velikost horninotvorných součástí sedimentárních a krystalických vápenců, považovat za dostačující.

Tab. 1. Množství vzorku potřebné k provedení věrohodného petrografického rozboru sedimentárního a krystalického vápence pro potřeby petrografického zařazení a určení původu (místa či oblasti výlomu).

	Požadavky na celistvost, resp. soudržnost vzorku	Rozměry vzorku	Množství vzorku
příprava 2 výbrusů pro optickou mikroskopii a Ramanovu spektrometrii	celistvý vzorek	$2 \times 2 \times 1$ cm	4 cm^3
příprava leštěného výbrusu pro katodovou luminiscenci a elektronovou mikroskopii	celistvý vzorek	$2 \times 1 \times 1$ cm	2 cm^3
vzorek pro RTG difrakční rozbor a stanovení celkového množství karbonátů	úlomky či drť	$2 \times 1 \times 1$ cm	2 cm^3
vzorek pro izotopickou analýzu uhlíku a kyslíku	úlomky či drť	$0,5 \times 0,25 \times 0,25$ cm	$0,03 \text{ cm}^3$
vzorek pro měření magnetické susceptibility	celistvý vzorek	$2 \times 1 \times 1$ cm	2 cm^3

Vzorek by měl být získán z části památky bez modelace (např. ložní plochy apod.). Osobou, provádějící odběr, musí být kvalifikovaný sochař/restaurátor s platnou licenci MK ČR. Vzorek by měl být odebírán kamenickým náčiním tak, aby zůstal zachován jeho přirozený stav (tj. stupeň soudržnosti, stupeň navětrání, přirozená vlhkost, míra zasolení).

Alternativou k výše uvedenému postupu je provedení jádrového vývrtu pomocí úzkoprofilové diamantové korunky (průměr vrtného jádra 1-2 cm). Získání vzorku jádrovým vrtáním však znamená ztrátu části znaků horniny z následujících důvodů:

(1) v případě vrtání na sucho (tedy bez výplachu) dochází vlivem tření k lokálnímu zahřátí horniny a vzniku druhotných porušení (mikrotrhlin, jejichž přítomnost při analýze pórového prostoru zkresluje informaci o původním stavu pórového prostoru);

(2) v případě vrtání s výplachem se mění aktuální vlhkost materiálu, dochází k vymytí přítomných vodorozpustných solí a k vydrolení méně odolných nebo uvolněných součástí horniny. Je zřejmé, že na vzorku horniny, získaném diamantovým vrtáním s výplachem pak nemá smysl stanovit vlhkost, obsah vodorozpustných solí a mohou být též zkresleny další petrografické charakteristiky.

II.1.2. Příprava materiálu pro zhotovení výbrusů

Pro potřeby mikroskopického rozboru je nutné připravit horninové výbrusy, tj. horninové preparáty plošného rozměru cca 1 × 2 cm, tloušťky 30 μm. Tyto preparáty se během přípravy lepí na tzv. podložní sklíčko, vrchní strana se podle typu dalšího rozboru opatřuje různými povrchovými úpravami, mezi něž patří:

- (1) lepení krycího sklíčka (pro potřeby pozorování v procházejícím viditelném a polarizovaném světle v optickém mikroskopu);
- (2) leštění (pro potřeby pozorování pomocí katodové luminiscence);
- (3) leštění a pokovení (pro potřeby elektronové mikroskopie s mikroanalýzou);
- (4) ponechání povrchu bez další povrchové úpravy (pro potřeby Ramanovy spektrometrie).

Přípravu petrografických výbrusů, popisovanou v základních učebnicích a příručkách (např. Dudek et al. 1962) provádějí specializovaná pracoviště výzkumných institucí či soukromé firmy.

II.1.3. Příprava materiálu pro určení nerozpustného zbytku pro RTG difrakční rozbor

Sedimentární vápence a mramory obsahují převládající množství karbonátů (nejčastěji kalcit a dolomit). Stanovení celkového obsahu karbonátů ve výbruse pomocí běžných petrografických postupů lze v kombinaci optického mikroskopu a katodové luminiscence (popř. elektronového mikroskopu) semi-kvantitativně (v obj. %).

Doplňkovou metodou pro zjištění obsahu karbonátů (v hm. %) a zároveň metodou pro získání výluhu pro RTG difrakčnímu rozbor je odstranění karbonátů v 1M HCl. Před vlastním odloužením se vybere reprezentativní horninový úlomek velikosti alespoň 2 × 1 × 1 cm (tedy 2 cm³, k množství materiálu blíže viz oddíl II.1.1.). Tento úlomek se rozdrtí a namele na analytickou jemnost. Získaný práškový vzorek se zváží (vzorek by měl vážit min. 6 g, aby po odloužení zbylo množství cca 0,5 g pro RTG difrakční rozbor). Vzorek se upraví loužením v 1M HCl po dobu minimálně 8 hodin, následným odstředěním a opakovaným promytím destilovanou vodou (kvůli odstranění vzniklých chloridů). Touto úpravou se z materiálu odstraní přítomný uhličitán (kalcit). Po vysušení se následným vážením tohoto dílčího vzorku se stanoví hmotnostní úbytek, který odpovídá celkovému obsahu (hm. %) kalcitu ve vzorku. Získaný práškový vzorek se poté podrobí RTG difrakčnímu rozboru pro stanovení nekarbonátových fází.

II.1.4. Příprava materiálu pro izotopickou analýzu uhlíku a kyslíku

Nezvětralý vzorek (úloemek či drť, k množství materiálu blíže viz oddíl II.1.1.) karbonátu z různých makroskopicky odlišitelných částí vápence nebo mramoru (masivní část a sekundární kalcitové žilky s různou orientací vůči odlučnosti horniny) se rozetře v achátové misce na analytickou jemnost (< 63 μm). Takto připravený vzorek interaguje se 100 % kyselinou fosforečnou ve vakuu podle standardního postupu (viz McCrea 1950). Vzniklý plyn CO_2 je analyzován v hmotnostním spektrometru pro plynnou fázi.

II.2. Makroskopický popis

Jednotlivé typy krystalických a sedimentárních vápenců z lokalit v České republice jsou ve formě leštěných destiček o velikosti 15 × 10 cm součástí litotéky budované na Akademii výtvarných umění ve spolupráci s Ústavem geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (Příkryl et al. 2002, 2004; Příkryl 2007). Tyto horninové destičky slouží pro makroskopické srovnání mezi lokalitami, porovnání s přírodním kamenem pocházejícím z historických památek, popř. pro hledání vhodné náhrady vápence nebo mramoru při restaurování památek (všechny tyto úkoly však vyžadují kromě makroskopického i mikroskopické studium).

Základní makroskopický popis obsahuje barvu základní hmoty přírodního kamene, včetně barvy a směru žilek (pokud jsou přítomné), popř. možného páskování (odstín a šířka pásků). Určení zrnitosti je na základě makropopisu velmi nepřesné (tj. obecné rozdělení na jemnozrnné – max. 2 mm, středně zrnité 2-5 mm, hrubozrnné 5-10 mm a velmi hrubozrnné > 10 mm). Přesnou velikost karbonátových zrn a následnou zrnitostní klasifikace horniny lze určit až na základě mikroskopického popisu pomocí petrografické obrazové analýzy (viz oddíl II.5.). Dalším důležitým znakem je popis makrostavby sedimentárního nebo krystalického vápence. U mramorů se nejčastěji vyskytuje všesměrná textura s nahodile uspořádanými minerály (převážně kalcitem a/nebo dolomit). Plošně paralelní textura je naproti tomu typická pro mramory s obsahem šupinkatých a destičkovitých minerálů (např. fylosilikátů a amfibolů) uspořádaných do rovin (s patrnou foliací, popřípadě lineací). U sedimentárních vápenců se tato stavba popisuje jako vrstevnatá. Makrostavba velmi jemnozrnných sedimentárních vápenců se jeví jako celistvá. Sedimentární vápence s viditelnými úlomky schránek rostlin a živočichů mají organodetritickou texturu. Součástí základního makroskopického popisu je i výčet, případně identifikace okem viditelných minerálních fází.

II.3. Mikroskopický rozbor pomocí optická mikroskopie ve viditelném světle

Optická mikroskopie je základní a jednou z nejstarších metod petrografického studia mramorů (Lepsius 1890). Pro potřeby určení původu sedimentárního a krystalického vápence je nutné přesné petrografické zařazení horniny, což vyžaduje kombinaci optické mikroskopie s dalšími petrografickými metodami jako katodová luminescence, obrazová analýza a elektronová mikroskopie (viz oddíl II.4., II.5., II.6.).

Vzorky výbrusů (viz oddíl II.1.2.) jsou pozorovány v polarizačním mikroskopu pomocí rovnoběžných a zkřížených nikolů, a objektivů o velikosti zvětšení nejčastěji 2,5×, 5× a 10× na základě zrnitosti vzorku. Základní kvalitativní a semi-kvantitativní popis obsahuje určení mikrostavby sedimentárního nebo krystalického vápence (uspořádání a tvar minerálů) a identifikaci minerálních fází, tj. hlavních (>10 obj. % vzorku), vedlejších (>1 obj. % vzorku) a akcesorických (<1 obj. % vzorku) minerálů (Dudek et al. 1962). U jednotlivých karbonátových (převážně kalcit a dolomit) i nekarbonátových zrn se zaznamenává barva, tvar (idiomorfní až xenomorfní), okraje (rovné, zakřivené, laločnaté či suturovitě viz Gorgoni et

al. 2002), obj. % zastoupení minerálu ve vzorku a alterační procesy. Fotodokumentace mikrostavby vzorků v procházejícím světle a ve zkřížených nikolech je pořízena pomocí digitálního fotoaparátu (přídavné zařízení k polarizačnímu mikroskopu).

II.4. Kvalitativní popis karbonátů s využitím katodové luminiscence

Díky výrazné červené nebo oranžové luminiscenci karbonátových minerálů patří katodová luminiscence k nejběžněji používaným metodám studia sedimentárních vápenců a mramorů (viz Machel 2000). Využívá se v kombinaci s ostatními petrografickými a geochemickými metodami (např. s optickou mikroskopií, petrografickou obrazovou analýzou, a s analýzou izotopů uhlíku a kyslíku) při zjišťování původu mramorů ze stavebních památek nebo sochařských výtvarných děl (např. Barbin et al. 1992; Herrmann a Barbin 1993; Barbin 1999; Schmid et al. 1999a,b; Lapuente et al. 2000, 2002; Mentzos et al. 2002).

Vzorky výbrusů (viz oddíl II.1.2.) jsou pozorovány v polarizačním mikroskopu spojeném s katodovou luminiscencí s tzv. chladnou katodou (podmínky měření: proud 300 μ A, urychlovací napětí 14-15 kV). Při studiu zdrojové lokality je popis vzorků zaměřen na mikrostavbu vápence (mikrotrhliny, žilky a zonálnost viditelné pouze s pomocí katodové luminiscence) a identifikaci minerálních fází na základě barevného odstínu luminiscence (odlišení kalcitu od dolomitu, identifikace akcesorických minerálů) (Pagel et al. 2000). Dále je sledována distribuce (homogenní nebo nehomogenní), intenzita (intenzivní nebo temná) a druh zonality (jednoduchá koncentrická, oscilační nebo sektorová) katodové luminiscence (Boggs a Krinsley 2006; Machel 2000). Fotodokumentace mikrostavby vzorků v katodové luminiscenci je pořízena pomocí digitálního fotoaparátu (přídavné zařízení k polarizačnímu mikroskopu). Výsledky doplňují a rozšiřují informace získané pomocí optické mikroskopie (viz oddíl II.3.).

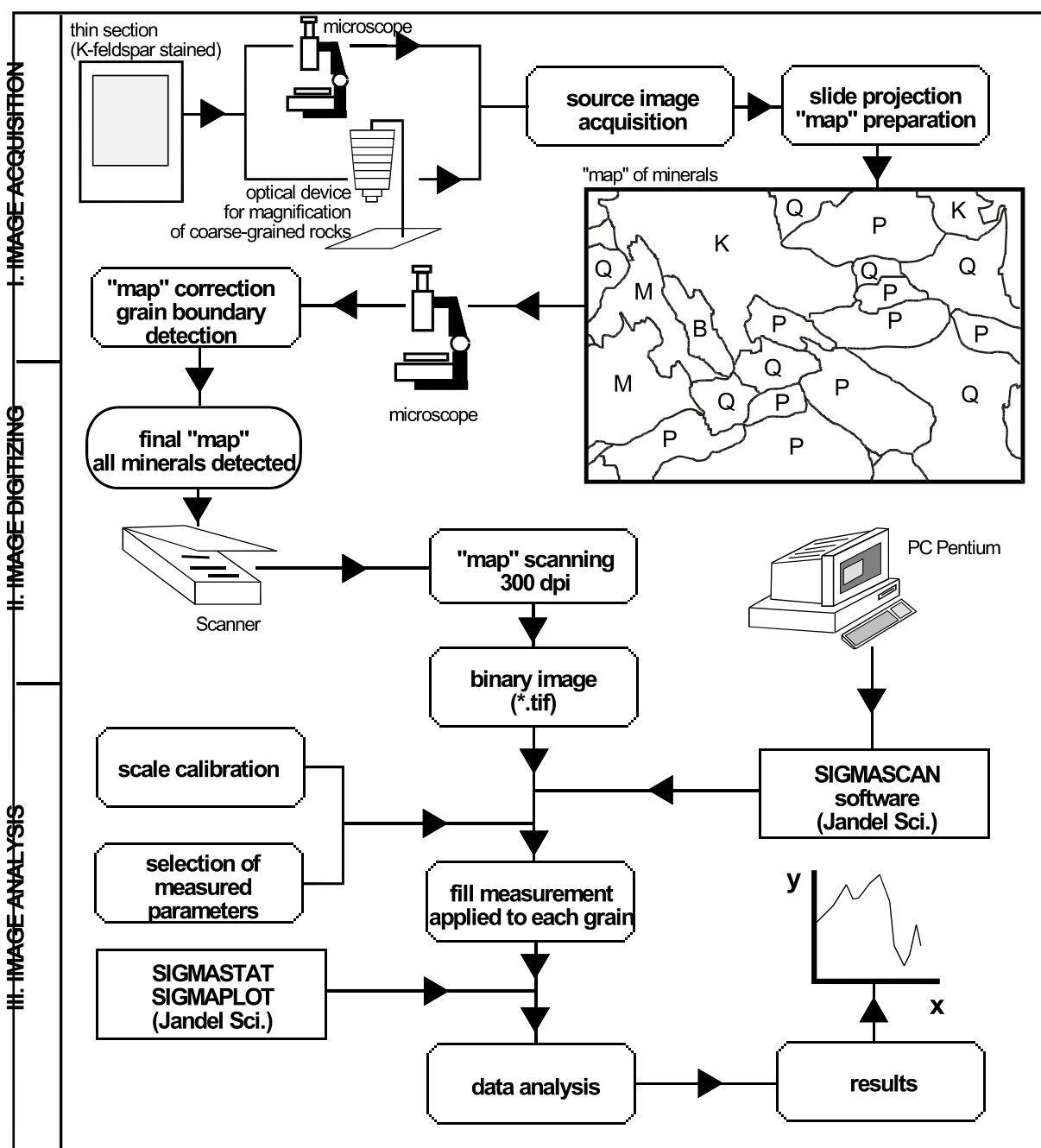
II.5. Obrazová analýza mikrostruktur (zrnitostní a tvarová analýza)

Petrografická obrazová analýza slouží k přesné kvantifikaci mikrostruktury sedimentárních nebo krystalických vápenců. Metoda je méně použitelná pro velmi jemnozrné až mikritické sedimentární vápence, u kterých je často obtížné identifikovat hranice zrn.

Digitální fotografie získané z výbrusů pomocí polarizačního mikroskopu (viz oddíl II.3.) jsou zpracovány pomocí petrografické obrazové analýzy (Obr. 1, např. s použitím počítačového programu SigmaScan®Pro, v. 5.0.0 od SPSS Inc.). Z každého výbrusu je zachyceno cca 10 fotografií v rovnoběžných a zároveň zkřížených nikolech (pro odlišení hranic zrn) s ohledem na homogenitu a zrnitost vzorku. Hranice jednotlivých karbonátových zrn lze zvýraznit přímo v programu SigmaScan, který vypočítá zvolené mikrostrukturní parametry s ohledem na zadané měřítko (možností je také zvýraznit hranice zrn v některém z grafických programů nebo manuálně, a poté použít rychlejší výplňovou analýzu v programu SigmaScan).

Pomocí petrografické obrazové analýzy je měřena zrnitost (průměrná a maximální velikost zrn pomocí Feretova průměru), tvarové (kompaktnost, tvarový faktor, poměr délek hlavní a vedlejší osy) a mikrostrukturní (úhel mezi hlavní nebo vedlejší osou a horizontálou, index homogenity velikosti zrn, poměr obvodu a plochy) parametry karbonátových zrn (Tab. 2). Na základě průměrné (AGS) a maximální (MGS) velikosti karbonátových zrn se vápence a mramory rozdělují na velmi jemnozrné (AGS: 0,15-0,33; MGS: 0,2-1mm), jemnozrné (AGS: 0,33-0,5 mm; MGS: 1-2 mm), střednězrné (AGS: 0,5-1,5 mm; MGS: 2-4,5 mm), hrubozrné (AGS: >1,5 mm; MGS: > 4,5 mm) (viz Cramer 2004). Podobné úhly mezi hlavní nebo vedlejší osou a horizontálou značí tvarovou přednostní orientaci karbonátových zrn.

Na základě indexu homogenity velikosti zrn (t) (Dreyer 1973) se rozděluje mikrostavba na homeoblastickou (zrna přibližně o stejné velikosti, $t \sim 0,1$) a heteroblastickou (zrna o rozdílné velikosti, $t \sim 0,01$) (Gorgoni et al. 2002; Šťastná et al. 2011). Z každého výbrusu je analyzováno min. 200 karbonátových zrn (pokud výbrus neobsahuje méně zrn) a výsledky jsou vyhodnoceny statistickou analýzou. Při určování proveniencie vzorku se hodnoty mikrostrukturních parametrů porovnávají s ostatními naměřenými daty např. z analýzy stabilních izotopů uhlíku a kyslíku, a s katodovou luminiscencí (Schmid et al. 1999a,b; Šťastná et al. 2011).



Obr. 1. Princip aplikace petrografické analýzy obrazu na kvantitativní mikroskopický výzkum výbrusů karbonátových hornin (Příkryl 2001).

Tab. 2. Přehled a popis mikrostrukturních parametrů studovaných obrazovou analýzou (Příkryl 2006).

Tvarový parametr	Jednotky	Definice a literatura
Ekvivalentní průměr	mm	průměr kruhu o stejné ploše jako měřené zrno; ekvivalentní průměr = $(4 \times \text{plocha} / \pi)^{1/2}$ (Petruk 1986)
Kompaktnost	-	udává tvar průřezu zrna; kompaktnost = $\text{obvod}^2 / \text{plocha}$ (Příkryl 2006)
Tvarový faktor	-	udává kruhovitost průřezu zrna; tvarový faktor = $4 \times \pi \times \text{plocha} / \text{obvod}^2$ (Howarth a Rowlands 1987)
Poměr délek hlavních os	-	udává oválnost průřezu zrna; poměr hlavní osy (délka mezi dvěma nejvzdálenějšími body zrna) a vedlejší osy (délka mezi dvěma nejvzdálenějšími body tvořící osu kolmou k hlavní ose) (Příkryl 2006)
Úhel mezi hlavní nebo vedlejší osou a horizontálou	radiány/ stupně	udává tvarovou přednostní orientaci zrn; úhel mezi hlavní (nebo vedlejší) osou a rovinou vrstevnatosti (Příkryl 2006) nebo horizontální linií (Šťastná a Příkryl 2010)
Index homogenity velikosti zrn	-	udává distribuci velikosti zrn; index homogenity velikosti zrn = $A_{\text{avg}} / [\sum (A_i - A_{\text{avg}})^2]^{1/2}$, kde A je plocha zrna (Dreyer 1973)
Poměr obvodu a plochy	mm ⁻¹	poměr obvodu (délky hranice) a plochy (plochy průřezu) zrna = $\text{obvod} / \text{plocha}$ (Schmid et al. 1999a)

II.6. Kvantitativní analýza složení pomocí elektronová mikroskopie s mikroanalýzou

Výhodou kvantitativní analýzy pomocí elektronové mikroskopie je kromě zjištění chemického složení i možnost většího zvětšení při pozorování vzorku oproti optické mikroskopii. Elektronová mikroskopie tak představuje vhodnou doplňkovou metodu při studiu provenience jemnozrnných sedimentárních vápenců a mramorů.

Vzorky výbrusů (viz oddíl II.1.2.) jsou pozorovány a měřeny v elektronovém mikroskopu (podmínky měření: proud svazku 3 nA, urychlovací napětí 15 kV). Pomocí bodové analýzy jsou identifikovány a kvantifikovány všechny přítomné minerální fáze. Výstupem jsou fotografie v odražených elektronech (BSE fotografie ve stupních šedi odlišující minerální fáze na základě jejich molekulové hmotnosti) a RTG spektrum získané pomocí energiově-disperzního detektoru udávající přesné chemické složení jednotlivých minerálních fází (analýzy v hm.% oxidů).

II.7. Fázová analýza pomocí RTG difrakčního rozboru (nerozpustný zbytek)

Fázová analýza pomocí RTG difrakčního rozboru vápenců a mramorů představuje doplňující metodu k optické mikroskopii pro identifikaci nekarbonátových minerálních fází ve výluhu a pro určení přibližné semi-quantitativní koncentrace (v hm. %) těchto minerálů v nerozpustných zbytcích.

Postup RTG difrakčního rozboru, navrhovaného pro analýzu vápenců a mramorů, vyžaduje přípravu dekarbonifikovaného práškového vzorku (viz oddíl II.1.3.) z důvodu potřeby odstranění karbonátů (vápence a mramory obsahují 50-100 % karbonátů), které ve výsledném difrakčním záznamu svou intenzitou a pozicí překrývají ostatní minerály. Nevýhodou je tak vyšší spotřeba materiálu.

Práškový vzorek z výluhu se měří na RTG difraktometru s následujícími podmínkami měření: zdroj CuK α , napětí 40 kV, proud 30 mA, úhlový obor 2Theta: 5-70°, krok 0,05°, doba načítání 150 s.

Získané difrakční záznamy se vyhodnocují příslušným počítačovým programem (např. X'Pert High Score) s užitím databáze difrakčních spekter (JCPDS 1999). Přibližná koncentrace

minerálů (s přesností 5-10 hm.%) se vypočítá pomocí bezstandardové metody semikvantitativní fázové analýzy (Smrčok 1994).

II.8. Faciální analýza biotritické složky (pouze pro sedimentární vápence)

Faciální analýza biotritické složky je metoda pro studium výlučně sedimentárních vápenců. Identifikace druhu fosilií přítomných ve vzorku často umožní stratigrafické zařazení vápence do geologického souvrství a tím napomůže určení jeho zdrojové lokality.

Vzorky výbrusů (viz oddíl II.1.2.) zhotovených ze sedimentárních vápenců jsou pozorovány v optické mikroskopii ve viditelném světle se zaměřením na fosilní materiál (bioklasty). Studium se zaměřuje na identifikaci, kvantifikaci (obj. %) a zrnitost jednotlivých průřezů schránkami organismů a na prostor mezi bioklasty, který je vyplněn mikritem (vápnitý kal), případně sparitem (kalcifikovaný tmel). Na základě poměru mezi zrní a matrix je vzorek přiřazen k mikrofacii podle rozvinuté Folkovy nebo Dunhamovy klasifikace vápenců (Folk 1959; Dunham 1962).

II.9. Izotopová geochemie uhlíku a kyslíku

Analýza stabilních izotopů uhlíku a kyslíku je jedna z nejzákladnějších metod pro určení provenience mramorů (např. Craig a Craig 1972; Herz a Wenner 1978; Herz 1988). Výhodou je spotřeba velmi malého množství vzorku (viz oddíl II.1.1.). Na druhou stranu, díky častému překryvu hodnot dochází k nejednoznačnému určení zdrojové lokality, a proto je nutné kombinovat tuto metodu s dalšími petrografickými metodami (van der Merwe et al. 1995; Lazzarini et al. 1999; Pensabene et al. 1999; Gorgoni et al. 2002; Tykot et al. 2002).

Měření izotopů uhlíku a kyslíku se provádí analýzou karbonátu v hmotnostním spektrometru pro plynnou fázi (příprava vzorku viz oddíl II.1.4.). Vyjádření izotopického složení uhlíku a kyslíku je vztaženo k izotopickému složení standardu pomocí odchylky δ (Craig a Craig 1972). Získaná izotopická data jsou interpretována pomocí diagramu zobrazující závislost $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$, hodnoty jsou vztaženy k příslušným izotopickým standardům (nejčastěji SMOW nebo PDB viz Hladíková 1988). Stanovením intervalu hodnot v grafu $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ pro jednotlivé vzorky lze v případě existující databáze a jednoznačnosti dat odlišit zdrojové lokality vápenců a mramorů. Vzhledem k odlišné genezi se výsledky získané ze sekundární žilky a masivního karbonátu stejného vzorku sedimentárního nebo krystalického vápence mohou vzájemně výrazně lišit (viz Šťastná a Příkryl 2009), z čehož vyplývá omezení při zkoumání menších artefaktů, kdy makroskopické znaky nejsou příliš výrazné.

II.10. Ramanova spektrometrie (pouze pro sedimentární a krystalické vápence s podílem organické hmoty nebo grafitu)

Analýza organické hmoty až grafitu pomocí Ramanovy spektrometrie je vhodnou doplňkovou metodou pro studium grafitických sedimentárních a krystalických vápenců. Vzorky výbrusů (viz oddíl II.1.2.) jsou analyzovány v Ramanově spektrometru (podmínky měření: Ar laser 514,5 nm, interval měřeného spektra 1100 až 2000 cm^{-1} , krok 2 cm^{-1} , doba načítání 10 s). Výstupem jsou Ramanova spektra tj. graf závislosti intenzity na vlnočetu (frekvenci, Ramanově posunu) organické hmoty nebo grafitu. Ve spektru uspořádaného grafitu se v oblasti prvního řádu (1200-1700 cm^{-1}) objevuje samostatný intenzivní pík na pozici 1582 cm^{-1} , naproti tomu neuspořádaná organická hmota je charakteristická dvěma širšími píky na pozici 1355 cm^{-1} a 1580-1610 cm^{-1} (Nemanich a Solin 1979). Spektrální charakteristiky jako

pozice, šířka a relativní intenzita píku se vyhodnocují v příslušném počítačovém programu (např. software WiRE od Renishaw). Porovnáním získaných spektrálních charakteristik mezi jednotlivými lokalitami lze pozorovat rozdíly ve struktuře organické hmoty/grafitu, které odrážejí intenzitu metamorfního postižení horniny, a tím pomoci určit provenienci (Jehlička et al. 2009; Šťastná et al. 2009, 2010). V případě použití přenosného Ramanova spektrometru jsou data získány na místě bez potřeby odběru vzorku (výhodné pro historické památky, nevýhodou je méně přesné měření).

II.11. Studium vybraných fyzikálních vlastností (zejména magnetické susceptibilita, pouze pro krystalické a sedimentární vápence s podílem nekarbonátové příměsi)

Měření magnetické susceptibilita celkové horniny je vhodnou doplňkovou metodou pro studium sedimentárních a krystalických vápenců s obsahem nekarbonátové složky. Většina sedimentárních vápenců a mramorů je diamagnetická s nízkou hodnotou hmotnostní magnetické susceptibilita (cca $0 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$) nebo hodnotou jen mírně zvýšenou (cca $10 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$) díky přítomnosti paramagnetickým minerálů (např. biotit a pyrit). Pokud však vzorek obsahuje ferimagnetické minerály (např. monoklinický pyrotin, magnetit) hodnota hmotnostní magnetické susceptibilita se výrazně zvyšuje (cca $500 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$) a představuje tak jednu z charakteristických vlastností pro zdrojovou lokalitu. V případě použití přenosného kapametru jsou hodnoty zdánlivé magnetické susceptibilita získány na místě bez potřeby odběru vzorku (výhodné pro historické památky).

Kusové vzorky hornin (viz oddíl II.1.1.) jsou měřeny pomocí střídavého můstku (kappamůstku). Výsledné hodnoty hmotnostní magnetické susceptibilita mramoru odráží rozdílný obsah minerálních fází obsahujících Fe, Ni, Co (koncentraci a druh minerálu v hornině).

III. Srovnání „novosti postupů“ oproti původním postupům a jejich zdůvodnění

III.1. Celkový přínos metodiky

Navržená metodika umožňuje sjednocení postupů, používaných při laboratorních průzkumech vápenců a mramorů, odebraných z památkových objektů, aplikuje kombinaci pokročilých laboratorních metod (mikroskopické studium s využitím optické mikroskopie, elektronové mikroskopie a katodové luminiscence, využití obrazové analýzy, fázová analýza nerozpustného zbytku pomocí RTG difrakčního rozboru, srovnání hodnot stabilních izotopů uhlíku a kyslíku, Ramanova spektrometrie a magnetická susceptibilita) a navrhuje klasifikaci sedimentárních vápenců a mramorů.

Určení zdrojové lokality sedimentárního nebo krystalického vápence je prakticky nemožné na základě pouze jedné analytické metody. Kombinace základní metody optické mikroskopie s katodovou luminiscencí, elektronovou mikroskopií, fázovou analýzou pomocí RTG difrakčního rozboru, a popřípadě faciální analýzou biotritické složky (v případě sedimentárních vápenců) umožní přesné petrografické zařazení horniny (informace o mineralogickém složení) (Tab. 3). Petrografická obrazová analýza přidává kvantifikaci v podobě tvarových a mikrostrukturních parametrů. Kromě základního běžně využívaného parametru - velikosti zrn - jsou navrženy i další tvarové parametry (viz oddíl II.5.), které rozšiřují možnosti popisu mikrostavby horniny. Určení stabilních izotopů uhlíku a kyslíku je jedním ze základních postupů při hledání zdrojové lokality mramoru. Tyto geochemické informace v kombinaci s mineralogicko-petrografickými vlastnostmi (viz výše) představují ověřenou metodiku pro materiálový průzkum památek (Tab. 4). Doplnkové metody jako Ramanova spektrometrie a měření magnetické susceptibility jsou vhodné pouze pro určité typy sedimentárních a krystalických vápenců s obsahem organické hmoty nebo grafitu (v případě Ramanovy spektrometrie), a s obsahem nekarbonátových minerálů (v případě magnetické susceptibility).

Tab. 3. Přehled metod a jejich použití při petrografické klasifikaci vzorku. 1 = makrostavba, 2 = mikrostavba minerálního skeletu, 3 = mineralogické složení (určení přítomnosti), 4 = karbonáty (identifikace a základní rozlišení), 5 = vedlejší a akcesorické minerály (identifikace), 6 = bioklasty, 7 = petrografické zařazení, +++ = základní postup, bez něž nelze dané stanovení provést, ++ = vhodná doplňující metoda k základnímu stanovení (případně metoda komplementární k dalším), + = okrajově využitelná metoda pro daný účel, avšak s některými omezeními.

	1	2	3	4	5	6	7
Makroskopický popis	+++						
Optická mikroskopie		+++	++	+	++	+++	+++
Optická mikroskopie s katodovou luminiscencí		++	++	+++	++	++	++
Obrazová analýza		+++					++
Elektronová mikroskopie		+	++	++	+++	+	++
RTG difrakce nerozpustného zbytku			++		++		++
Faciální analýza						+++	

biodetritické složky	
Izotopová analýza uhlíku a kyslíku	+
Ramanova spektrometrie	+
Magnetická susceptibilita	+

Tab. 4. Navržený formulář pro klasifikaci sedimentárních a krystalických vápenců. * - data využitelná pouze pro některé sedimentární nebo krystalické vápence.

Vzorek č.	Lokalita/ lom/ místo odběru	Makroskopický popis	Mikroskopický popis	Stabilní izotopy uhlíku a kyslíku $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB)	*Ramanova spektrometrie	*Magnetická susceptibilita ($10^{-9}\text{m}^3/\text{kg}$)
-	-	Oddíl II.2.	Oddíl II.3. - II.8.	Oddíl II.9.	Oddíl II.10.	Oddíl II.11.

IV. Uplatnění certifikované metodiky – pro koho je určena a jak bude uplatňována

Předkládaná metodika je určena pro oblast památkové péče, která využívá výsledků materiálových rozborů objektů kulturního dědictví – sochařských výtvarných děl, architektonických prvků a staveb, zhotovených ze sedimentárního nebo krystalického vápence. Výsledky, dosažené pomocí postupů, navržených v této metodice by měly přispět: (1) ke zpřesnění znalostí o materiálu; (2) ke sjednocení postupů, používaných při klasifikaci vápenců a mramorů; (3) k nalezení zdrojové lokality či alespoň oblasti, z níž byl přírodní kámen (vápeneč a mramor) odebírán; (4) k hledání vhodného náhradního typu vápence nebo mramoru při nutnosti výměny; (5) k poznání vhodných postupů při restaurování sedimentárního nebo krystalického vápence. Oblast využití této metodiky je tedy při předrestaurátorských materiálových průzkumech památek, na nichž byl použit příslušný typ přírodního kamene, tedy vápeneč nebo mramor.

Metodika je určena širšímu okruhu specialistů, kteří se podílejí na předrestaurátorských materiálových průzkumech památek. Jedná se nejen o specialisty – geology, kteří provádějí samotný rozbor přírodního kamene z památek, ale též specialisty, kteří rozbor zadávají a kteří výsledky průzkumu potřebují pro volbu vhodné strategie restaurování – tedy restaurátory a technology. Těmto specializacím by metodika měla posloužit při formulování požadavků na typ rozboru a při interpretaci jeho výsledků.

V. Související literatura

- Barbin V., 1999. An unidentified but probably identical origin of several white marble artefacts from the Walters art gallery (Baltimore, USA): Evidence from petrographic, cathodoluminescence and stable isotope studies. In: Schvoerer M. (ed.) *ASMOSIA IV. Archéomatériaux: Marbres et autres roches*. CRPAA-Presses Universitaires de Bordeaux, Bordeaux, str. 39–43.
- Barbin V., Ramseyer K., Decrouez D., Burns S.J., Chamay J., Maier J.L., 1992. Cathodoluminescence of white marbles: an overview. *Archaeometry* 34(2): 175–183.
- Boggs S., Krinsley D., 2006. *Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks*. Cambridge University Press, Cambridge, 165 str.
- Dudek A., Fediuk F., Palivcová M., 1962. *Petrografické tabulky. Příručka petrografické mikroskopie s atlasem struktur a textur*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 303 str.
- Craig H., Craig V., 1972. Greek marbles: determination of provenance by isotopic analysis. *Science* 176: 401–403.
- Cramer T., 2004. *Multivariate Herkunfts analyse von Marmor auf petrographischer und geochemischer Basis-Das Beispiel kleinasiatischer archaischer, hellenistischer und römischer Marmorobjekte der Berliner Antikensammlung und ihre Zuordnung zu mediterranen und anatolischen Marmorlagerstätten*. Disertační práce, FG Lagerstättenforschung, Berlin, 340 str.
- Dunham R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham W.E. (ed.) *Classification of carbonate rocks. A symposium. Amer. Ass. Petrol. Geol. Mem.* 1: 108–171.
- Folk R.L., 1959. Practical classification of limestones. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* 43: 1–38.
- Gorgoni C., Lazzarini L., Pallante P., Turi B., 2002. An updated and detailed mineropetrographic and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in antiquity. In: Herrmann J., Herz N., Newman R. (eds.) *ASMOSIA V. Interdisciplinary studies on ancient stone*. Archetype Publications, London, str. 115–131.
- Herrmann J.J., Barbin V., 1993. The exportation of marble from the Aliki quarries on Thasos: cathodoluminescence of samples from Turkey and Italy. *American Journal of Archaeology* 97(1): 91–103.
- Herz N., 1988. The oxygen and carbon isotopic data base for classical marble, in: Herz N., Waelkens M. (eds.), *ASMOSIA I. Classical marble: Geochemistry, Technology, Trade*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, str. 305–314.
- Herz N., Wenner D.B., 1978. Assembly of Greek marble inscriptions by isotopic methods. *Science* 199 (4333) 1070–2.
- Hladíková J., 1988. *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*. Univerzita J. E. Purkyně, PřF, Brno, 91 str.
- Howarth D.F., Rowlands J.C., 1987. Quantitative assessment of rock texture and correlation with drillability and strength properties. *Rock Mech. Rock Eng.* 20: 57–85.
- JCPDS, 1999. *Powder Diffraction File, PDF-2*. International Centre for Diffraction Data, Newtown, Pennsylvania, USA.
- Jehlička J., Šťastná A., Příkryl R., 2009. Raman spectral characterization of dispersed carbonaceous matter in decorative crystalline limestones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73(3): 404–409.
- Lapiente P., Blanc P., 2002. Marbles from Hispania: scientific approach based on cathodoluminescence. In: Herrmann J., Herz N., Newman R. (eds.) *ASMOSIA V. Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*. Archetype Publications, London, str. 143–151.

- Lapueute M.P., Turi B., Blanc P., 2000. Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization. *Applied Geochemistry* 15: 1469–1493.
- Lazzarini L., Pensabene P., Turi B., 1999. Isotopic and petrographic characterization of *marmor lesbium*, Island of Lesbos, Greece, in: M. Schvoerer (Ed.), *ASMOSIA IV. Archéomatériaux: Marbres et autres roches*, CRPAA-Presses Universitaires de Bordeaux, Bordeaux, str. 125–129.
- Lepsius G.R., 1890. Griechische Marmorstudien. Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Philosophisch-historische Klasse, str. 1–135.
- Machel H.G., 2000. Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis. In: Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D. (eds.) *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, str. 271–301.
- McCrea J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18: 849–857.
- Mentzos A., Barbin V., Herrmann J.J., 2002. Cathodoluminescence and isotopic analysis of Roman and Early Byzantine architectural decoration in the Rotunda Museum, Thessaloniki. In: Herrmann J., Herz N., Newman R. (eds.) *ASMOSIA V. Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*. Archetype Publications, London, str. 316–327.
- Nemanich R.J., Solin S.A., 1979. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B* 20(2): 392–401.
- Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D., 2000. *Cathodoluminescence in geosciences*. Springer, Berlin, 514 str.
- Pensabene P., Semeraro T., Lazzarini L., Turi B., Soligo M., 1999. The provenance of the marbles from the depository of the temple of the *Fabri Navales* at Ostia. In: Schvoerer M. (ed.), *ASMOSIA IV. Archéomatériaux: Marbres et autres roches*, CRPAA-Presses Universitaires de Bordeaux, Bordeaux, str. 147–156.
- Petruk W., 1986. Image analysis: an overview of developments, CANMET Report 86-4E, str. 1–5.
- Přikryl R., 2001. Some microstructural aspects of strength variation in rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanical Abstracts* 38(5): 671–682.
- Přikryl R., Svobodová J., Siegl P., 2002. Provenancing of dimension stones and ‘Atlas of monumental stones of the Czech Republic’. In: Přikryl R., Pertold Z. (eds.), *Czech Geology at the Beginning of Third Millenium*, Charles University, Prague, str. 105–110.
- Přikryl R., Svobodová J., Siegl P., 2004. Historical dimension stone resources the Czech Republic, *Roc Maquina* 53: 28–31.
- Přikryl R., 2006. Assessment of rock geomechanical quality by quantitative rock fabric coefficients: Limitation and possible source of misinterpretations. *Eng. Geol.* 87: 149–162.
- Přikryl R., 2007. Understanding the earth scientist’s role in the pre-restoration research of monuments: an overview. In: Přikryl R., Smith B.J. (eds.) *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society London, Special Publications, 271, str. 9–21
- Schmid J., Ramseyer K., Decrouez D., 1999a. A new element for the provenance determination of white marbles: quantitative fabric analysis. In: Schvoerer M. (ed.) *ASMOSIA IV. Archéomatériaux: Marbres et autres roches*. CRPAA-Presses Universitaires de Bordeaux, Bordeaux, str. 171–175.
- Schmid J., Ambühl M., Decrouez D., Müller S., Ramseyer K., 1999b. A quantitative fabric analysis approach to the discrimination of white marbles. *Archaeometry* 41(2): 239–252.
- Smrčok Ľ., 1994. Difrakcia na polykryštalických látkách. Vydavateľstvo R & D Print, Bratislava, str. 254.
- SPSS Inc. 2013 SigmaScan®Pro 5.0.0. <http://www.sigmaplot.com/index.php>.

Šťastná A., Přikryl R., Jehlička J., 2009. Methodology of analytical study for provenance determination of calcitic, calcite-dolomitic and impure marbles from historical quarries in the Czech Republic. *Journal of Cultural Heritage* 10(1): 83–92.

Šťastná A., Přikryl R., 2010. Determination of source areas of natural stones: a methodology approach applied to impure crystalline limestones. In: Boştenaru D., Přikryl R., Török Á. (eds.) *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*. Springer, Dordrecht New York, str. 157–175.

Šťastná A., Jehlička J., Přikryl R., 2010. Raman spectra of reduced carbonaceous matter as a tool for provenancing marbles. In: Přikryl R., Török Á. (eds.) *Natural stone resources for historical monuments*. Geological Society, London, Special Publications, 333, str. 175–183.

Šťastná A., Přikryl R., Černíková A., 2011. Comparison of quantitative petrographic, stable isotope and cathodoluminescence data for fingerprinting Czech marbles. *Environmental Earth Sciences* 63(7-8): 1651–1663.

Tykot R.H., Herrmann J.J., van der Merwe N.J., Newman R., Allegretto K.O., 2002. Thasian marble sculptures in European and American collections: isotopic and other analyses, in: Herrmann J., Herz N., Newman R. (eds.) *ASMOSIA V. Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*, Archetype Publications, London, str. 188–195.

van der Merwe N.J., Herrmann J.J., Tykot R.H., Newman R., Herz N., 1995. Stable carbon and oxygen source tracing of marble sculptures in the Museum of Fine Arts, Boston and the Sackler Museum, Harvard. In: Maniatis Y., Herz N., Basiakos Y. (eds.) *ASMOSIA III. The Study of Marble and Other Stones Used in Antiquity*, Archetype Publications, London, str. 187–197.

VI. Seznam publikací – výstupů z práce

Příkryl R., 2001. Some microstructural aspects of strength variation in rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanical Abstracts* 38(5): 671–682.

Příkryl R., 2007. Understanding the earth scientist's role in the pre-restoration research of monuments: an overview. In: Příkryl R., Smith B.J. (eds.) *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society London, Special Publications, 271, str. 9–21.

Šťastná A., Příkryl R., 2009. Decorative marbles from the Krkonoše-Jizera Terrane (Bohemian Massif, Czech Republic): provenance criteria. *International Journal of Earth Sciences* 98(2): 357–366.

Šťastná A., Příkryl R., Jehlička J., 2009. Methodology of analytical study for provenance determination of calcitic, calcite-dolomitic and impure marbles from historical quarries in the Czech Republic. *Journal of Cultural Heritage* 10(1): 83–92.

Jehlička J., Šťastná A., Příkryl R., 2009. Raman spectral characterization of dispersed carbonaceous matter in decorative crystalline limestones. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73(3): 404–409.

Török Á., Příkryl R., 2010. Current methods and future trends in testing, durability analyses and provenance studies of natural stones used in historical monuments. *Engineering Geology* 115(3-4): 139–142.

Šťastná A., Příkryl R., 2010. Determination of source areas of natural stones: a methodology approach applied to impure crystalline limestones. In: Bostenaru M., Příkryl R., Török Á. (eds.) *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*. Springer, Dordrecht, str. 157–175.

Příkryl R., Török Á., 2010. Natural stones for monuments: their availability for restoration and evaluation. In: Příkryl R., Török Á. (eds.) *Natural stone resources for historical monuments*. Geological Society, London, Special Publications, 333, str. 1–9.

Šťastná A., Jehlička J., Příkryl R., 2010. Raman spectra of reduced carbonaceous matter as a tool for provenancing marbles. In: Příkryl R., Török Á. (eds.) *Natural stone resources for historical monuments*. Geological Society, London, Special Publications, 333, str. 175–183.

Šťastná A., Příkryl R., Černíková A., 2011. Comparison of quantitative petrographic, stable isotope and cathodoluminescence data for fingerprinting Czech marbles. *Environmental Earth Sciences* 63(7-8): 1651–1663.

Šťastná A., Příkryl R., 2011. Provenance study of carbonate stones from the Czech Republic: examples of their historical use. In: Mauko A., Kosec T., Kopar T., Gartner N. (eds.) *E-proceedings of 13th EMABM Conference*. Ljubljana, Slovenia, June 14-18, 2011, str. 11.

Šťastná A., Příkryl R., Černíková A., 2012. Provenance study of Czech marbles based on a comparison of mineralogical-petrographic, cathodoluminescence, plus C and O isotopic characteristics. In: Garcia-M. A.-G., Lapuente Mercadal P., Rodà I. (eds.) *Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*. Proceedings of the IX ASMOSIA Conference (Tarragona 2009), Tarragona, Institut Català d'Arqueologia Clàssica, str. 322–330.

VII. Souhrn – Summary

Navržená metodika shrnuje hlavní postupy studia sedimentárních a krystalických vápenců (mramorů *s.l.*) pomocí pokročilých analytických metod za účelem jejich podrobného materiálového průzkumu včetně petrografické klasifikace vzorku; nalezení zdrojové lokality či alespoň oblasti, z níž přírodní kámen pochází; hledání vhodného náhradního typu při nutnosti výměny; a poznání vhodných postupů při restaurování. V metodice je popsána příprava vzorků a makroskopický popis, které předcházejí destruktivní analýze pomocí mineralogicko-petrografických, geochemických a fyzikálních technik. Laboratorní průzkum je navržen v následujícím sledu zobrazovacích metod využívajících horninový výbrus: optická mikroskopie, katodová luminiscence, obrazová analýza, faciální analýza biotritické složky (v případě sedimentárních vápenců s obsahem bioklastů) → Ramanova spektrometrie (v případě vápenců a mramorů obsahujících organickou hmotu nebo grafit) → elektronová mikroskopie (po pokovení vzorku). Ostatní metody využívají celistvý vzorek např. zbytek po zhotovení výbrusu (zjištění magnetické susceptibility) či drť (RTG difrakční rozbor, měření stabilních izotopů uhlíku a kyslíku). Zmíněny jsou výhody i omezení jednotlivých metod a jejich použitelnost pro určení zdrojové lokality vápence nebo mramoru. Metodika je určena širšímu okruhu specialistů (geologů, restaurátorů, technologů apod.), kteří se podílejí na předrestaurovských materiálových průzkumech památek.