



národní
úložiště
šedé
literatury

Metodika určování provenience zdrojových surovin pro výrobu historických vápenných malt

Martinec, Petr
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-510664>

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

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

Datum stažení: 27.07.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Metodika určování provenience zdrojových surovin pro výrobu historických vápenných malt

Autoři

Petr Martinec (Ústav geoniky AV ČR, v. v. i., Studentská 1768, 70800 Ostrava)

Jiří Ščučka (Ústav geoniky AV ČR, v. v. i., Studentská 1768, 70800 Ostrava)

Oponenti

Prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc. (VUT v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 60200 Brno)

Prof. PhDr. Petr Vorel, CSc. (Univerzita Pardubice, Fakulta filozofická, Studentská 84, 53210 Pardubice)

Dedikace

Metodika vznikla za podpory projektu DG18P02OVV017 programu NAKI II, poskytovatel Ministerstvo kultury ČR.

Anotace

Metodika byla vypracována v letech 2018-2021 v rámci řešení projektu NAKI II č. DG18P02OVV017 s názvem "Historická krajina na pomezí Slezska a Moravy" financovaného Ministerstvem kultury ČR. Metodika vychází z dlouholetých zkušeností prof. Ing. Petra Martince, CSc. a doc. Ing. Jiřího Ščučky, Ph.D. v oblasti geomateriálových a stavebně-materiálových analýz, které jsou prováděny v Ústavu geoniky AV ČR, v. v. i. ve spolupráci s odborníky z oborů archeologie a památkové péče. Metodika obsahuje komplexní postup při identifikaci potenciálních původních zdrojů surovin použitých pro výrobu hlavních materiálových komponent historických vápenných malt – kameniva a pojiva. Součástí metodiky jsou zásady odběru vzorků malt a srovnávacích horninových či zeminových vzorků in situ, postupy laboratorní materiálové analýzy kameniva, pojiva a hornin pro určení rozhodných srovnávacích parametrů, a také hlavní informační zdroje, z nichž lze při hledání surovinových zdrojů vycházet.

Klíčová slova

Česky vápenná malta, kamenivo, pojivo, zdrojové suroviny, archeologie, památková péče

Anglicky lime mortar, aggregate, binder, source of raw materials, archaeology, monument care

OBSAH

I. CÍL METODIKY	3
II. POPIS METODIKY	4
II.1 Odběr a zpracování vzorků před vlastním rozbořem	5
II.1.1 Odběr vzorku malty	5
II.1.2 Odběr srovnávacího vzorku kameniva v potenciální zdrojové lokalitě	5
II.1.3 Odběr srovnávacího vzorku horniny v potenciální zdrojové lokalitě	6
II.1.4 Typy používaných analytických vzorků a preparátů	7
II.1.5 Příprava výbrusu pro optickou mikroskopii	7
II.2 Základní charakterizace vzorku malty (makroskopický popis)	8
II.3 Identifikace potenciálních zdrojů kameniva použitého v maltě	9
II.3.1 Postup prací při určování potenciálních zdrojů kameniva	9
II.3.2 Analytické postupy pro určení srovnávacích parametrů kameniva	10
<i>II.3.2.1 Určení petrografického složení kameniva</i>	10
<i>II.3.2.2 Určení zrnitostního složení kameniva</i>	14
<i>II.3.2.3 Určení tvarových parametrů zrn kameniva</i>	16
II.4 Identifikace potenciálních zdrojů karbonátových surovin pro výrobu pojiva v maltě	17
II.4.1 Postup prací při určování potenciálních zdrojů karbonátových surovin	17
II.4.2 Analytické postupy pro určení srovnávacích parametrů pojiva	18
<i>II.4.2.1 Petrografický rozbor pojiva ve výbrusu malty</i>	18
<i>II.4.2.2 Metody pro stanovení mineralogického a chemického složení pojiva malty</i>	18
II.5 Informační zdroje	21
II.6 Zpracování analytické zprávy	22
III. SROVNÁNÍ „NOVOSTI POSTUPŮ“ OPROTI PŮVODNÍM POSTUPŮM A JEJICH ZDŮVODNĚNÍ	23
III.1 Celkový přínos metodiky	23
III.2 Zavedení nových postupů analýzy	23
IV. UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY – PRO KOHO JE URČENA A JAK BUDE UPLATŇOVÁNA	24
V. SOUVISEJÍCÍ LITERATURA	24

I. CÍL METODIKY

Pro laboratorní analýzu složení a strukturních vlastností historických vápenných malt (a podobných materiálů) je k dispozici široké spektrum tradičních i pokročilých analytických metod a jejich kombinací. Běžně jsou využívány různé techniky optické mikroskopie (OM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v kombinaci s energiově disperzní spektroskopií (EDS), obrazová analýza (OA), RTG difrakce (XRD) a RTG fluorescence (XRF), infračervená spektroskopie (FTIR) a Ramanova spektroskopie (RS), termická analýza (zejména metody DSC, DTA a TG), rtuťová porozimetrie (MIP), počítačová tomografie (CT) a řada dalších metod [7, 33, 41, 42, 46].

Volba optimální kombinace analytických metod závisí především na tom, jaké informace má provedený rozbor malty poskytnout. Při obnově a rekonstrukci historických stavebních objektů je soubor požadovaných materiálových charakteristik dán stavem objektu a typem plánovaného restaurátorského zásahu [46]. Před čištěním omítek se např. zjišťuje jejich chemické a mineralogické složení, strukturní parametry v blízkosti povrchu fasády, nebo charakter povrchových nečistot. Konsolidační zásahy vyžadují, kromě informace o složení malty, také údaje o nasákavosti, pórovitosti a morfologii pórového systému a jejich změnách od povrchu směrem do hloubky. Při doplňování chybějícího či nahrazování degradovaného materiálu bývá zásadním požadavkem materiálového průzkumu určit druh, složení a vlastnosti malty jako podklad pro návrh receptury a technologického postupu přípravy kompatibilního nového materiálu [1, 3, 24, 37, 38, 45]. Laboratorní analýza je proto zaměřena především na petrografické a mineralogické složení kameniva v maltě, morfologii a velikost zrn kameniva, množství a charakter případných organických a technogenních příměsí, druh a složení vápenného pojiva, poměr kamenivo/pojivo, vybrané strukturní parametry malty a také druh a stupeň její koroze.

V archeologických oborech jsou vyžadovány především údaje, umožňující stanovit chronologii objektů a posoudit socioekonomické aspekty využívání původních surovinových zdrojů a výrobních technologií (prostorová distribuce ložisek surovin a jejich specifika, metody pálení a hašení vápna, technologie přípravy a aplikace malt atd.) [52]. Materiálová analýza malty pak vyžaduje detailnější údaje o mineralogii a petrografii kameniva (např. určení typických minerálních asociací, přítomnosti těžkých minerálů apod.) umožňující přesnější identifikaci původních přírodních zdrojů hornin a zemin, a dále specifické informace k určení původu karbonátových surovin (např. petrografické a mineralogické složení nedopalu po pálení a hašení vápna, příp. jeho chemické složení, stopové prvky v pojivu atd.). Z paleobotanického hlediska poskytují významné informace také pyly, semena, stébla nebo úlomky dřeva v maltách.

Odborná literatura poskytuje přehledy a popisy analytických metod, využitelných při materiálovém průzkumu v památkové péči [41, 46]. Práce, které se zabývají přímo analýzou historických malt, většinou popisují aplikace jednotlivých metod a jejich kombinací při studiu materiálových vzorků z konkrétních historických objektů (např. [18, 44, 49]). Vedle případových studií jsou publikovány také práce posuzující možnosti konkrétních analytických technik při studiu malt nebo řešící přístup k hodnocení jejich vybraných parametrů (např. [4, 12, 14, 22, 23, 40, 47]). Současné laboratorní analytické možnosti při charakterizaci vápenných malt jsou přehledně zpracovány v [16].

Metodika určování proveniencí zdrojových surovin pro výrobu historických vápenných malt je zaměřena na problematiku, která je klíčová jak pro hodnocení socioekonomických aspektů využívání surovinových zdrojů a výrobních technologií, tak z hlediska materiálové obnovy a rekonstrukce historických malt. Ucelené zpracování takové metodiky a její uvedení do praxe dosud chybí.

Cílem metodiky je poskytnout jednoduchý a přehledný **návod, jak postupovat při určování pravděpodobných původních zdrojů přírodních surovin použitých pro výrobu hlavních komponent historických vápenných malt** – tedy kameniva (plniva) a vápenného pojiva. Metodika nabízí komplexní postup prací, od odběru vzorku malty, přes laboratorní analytické práce, identifikaci potenciálního surovinového zdroje a odběr srovnávacích vzorků kameniva a hornin v terénu, až po vypracování analytické zprávy. Jsou zde využity vybrané analytické metody, které jsou pro vymezený účel potřebné a také relativně dostupné¹.

II. POPIS METODIKY

Metodika obsahuje základní postupy a popisy jednotlivých kroků při identifikaci pravděpodobných zdrojů surovin, použitých pro přípravu kameniva a pojiva ve vápenných maltách historických objektů. První kapitola (II.1) popisuje **zásady při odebírání vzorků** malt z konstrukce objektu a srovnávacích přírodních vzorků kameniva a hornin ve vytipovaných zdrojových lokalitách. Součástí kapitoly je také přehled používaných typů **analytických vzorků** a postup výroby **mikroskopických preparátů** (výbrusů). Následuje kap. II.2, věnovaná **makroskopické charakterizaci** vzorku malty před vlastním rozbořem. Další dvě kapitoly obsahují postupy **identifikace surovinových zdrojů** kameniva (kap. II.3) a karbonátových hornin pro výrobu vápenného pojiva (kap. II.4). Každá z těchto kapitol začíná základním postupem, s vymezením hlavních **srovnávacích parametrů**, a pokračuje popisem **analytických metod** doporučených pro jejich stanovení. V samostatné kapitole (kap. II.5) jsou doporučeny **zdroje map, dokumentů a odborné literatury**, které lze při identifikaci surovinových zdrojů využít. Závěrečná kapitola (kap. II.6) obsahuje zásady pro **vypracování analytické zprávy**.

Tabulka 1 obsahuje seznam použitých zkratk, chemických vzorců a značek.

Tab. 1 Seznam použitých zkratk, chemických vzorců a značek.

EDS	energiově disperzní spektroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
OM	optická mikroskopie
PPL	(Planar Parallel Light) světlo optického mikroskopu upravené pouze polarizátorem
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgen-fluorescenční spektrometrie
XPL	(Cross Parallel Light) světlo optického mikroskopu upravené polarizátorem spolu se zasunutím analyzátoru; pozorování v tzv. „zkřížených nikolech“
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
CHBr ₃	bromoforn (tribrommethan)
CaCO ₃	kalцит (uhličitan vápenatý)
CaMg(CO ₃) ₂	dolomit (uhličitan vápenato-hořečnatý)
Ca(OH) ₂	portlandit (hydroxid vápenatý)
α-Fe ₂ O ₃	hematit (oxid železitý)
HCl	kyselina chlorovodíková
KBr	bromid draselný
CH ₂ I ₂	methylenjodid (dijodmethan)
SiO ₂	oxid křemičitý
Sr	stroncium

¹ Cílem metodiky není podat kompletní přehled všech analytických metod, které lze využít ke studiu vápenných malt. Pokud v praxi prováděný rozbor konkrétního vzorku malty ukáže na významná materiálová specifika, vyžadující detailnější analýzu (např. výskyt raritních horninových zrn, problematická geneze křemene apod.), pak je nutno spektrum použitých analytických nástrojů rozšířit o další dostupné metody.

II.1 Odběr a zpracování vzorků před vlastním rozbořem

V dalších podkapitolách jsou popsány zásady odběru vzorků vápenných malt z konstrukce objektu a srovnávacích vzorků kameniva a hornin z lokalit pravděpodobných původních surovinových zdrojů.

II.1.1 Odběr vzorku malty

Odběr vzorku historické vápenné malty má být proveden v souladu s evropskou normou EN 16085 [15], která doporučuje obecná pravidla odběru materiálových vzorků z objektů kulturních památek. Z hlediska analytických potřeb doporučujeme odebrat soudržný vzorek malty o hmotnosti **min. 100 g**². Odebraný vzorek je nutno vhodně zabalit, aby nedošlo k jeho rozdrčení. Odběr vzorku je nutno zdokumentovat s ohledem na vzhled a charakter vzorku a jeho pozici v konstrukci objektu. **Dokumentace** by měla obsahovat následující údaje:

- charakter a lokalizace objektu, z něhož byl vzorek odebrán;
- dokumentace místa odběru (tj. fotodokumentace nebo náčrt lokalizace místa odběru v celkovém areálu a v konstrukci nebo její části; viz příklad na obr. 1);
- označení vzorku identifikačním číslem³;
- druh vzorku (např. omítka vnější, omítka vnitřní, omítka z plastických prvků, malta spárová, malta výplňová apod.);
- podklad omítky (např. cihla, kámen, dřevo, pletivo na cihle, pletivo na kameni, pletivo na dřevu apod.);
- stručný makroskopický popis vzorku;
- fotografie vzorku (nejlépe s přiloženým měřítkem);
- datum odběru vzorku;
- jméno pracovníka, který provedl odběr vzorku, a příslušné kontaktní údaje.

Před předáním vzorku do analytické laboratoře je nutno doplnit také **požadavek na laboratorní rozbor**, tj. uvést, jaké informace by měl provedený rozbor poskytnout, případně přímo zadat druh požadovaných analýz.

II.1.2 Odběr srovnávacího vzorku kameniva v potenciální zdrojové lokalitě

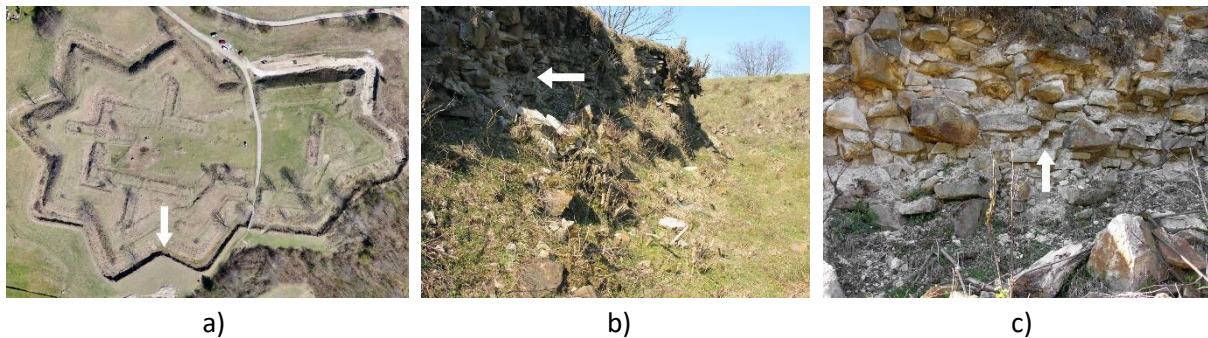
Při hledání potenciálního zdroje těženého kameniva, použitého v maltě, analyzujeme vedle kameniva z malty také srovnávací vzorky odebrané z vytipovaných přírodních lokalit v okolí objektu. Tato problematika je popsána v kap. II.3. Odběr vzorku kameniva na vytipované lokalitě zahrnuje následující kroky:

- terénní průzkum lokality a vyhledání vhodného místa pro odběr vzorku;

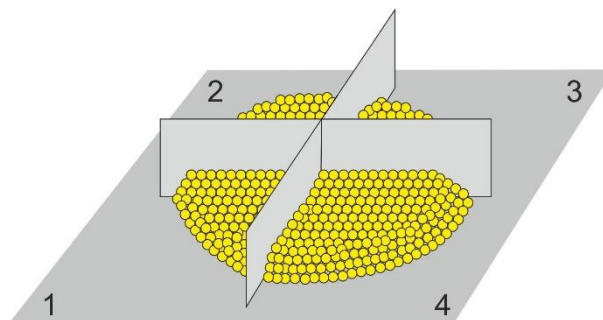
² Je-li k dispozici menší množství vzorku, musí analytik odpovídajícím způsobem přizpůsobit analytický program pro stanovení hlavních požadovaných parametrů.

³ Analytická laboratoř obvykle přiřadí převzatému vzorku také vlastní analytické číslo.

- fotodokumentace místa odběru;
- odběr vzorku kameniva o hmotnosti cca 20 kg pomocí lopaty nebo rýče;
- umístění vzorku na pevnou podložku a provedení redukce vzorku kvartací (obr. 2);
- vložení vzorku, kvartovaného na cca 5 kg, do pevného igelitového pytle;
- vložení nebo připevnění voděodolného štítku s údaji o provedeném odběru (označení vzorku; název a popis místa odběru (příp. souřadnice); datum odběru; jméno pracovníka, který provedl odběr).



Obr. 1 Příklad dokumentace místa odběru vzorku vápenné zdicí malty ze zdiva historického objektu: a) lokalizace místa odběru v celkovém areálu (v leteckém snímku, plánu, příp. nákresu); b) lokalizace místa odběru v konstrukci; c) detailní lokalizace místa odběru ve zdivu konstrukce.



Obr. 2 Kvartace vzorku kameniva. Vzorek promícháme, dvě protilehlé čtvrtiny promíchaného vzorku (např. 1 a 3) ponecháme, zbývající dvě (2 a 4) odstraníme. Ponechaný materiál promísíme a znovu kvartujeme. Kvartaci opakujeme, dokud nedosáhneme požadovaného množství vzorku.

II.1.3 Odběr srovnávacího vzorku horniny v potenciální zdrojové lokalitě

Při hledání potenciálního zdroje hornin pro výrobu drceného kameniva nebo vápna v maltě, analyzujeme také srovnávací vzorky odebrané z vytipovaných přírodních lokalit v okolí objektu. Tato problematika je popsána v kap. II.3 a II.4. Odběr srovnávacího vzorku horniny na vytipované lokalitě zahrnuje následující kroky:

- terénní průzkum lokality a vyhledání vhodného místa pro odběr vzorku;
- fotodokumentace místa odběru;

- odběr vzorku horniny o rozměrech cca 10 x 15 x 5 cm pomocí geologického kladívka⁴;
- označení vzorků a přiložení údajů o provedeném odběru (název a popis místa odběru, příp. souřadnice; datum odběru; jméno pracovníka, který provedl odběr).

II.1.4 Typy používaných analytických vzorků a preparátů

Pro analýzu složení a struktury vápenných malt, hornin a kameniva připravujeme z kusových vzorků materiálu následující **typy analytických vzorků a preparátů**:

1. **Vzorek malty** – celkový vzorek malty (drobné kamenivo + pojivo + příměsi) rozemletý a následně rozetřený v laboratorní třecí misce na částice o velikosti < 5 μm (pro FTIR, XRF nebo XRD).
2. **Vzorek pojiva** – vzorek vápenného pojiva, šetrně odděleného od kameniva v třecí misce, přesítovaného na sítu o velikosti oka 0,063 mm a následně rozetřeného v laboratorní třecí misce na částice o velikosti <5 μm (pro FTIR, XRF nebo XRD).⁵
3. **Vzorek kameniva** – zrna kameniva z malty získaná šetrným podrcením malty a odstraněním (rozpuštěním) zbytků vápenného pojiva ve studeném 5 % roztoku HCl nebo očištěná zrna srovnávacího kameniva z potenciální zdrojové lokality (pro petrografický rozbor, stanovení zrnitostního složení kameniva a popis tvaru zrn, FTIR případně XRD).
4. **Detailní vzorek** – vzorek připravený z jednotlivých zrn kameniva, karbonátových zrn, hrudek vápna apod., jejichž analýza přispívá k identifikaci původních zdrojů surovin (pro FTIR, XRF nebo XRD).
5. **Výbrus** – tenká vrstva vzorku malty nebo horniny nalepená na podložním sklíčku, určená pro analýzu složení a struktury materiálu metodou polarizační OM v procházejícím světle (příprava výbrusu viz kap. II.1.5).

II.1.5 Příprava výbrusu pro optickou mikroskopii

Výbrus malty nebo horniny připravíme následujícím postupem⁶. Povrch podložního sklíčka mírně zdrsňme tak, aby byl celý povrch matný. Zdrsňení provádíme brusnou pastou vytvořenou smícháním prášku karbidu křemíku vhodné zrnitosti s vodou. Kusový vzorek malty (horniny) řezáním upravíme na velikost podložního sklíčka. Vzorky malt (hornin) vykazující nízkou soudržností a/nebo vysokou pórovitostí je nutno nejprve zpevnit. Zpevnění provedeme impregnací vzorku epoxidem ve vakuové komoře nebo jeho ponořením do roztaveného kanadského balzámu.

Vzorek před nalepením na sklíčko seřízneme diamantovou pilou a plochu určenou k analýze pak postupně brousíme na brusných papírech s různou (klesající) velikostí zrna. Vzorek brousíme tak

⁴ Odebraný vzorek horniny by měl reprezentovat hlavní horninový typ v dané lokalitě. Odebraná hornina musí být čerstvá bez známek navětrání.

⁵ Takto připravený vzorek pojiva může obsahovat jemné částice kameniva (většinou křemene) a jílové hmoty. Jejich přítomnost však z analytického hlediska významně nekomplikuje analýzu karbonátového pojiva.

⁶ Příprava kvalitního výbrusu vyžaduje odpovídající technické vybavení a praktickou zkušenost pracovníka. Výrobu preparátů je proto vhodné zadat specializovanému výzkumnému nebo průmyslovému pracovišti.

dlouho, dokud zcela nezmizí drážky v povrchu vznikající broušením. Po zbroušení vzorek vysušíme v sušárně (při teplotě do 60 °C).

Po vyjmutí ze sušárny nanese se na připravenou plochu vysušeného (a zahřátého) vzorku vrstvičku epoxidového lepidla a vzorek přilepíme na podložní sklíčko (sklíčko je vhodné předem odmastit lihem). Vytvrzování lepidla trvá 48 hodin. Po vytvrzení část vzorku odřízneme, tak aby na sklíčku zůstala pouze destička o tloušťce cca 0,5 - 1 mm. Sklíčko s destičkou upneme do speciálního brusného zařízení, kde se destička pomocí diamantového kotouče dále ztenčí na tloušťku cca 0,1 mm. Následně vzorek manuálně dobrousíme postupně na brusivech o zrnitosti 600, 800, 1000 a 1200 #. Běžně používaná tloušťka výbrusu je 0,03 - 0,05 mm. Připravený preparát nakonec překryjeme odmaštěným krycím sklíčkem, které taktéž přilepíme k preparátu epoxidovým lepidlem⁷. Výbrus označíme evidenčním číslem vzorku. Stav preparátu během jeho přípravy průběžně kontrolujeme pomocí optického mikroskopu (obr. 3).



Obr. 3 Výbrus vápenné malty v optickém polarizačním mikroskopu.

II.2 Základní charakterizace vzorku malty (makroskopický popis)

Před zahájením analytických prací provedeme základní charakterizaci vzorku vápenné malty na makroskopické úrovni observace. Makroskopický popis vzorku by měl obsahovat následující údaje:

- **charakter a rozměry vzorku** (např. vzorek kusový, vrstva, fragment, drť, nálep či vrstva malty na cihle/na kameni apod.);
- **barva** celkového vzorku a jeho komponent (pojiva, kameniva, příměsí, podkladních vrstev apod.);
- **tvar a velikost zrn** kameniva (např. kamenivo těžené/drcené, převládající a maximální velikost zrn, tvar a povrch zrn);
- **přítomnost a charakter organických složek** (např. rostlinná nebo živočišná vlákna, jejich množství a rozměry);
- **přítomnost a charakter technogenních příměsí** (např. cihly, keramika, popel, sklo, struska);
- **přítomnost pigmentů**;
- **struktura malty** (např. malta zrnitá, pórovitá, kavernózní, porušená trhlinami);
- **korozní stav** (známky koroze pojiva, minerální povlaky na stěnách pórů a trhlin, výkvěty, výskyt řas, mechů, lišejníků, plísní apod.);

⁷ V případě silně rozpadavých materiálů lze použít i větší tloušťku výbrusu bez zakrytí krycím sklíčkem.

- **další údaje** (např. nasákavost malty /slabá-střední-silná/, kompaktnost/rozpadavost v prstech).

II.3 Identifikace potenciálních zdrojů kameniva použitého v maltě

Kamenivo do historických vápenných malt bylo používáno buď jako přírodní těžené nebo drcené.

Těžené kamenivo (přírodní písky a štěrkopísky) se obvykle vyznačuje převahou křemene se zaoblenými tvary zrn s ohlazeným povrchem. Zdroji těženého kameniva byla především koryta vodních toků a terasové sedimenty. Mezi těžená kameniva řadíme také materiál získávaný z pískovité rozpadlých hornin ve zvětralinovém plášti⁸. Zrna **kameniva ze zvětralin** mají obvykle nepravidelný tvar, přičemž nestabilní minerály v zrnech kameniva vykazují různý stupeň navětrání.

Drcené kamenivo je charakteristické nepravidelným tvarem zrn s ostrými hranami a drsným povrchem. Bylo vyráběno drcením větších kusů horniny (obvykle jednoho horninového typu) a následným síťováním.

Kamenivo v maltě může být tvořeno i **směsí těženého a drceného kameniva** a může také obsahovat technogenní složku, např. drcené cihly, strusku, keramiku nebo sklo⁹.

II.3.1 Postup prací při určování potenciálních zdrojů kameniva

Postup zahrnuje laboratorní analýzu kameniva v maltě s ohledem na podstatné srovnávací parametry, dále vyhledání pravděpodobného původního zdroje kameniva v lokalitě daného objektu, odběr vzorků kameniva (nebo horniny) ze zdroje in situ a jejich analýzu, srovnání vzorků a posouzení materiálové shody.

- A. Provedeme **petrografický rozbor kameniva** ve vzorku malty a určíme podstatné srovnávací parametry (kap. II.3.2).

Srovnávací parametry pro kamenivo **těžené**:

- a) mineralogické složení kameniva (kap. II.3.2.1);
- b) typické asociace horninotvorných minerálů v úlomcích hornin (kap. II.3.2.1);
- c) druh živců a slíd a stupeň jejich navětrání (kap. II.3.2.1);
- d) asociace těžkých minerálů v kamenivu (kap. II.3.2.1);
- e) inkluze minerálů v křemenu a biotitu (kap. II.3.2.1);
- f) přítomnost minerálů, které jsou produktem zvětrávání (kap. II.3.2.1);
- g) zrnitostní složení kameniva (kap. II.3.2.2);
- h) zakulacení a zaoblení křemenných zrn (kap. II.3.2.3).

Srovnávací parametry pro kamenivo **ze zvětralin** (kap. II.3.2.1):

- a) mineralogické složení kameniva;
- b) typické asociace horninotvorných minerálů v úlomcích hornin;

⁸ Tento typ kameniva je obvykle tvořen jedním typem horniny z jedné lokality.

⁹ Hledání zdrojů druhotných surovin pro přípravu technogenního kameniva není předmětem této metodiky.

- c) druh živců a slíd a stupeň jejich navětrání;
- d) přítomnost minerálů, které jsou produktem zvětrávání.

Srovnávací parametry pro kamenivo **drcené** (kap. II.3.2.1):

- a) mineralogické složení kameniva;
 - b) typické asociace horninotvorných minerálů v úlomcích hornin;
 - c) druh živců a slíd a stupeň jejich navětrání.
- B. **Zhodnotíme lokální geologickou situaci** v okolí objektu (kap. II.5) s ohledem na výskyt terasových sedimentů a sedimentů v korytech vodních toků (v případě těžného kameniva) nebo výskyt zjištěného horninového typu (v případě kameniva ze zvětralin nebo kameniva drceného).
- C. **Provedeme rešerši** relevantních dokumentů a map pro identifikaci historických těžebních míst v dané lokalitě (historické i současné mapy a plány, stavební dokumentace objektu, archivní prameny).
- D. **Vytipujeme** potenciální zdroje kameniva (pískiny, pískovny nebo místa akumulace štěrkopísku ve vodních tocích), nebo hornin, z kterých bylo kamenivo vyrobeno (lomy, skalní výchozy, polohy zvětralých pískovité rozpadavých hornin).
- E. **Odebereme vzorky** kameniva (nebo hornin) na vytipovaných místech in situ (kap. II.1.2 a II.1.3).
- F. Provedeme **petrografický rozbor odebraných vzorků** kameniva (nebo hornin) a určíme podstatné srovnávací parametry (podobně jako v bodě A).
- G. Provedeme **komparaci vzorku** kameniva z malty a vzorků kameniva (nebo hornin) z odběrových míst in situ na základě srovnávacích parametrů.
- H. **Vyhodnotíme materiálovou shodu** srovnávaných vzorků.

II.3.2 Analytické postupy pro určení srovnávacích parametrů kameniva

II.3.2.1 Určení petrografického složení kameniva

Kamenivo vápenných malt obsahuje **zrna různých minerálů** a také **úlomky hornin**. Z minerálů jsou to převážně různé genetické typy křemene, živce, slídy (muskovit, biotit), opakní minerály (magnetit, ilmenit, hematit), granáty, amfiboly, pyroxeny a další. Tyto minerály se v kamenivu nachází samostatně nebo jako součást horninových úlomků.

Mineralogickou a petrografickou analýzu kameniva provádí zkušený petrograf, a to kombinací dvou metod: 1) analýzou separovaných zrn kameniva ve stereomikroskopu, 2) analýzou výbrusu malty v optickém polarizačním mikroskopu¹⁰.

¹⁰ Potřebujeme-li mineralogickou analýzu kameniva upřesnit z hlediska potvrzení minerálů, které nelze spolehlivě určit optickou mikroskopií (např. kaolinizace nebo illitizace živců; chloritizace nebo vermikulitizace biotitu), použijeme metody FTIR

Analýza separovaných zrn kameniva ve stereomikroskopu

Reprezentativní množství separovaných a očištěných zrn kameniva (viz kap. II.1.4) rozstůjeme do zrnitostních frakcí¹¹ (použijeme min. 500 zrn, jsou-li v tomto množství k dispozici). Každou frakci umístíme na podložní sklíčko nebo vhodnou skleněnou misku a vložíme do stereomikroskopu. V procházejícím světle provedeme identifikaci základních druhů minerálů a genetických typů hornin v kamenivu. Pomocí vhodného nástroje odseparujeme jednotlivé minerály a úlomky hornin a určíme jejich počet a procentuální podíl¹². Takto získáme základní **semikvantitativní údaje o mineralogickém a petrografickém složení** kameniva, jako jeden ze srovnávacích parametrů pro identifikaci pravděpodobného surovinového zdroje. Příklad výsledku takového rozboru je uveden v tab. 2.

Tab. 2 Příklad výsledku petrografické analýzy separovaných zrn kameniva¹³ ve stereomikroskopu.

Označení minerálů: Q ... křemen, bi ... biotit, mu ... muskovit, sill ... sillimanit, tu ... turmalín.

Přibližné zastoupení zrn: + ... jednotlivá zrna, ++ ... několik zrn (do 3 %), +++ ... zrna méně četná (3 - 10 %), ++++ ... zrna četná (10-25 %), +++++ ... zrna velmi četná (25-75 %).

Frakce [mm]	Křemen bílý	Křemen s limonitem	Křemen čirý	Živce	Slídy	Úlomky hornin (srůsty bi-sill)	Úlomky hornin (další srůsty)
3 - 10	+	++	+	++	bi	+++++	Q-bi Q-bi-sill Q-mu-sill
2 - 3	+	++	+	+	bi-mu	++++	Q-bi Q-bi-sill
1 - 2	++	++++	+	+	bi	+++	Q-bi Q-bi-sill Q-bi-tu Q-tu
0,50 - 1,00	+++	+++++	+	?	bi	++	Q-bi
0,25 - 0,50	++++	+++	++	-	bi	-	Q-bi
0,10 - 0,25	++++	++	++	-	bi	-	-
< 0,10	++++	+	++	-	bi	-	-

nebo XRD na rozetřených vzorcích (viz kap. II.1.2). Tyto metody využijeme také pro mineralogickou identifikaci jílové hmoty, přítomné v kamenivu.

¹¹ Množství a velikost vytvořených frakcí záleží na množství a velikosti zrn kameniva, která máme k dispozici. Můžeme použít např. frakce dané velikostí sít v tab. 2 nebo frakce uvedené v tab. 3.

¹² Petrografická analýza kameniva zahrnuje také identifikaci případných technogenních příměsí, jako je drť z cihel, keramiky, skla nebo strusky, uhlíky, částice popela nebo organická vlákna. Tyto příměsi však nejsou pro hledání přírodních surovinových zdrojů relevantní.

¹³ V daném případě bylo kamenivo identifikováno jako těžené, vzniklé rozpadem a vodním transportem biotitových až sillimanit-biotitových rul z blízkého okolí zkoumaného objektu.

Významným indikátorem pro určení původního zdroje kameniva jsou asociace tzv. **těžkých minerálů** v kamenivu, jako jsou granáty, turmalíny, spinelidy, rutil, staurolit, magnetit, hematit, limonit a další. Tyto minerály se v kamenivu obvykle vyskytují jen v malém množství. Tvoří-li dostatečně velká a barevně výrazná zrna, je většinou možné je určit a manuálně separovat pomocí stereomikroskopu. Pokud zrna těžkých minerálů nelze ve stereomikroskopu spolehlivě identifikovat a separovat, pak je vhodné provést jejich separaci v tzv. těžké kapalině¹⁴. Vzniklý koncentrát těžkých minerálů pak analyzujeme na úrovni jednotlivých zrn. Využijeme k tomu optický polarizační mikroskop nebo elektronový mikroskop umožňující prvkovou analýzu EDS.

Pomocným srovnávacím parametrem je také přítomnost **povlaků druhotných minerálů** na povrchu zrn a v trhlinách (minerály vzniklé zvětrávacími procesy). Tvoří je oxohydrity Fe^{2+} (okrově žlutý až hnědý limonit), oxohydrity Mn (šedočerný wad), $\alpha-Fe_2O_3$ (červenohnědý hematit) nebo karbonáty (např. bílý až nažloutlý kalcit).

U **horninových úlomků** lze pod stereomikroskopem rozlišit základní horninové typy, tj. např. granitoidy, kvarcity, karbonátové horniny¹⁵, bazické horniny apod. Úlomky jsou tvořeny srůsty minerálů, které odpovídají **minerálním asociacím** ve zdrojové hornině a indikují její druh a původ. Původ některých hornin lze určit již na základě analýzy minerálních srůstů ve stereomikroskopu (viz příklad v tab. 2), většina hornin však vyžaduje detailní petrografický rozbor úlomků metodou optické mikroskopie výbrusu (viz dále).

U kameniva vyrobeného drcením hornin (drcené kamenivo je většinou tvořeno jedním petrografickým typem horniny) využijeme stereomikroskop pouze k základnímu popisu horninových úlomků. Vlastní petrografický rozbor kameniva provedeme metodou optické mikroskopie výbrusu malty.

Analýza výbrusu malty v optickém polarizačním mikroskopu

Optická mikroskopie výbrusu malty umožňuje provést mineralogický rozbor kameniva v maltě, a především detailně určit petrografický druh horninových úlomků. Analýzu provádíme na výbrusu malty (viz kap. II.1.3) s použitím standardního optického polarizačního mikroskopu. Postupujeme podle doporučení technických norem [10, 11] a publikovaných návodů k petrografickému popisu hornin (např. [13, 20])¹⁶.

Běžným minerálem v kamenivu je **křemen** různé geneze. V polarizovaném světle lze podle charakteru a intenzity tzv. undulózniho zhášení rozlišit křemen metamorfního, granitoidního nebo hydrotermálního původu. Obdobně lze také identifikovat různé formy jemnozrnné opálové hmoty pocházející nejčastěji ze sedimentárních hornin¹⁷.

Další běžnou složkou kameniva je **živec**, buď ve formě živcových zrn nebo jako součást horninových úlomků. V polarizovaném světle lze rozlišit mineralogické druhy živců, a to **draselné živce** (ortoklas, mikroklin, sanidin) a **sodnovápenaté plagioklas** (albit, oligoklas, andezin, bytownit, labradorit, anortit). U živcových zrn lze také určit charakter a stupeň jejich navětrání. Ve výbrusu lze spolehlivě určit sericitizaci živců, případnou kaolinizaci a illitizaci je nutno potvrdit metodou FTIR.

¹⁴ Jako těžkou kapalinu lze použít bromoform ($CHBr_3$) nebo methylenjodid (CH_2I_2). V obou případech se jedná o toxické látky a proto doporučujeme zadat tyto práce specializované laboratoři.

¹⁵ U karbonátových hornin lze rozlišit vápence od dolomitů podle reakce s 5 % roztokem HCl (nakapáním roztoku na karbonátová zrna – vápence šumí).

¹⁶ Cenná doporučení k optické mikroskopii vápenných malt lze nalézt také v publikovaných studiích [4, 14].

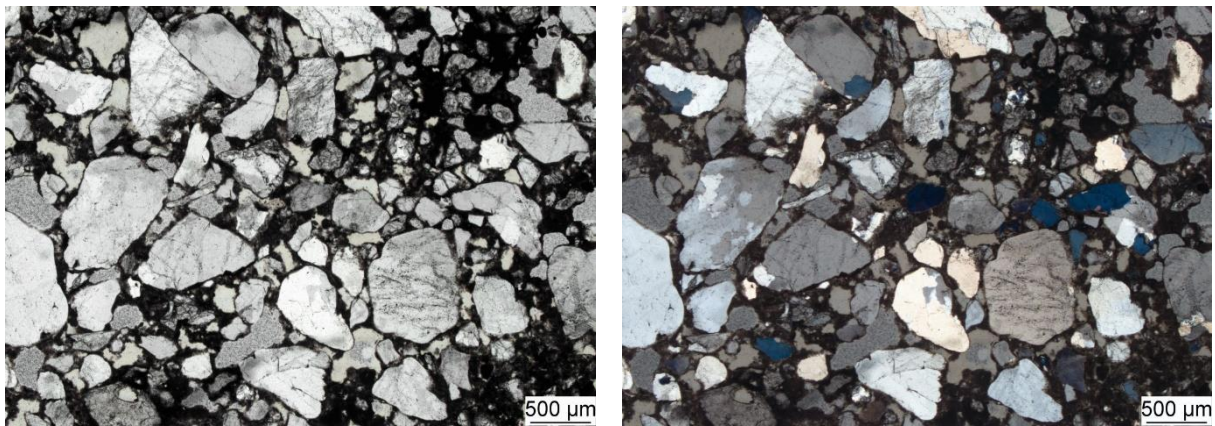
¹⁷ Bližší genetické rozlišení křemene v kamenivu je možné pomocí metody katodové luminiscence [16, 19].

Třetí hlavní složkou kameniva bývají **slídy – muskovit a biotit**. Muskovit lze ve výbrusu poměrně spolehlivě identifikovat (díky jeho vysoké stabilitě mají zrna zachována své optické vlastnosti). Biotit je naopak poměrně nestabilní a většinou vykazuje známky alterace (chloritizace, vermikulitizace a kaolinizace), které se projevují vznikem smíšených struktur (biotit-chlorit, biotit-vermikulit apod.). Identifikace zrn biotitu ve výbrusu proto bývá složitější.

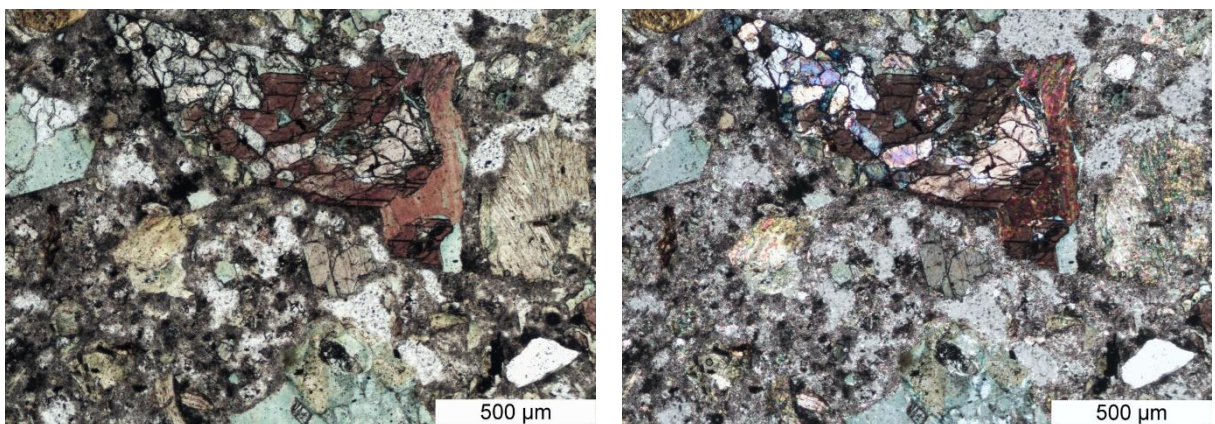
Důležitým faktorem při určování původu kameniva jsou také **inkluze minerálů** v křemenu a biotitu. V křemenu je to např. rutil, chlorit, sillimanit nebo grafit. V biotitu to bývá např. zirkon, apatit, rutil, titanit, granát apod.

Součástí analýzy výbrusu je petrografický **rozbor horninových úlomků** v kamenivu pro určení jejich druhu a původu na základě typických minerálních asociací. Zatímco observací úlomků ve stereomikroskopu (viz výše) je možné určit horninový druh pouze orientačně, analýza výbrusu umožňuje detailní petrografickou identifikaci horniny.

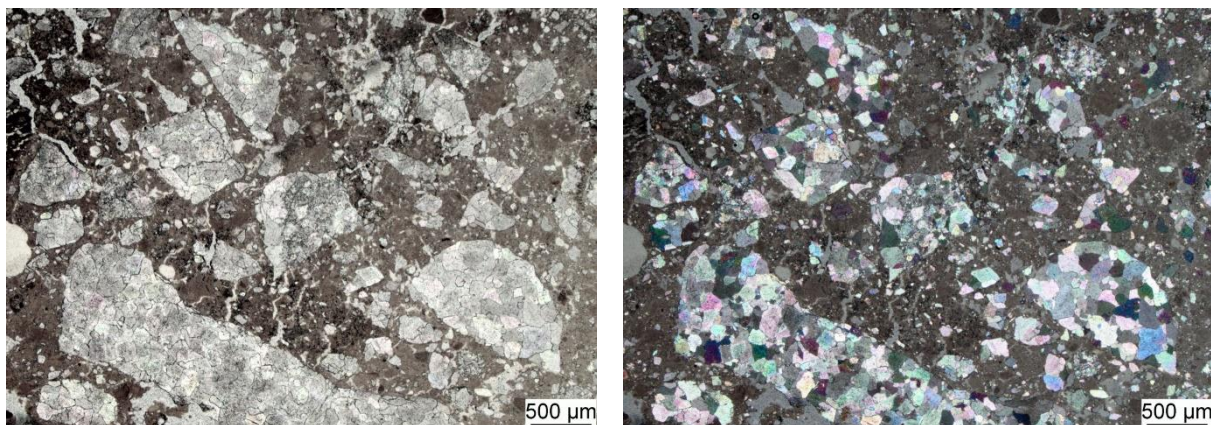
Příklady mikroskopických snímků z výbrusů vápenných malt s různými typy kameniva ukazují obr. 4 až 6.



Obr. 4 Mikroskopické snímky vápenné malty z gotického hradního zdiva. Zaoblená zrna **těženého kameniva** z křemene a křemenných agregátů jsou pojena jemnozrnným vápenným pojivem s příměsí vypálených jíílů (optická mikroskopie, procházející světlo, *vlevo: PPL; vpravo: XPL*).



Obr. 5 Mikroskopické snímky vápenné malty z gotického kostelního zdiva. Zrna **zvětralinového kameniva** z hornin těšínsko-hradištského souvrství jsou pojena jemnozrnným vápenným pojivem (optická mikroskopie, procházející světlo, *vlevo: PPL; vpravo: XPL*).



Obr. 6 Mikroskopické snímky vápenné omítky z gotického hradního zdiva. Ostrohranná zrna **drceného kameniva** z vápenců jsou pojena jemnozrnným vápenným pojivem s jílovitou příměsí (optická mikroskopie, procházející světlo, *vlevo*: PPL; *vpravo*: XPL).

II.3.2.2 Určení zrnitostního složení kameniva

Zrnitostní složení kameniva v maltě stanovíme na základě **sítového rozboru**. Postupujeme dle doporučení ČSN EN 933-1 [8]. Sítový rozbor provádíme jak pro kamenivo vyseparované z malty (kap. II.1.4), tak pro srovnávací vzorek přírodního kameniva odebraný in situ (kap. II.1.2). Vzorek kameniva vysušíme při teplotě 110 ± 5 °C do ustálené hmotnosti, necháme vychladnout a poté zvážíme. Navážku nasypeme na zkušební síta, sestavená do sloupce, kde horní síto má největší otvory a směrem dolů se otvory síta zmenšují. V základní sestavě použijeme síta s velikostí otvorů 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,125 a 0,063 mm (pro vyšší přesnost rozboru lze do sestavy vložit i síta jiných rozměrů). Na horním sítu je víko a pod spodním sítem je dno. Technická norma doporučuje volit hmotnost navážky vzorku podle největší velikosti zrna kameniva [8]. V případě historických malt však bývá množství odebraného vzorku poměrně omezené, a proto pracujeme s množstvím, které máme pro analýzu k dispozici.

Provedeme sítování (vibračním nebo ručním otřásáním sloupcem sít) a po jeho ukončení postupně zvážíme zůstatky na jednotlivých sítích. Zůstatky vyjádříme v procentech původní vysušené navážky. Současně spočítáme celkové propady jednotlivými síty a vyjádříme je opět v procentech původní vysušené navážky. Výsledky zpracujeme tabulkově (viz příklad v tab. 3) a/nebo graficky jako procentuální zůstatky (obr. 7) nebo celkové propady na jednotlivých sítích (obr. 8).

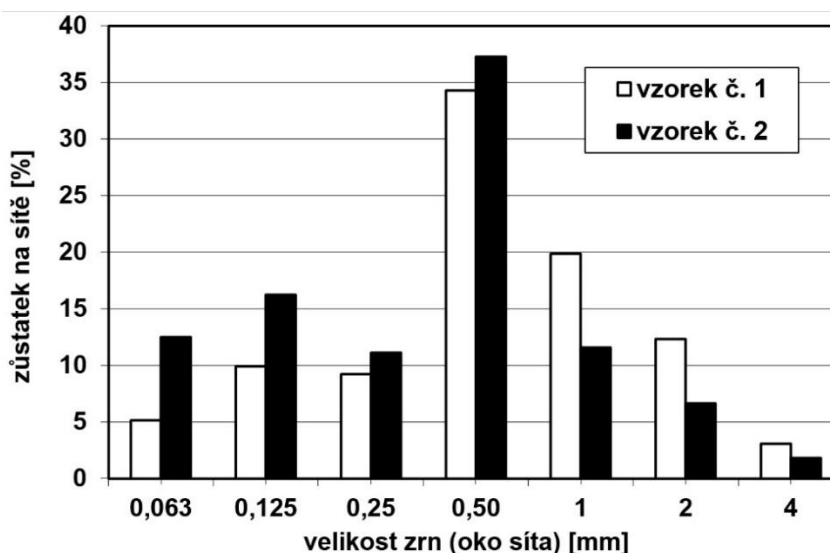
Tabulka 3 Příklad výsledků síťového rozboru, provedeného na dvou vzorcích kameniva z vápenných omítek.

Vzorek č. 1

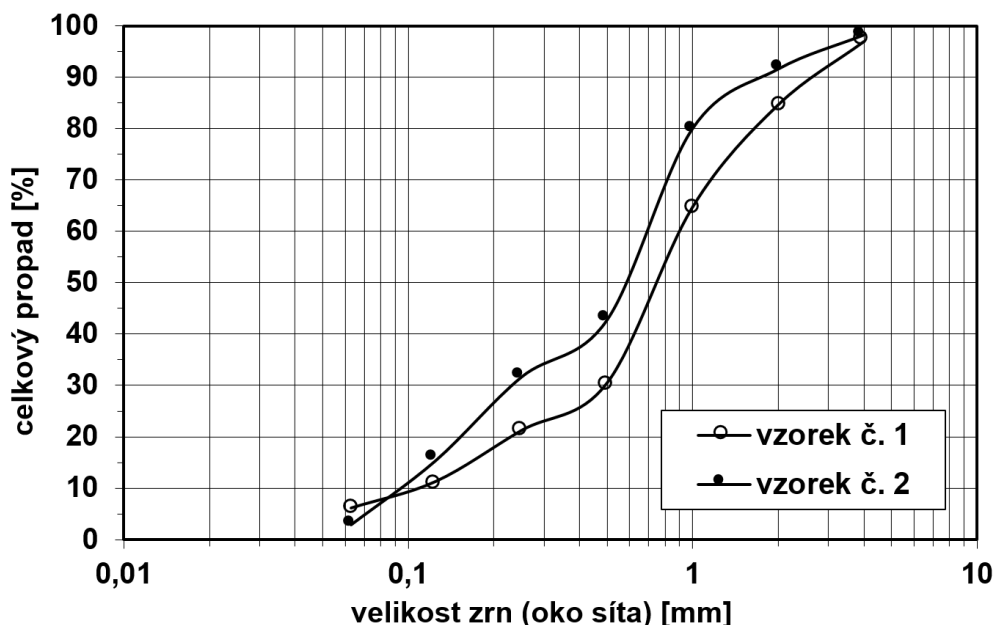
Síto [mm]	Zůstatek na síťě [g]	Zůstatek na síťě [%]	Celkový propad [%]
dno	1	6,15	0
0,063	0,84	5,17	6,15
0,125	1,61	9,91	11,32
0,25	1,50	9,23	21,23
0,50	5,57	34,28	30,46
1	3,23	19,88	64,74
2	2	12,31	84,62
4	0,5	3,08	96,93

Vzorek č. 2

Síto [mm]	Zůstatek na síťě [g]	Zůstatek na síťě [%]	Celkový propad [%]
dno	0,8	2,87	0
0,063	3,49	12,50	2,87
0,125	4,53	16,23	15,37
0,25	3,10	11,11	31,61
0,50	10,41	37,30	42,71
1	3,23	11,57	80,01
2	1,85	6,63	91,58
4	0,5	1,79	98,21



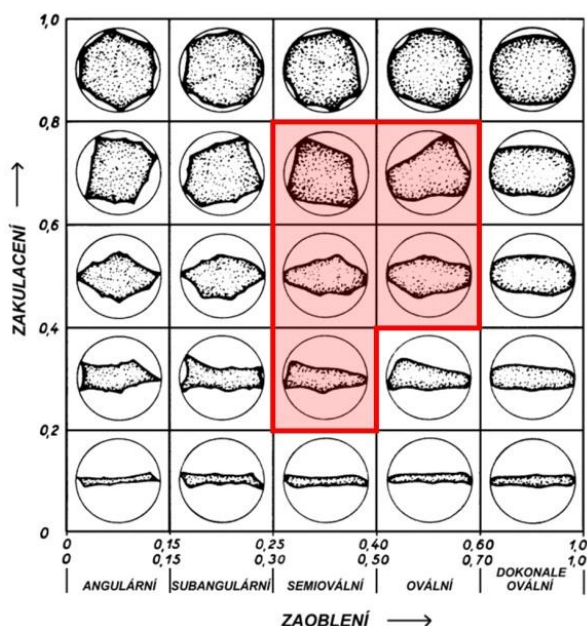
Obr. 7 Příklad grafického vyjádření distribuce velikosti zrn kameniva na základě výsledků síťového rozboru, provedeného na dvou vzorcích kameniva z vápenných omítek (procentuální zůstatky na jednotlivých sítích).



Obr. 8 Příklad grafického vyjádření distribuce velikosti zrn kameniva na základě hodnot celkových propadů jednotlivými síty při síťovém rozboru, provedeném na dvou vzorcích kameniva z vápenných omítek (kumulativní zrnitostní křivky).

II.3.2.3 Určení tvarových parametrů zrn kameniva

Popis tvaru zrn provádíme jak pro kamenivo vyseparované z malty (kap. II.1.4), tak pro srovnávací vzorek přírodního kameniva odebraný in situ (kap. II.1.2). Tvarovou analýzu provedeme jako vizuální odhad stupně zakulacení (sféricity) a zaoblení zrn, komparací jednotlivých zrn s referenčními tvary ve srovnávací tabulce (obr. 9). Reprezentativní množství (doporučujeme min. 500 zrn, jsou-li v tomto množství k dispozici) očištěných zrn kameniva umístíme na podložní sklíčko nebo vhodnou misku a vložíme do standardního optického mikroskopu nebo stereomikroskopu. Zrna rozřídíme do jednotlivých stupňů zakulacení a zaoblení podle srovnávací tabulky. Výsledkem analýzy je konstatování, že zrna kameniva v maltě jsou např. semiovální až ovální, se stupněm zakulacení 0,2 – 0,8, případně lze počítáním zrn stanovit jejich procentuální zastoupení v jednotlivých tvarových stupních. Výsledek lze vyjádřit také graficky, jak ukazuje příklad (barevně vyznačená plocha) na obr. 9.



Obr. 9 Tabulka pro vizuální odhad stupně zakulacení a zaoblení zrn kameniva v maltě s příkladem grafického znázornění výsledků tvarové analýzy (tabulka se běžně používá v petrografii sedimentárních hornin [13]).

II.4 Identifikace potenciálních zdrojů karbonátových surovin pro výrobu pojiva v maltě

II.4.1 Postup prací při určování potenciálních zdrojů karbonátových surovin

Postup zahrnuje laboratorní analýzu pojiva v maltě s ohledem na podstatné srovnávací parametry, dále vyhledání pravděpodobného původního zdroje karbonátových hornin v lokalitě daného objektu, odběr vzorků hornin ze zdroje in situ a jejich analýzu, srovnání vzorků a posouzení materiálové shody.

- A. Provedeme **petrografický rozbor pojiva** ve výbrusu malty (kap. II.4.2.1) s ohledem na přítomnost a složení **zrn karbonátů**, **zrn nedopalu**¹⁸ a **hrudek** nerozmíchaného vápna.
- B. Provedeme **analýzu mineralogického a chemického složení** vápenného pojiva, karbonátových zrn a vápenných hrudek pro určení srovnávacích parametrů (kap. II.4.2.2).

Srovnávací parametry pro **vápenné pojivo**:

- a) podíl kalcitové a dolomitové složky v pojivu (příp. ve vápenných hrudkách);
- b) poměr MgO/SrO v pojivu¹⁹;
- c) asociace minerálů v karbonátových zrnech a v zrnech nedopalu (pokud se v pojivu vyskytují).

¹⁸ Úlomky nedostatečně vypálené karbonátové horniny, které si uchovávají informaci o složení původní použité suroviny.

¹⁹ Tento poměr se v průběhu pálení a hašení vápna téměř nemění.

- C. **Zhodnotíme lokální geologickou situaci** v okolí objektu (kap. II.5) s ohledem na výskyt karbonátových hornin vhodných pro výrobu vápna (přírozené a uměle vytvořené výchozy hornin).
- D. **Provedeme rešerši** relevantních dokumentů a map pro identifikaci historických těžebních míst karbonátových hornin v dané lokalitě (historické i současné mapy a plány, stavební dokumentace objektu, archivní prameny).
- E. **Vytipujeme** potenciální zdroje karbonátových hornin použitých k výrobě vápna (lomy, skalní výchozy, případně bloky či kusy hornin v eluviu).
- F. **Odebereme vzorky** karbonátových hornin na vytipovaných místech in situ (kap. II.1.3).
- G. Provedeme **analýzu mineralogického a chemického složení** odebraných vzorků karbonátových hornin pro určení srovnávacích parametrů (podobně jako v bodě B), tj.:
 - a) podíl kalcitové a dolomitové složky v hornině;
 - b) poměr MgO/SrO v hornině;
 - c) asociace minerálů v hornině.
- H. Provedeme **komparaci vzorku** pojiva (zrn, hrudek) z malty a vzorků karbonátových hornin z odběrových míst in situ na základě srovnávacích parametrů.
- I. **Vyhodnotíme materiálovou shodu** srovnávaných vzorků.

II.4.2 Analytické postupy pro určení srovnávacích parametrů pojiva

II.4.2.1 Petrografický rozbor pojiva ve výbrusu malty

Petrografický rozbor pojiva provedeme ve výbrusu malty s použitím standardního optického polarizačního mikroskopu. Cílem analýzy je určit **přítomnost a složení zrn karbonátů** (která se do vápna dostala jako „nečistota“ při jeho výrobě nebo přepravě) a zrn **nedopalu**²⁰. Optickou mikroskopií zjistíme také přítomnost **hrudek** nerozmíchaného vápna v pojivu, odpovídajících původnímu čistému vápnu.

II.4.2.2 Metody pro stanovení mineralogického a chemického složení pojiva malty

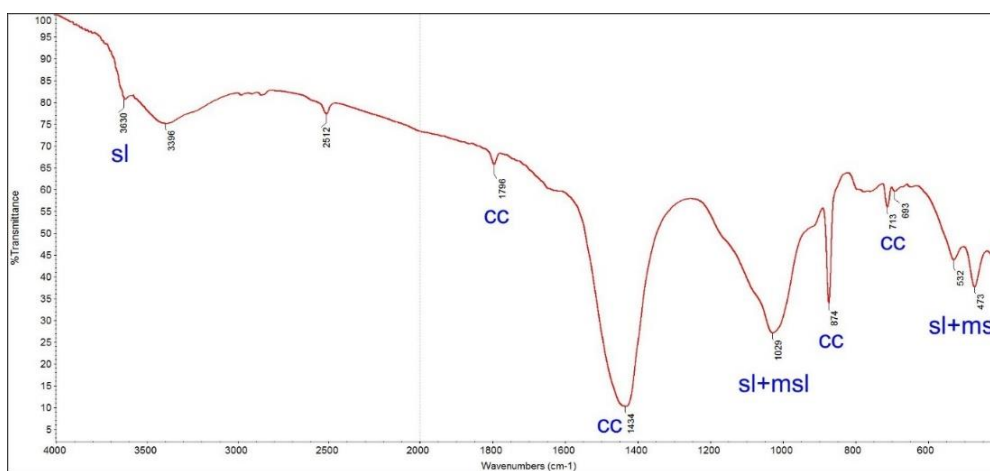
Vhodnou, rychlou a poměrně dostupnou metodou k **určení mineralogického složení pojiva** v maltě (a také složení vápenných a karbonátových zrn v pojivu) je **FTIR** (případně XRD).

Výhodou FTIR je možnost analyzovat relativně malá množství látek (1 až 2 mg). Ze vzorků rozetřených na analytickou zrnitost < 5 μm (viz kap. II.1.4) zhotovíme lisované tablety s bromidem draselným (KBr). K přípravě tablety použijeme navážku vzorku 1 až 2 mg a navážku KBr 200 mg. Směs vzorku s KBr

²⁰ Zrna karbonátů a nedopalu, stejně jako hrudky vápna, se u běžných vápenných malt vyskytují většinou pouze v malém množství a jsou nerovnoměrně rozmístěna ve hmotě pojiva. Tzv. horké malty bývají na tyto zbytky bohatší [6].

rozetřeme v třecí misce a převedeme v lisovací formě na tabletu. K lisování použijeme speciální hydraulický lis. Tabletů lisujeme ve vakuu po dobu 1 minuty, při zatížení 70-80 kN. Poté tabletu vyjmeme z formy a vložíme do držáku. Držák s tabletou umístíme do vzorkového prostoru FTIR spektrometru a provedeme měření spektra vzorku, transmisí metodou, ve střední infračervené spektrální oblasti, tj. v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm^{-1} [7]. Každý vzorek připravujeme a měříme shodným způsobem^{21 22}.

Výstupem z měření je FTIR spektrum. FTIR spektra jsou vyhodnocována speciálními SW, která jsou většinou součástí programového vybavení spektrometru. Pro spolehlivější interpretaci je však nutné porovnat naměřené spektrum s publikovanými databázemi a příklady FTIR spekter, např. [17, 39, 42, 51]. Příklad FTIR spektra vzorku pojiva z vápenné malty, s vyznačením charakteristických absorpčních pásů odpovídajících přítomným minerálům, ukazuje obr. 10.



Obr. 10 Příklad FTIR spektra pojiva ve vzorku vápenné malty (rozetleté pojivo ve frakci < 0,063 mm. V pojivu dominuje kalcit (cc), méně je slíd (sl) a metaslíd (msl), nepatrně je zastoupen křemen a živce.

Pro **určení chemického složení pojiva** je vhodné použít metodu **XRF**. Vzorky pomleté na zrnitost < 100 μm vysušíme do konstantní hmotnosti při teplotě 50 °C a vychladíme v exsikátorové skříni. Pro přípravu tablety smícháme 4 g vzorku s 1 g pojiva (práškový vosk). Směs vzorku a pojiva homogenizujeme rozetřením v achátové misce. Takto připravenou směs vsypeme do hliníkového kroužku o průměru 30 mm uloženého na nerezové podložce. Pomocí speciálního hydraulického lisu, za působení síly 150 kN po dobu 60 s, vylisujeme tabletu. Připravenou tabletu vyjmeme z podložky a vložíme do držáku, který umístíme do vzorkového podavače XRF spektrometru. Před začátkem vlastní analýzy zadáme parametry vzorku a měření do programu (především název vzorku a rychlost měření, případně další doplňující informace). Naměřená spektra jsou zpracována speciálním SW, který je součástí programového vybavení přístroje. Výstupem měření je chemické složení vzorku v hmotnostních procentech, vyjádřené nejčastěji v oxidech (viz příklad v tab. 4). Standardní součástí analýzy je také stanovení ztráty žíháním a určení obsahu CO_2 vázaného v karbonátech.

²¹ Pojivo malty může obsahovat rezidua primárního portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), který není karbonatizován. Tento portlandit reaguje při roztírání vzorku se vzdušným CO_2 a vlhkostí za vzniku kalcitu. Pro zamezení této reakce je vhodné analytický vzorek připravovat jako suspenzi v parafinovém oleji, tzn. roztírat vzorek v třecí misce spolu s kapkou parafinového oleje. Takto připravenou suspenzi pak nanášíme v tenké vrstvě mezi dvě KBr tablety a vkládáme do speciálního držáku.

²² Pro identifikaci složení vápenných hrudek a karbonátových zrn lze využít také metodu infračervené mikroskopie [53] na nekrytém výbrusu nebo na izolovaných zrnech. Vhodnost použití této metody v konkrétních případech je nutno konzultovat se zkušeným analytikem.

Tabulka 4 Příklad výsledku chemické analýzy vzorku pojiva z vápenné malty metodou XRF.

Analyt	Obsah [% hm.]
SiO ₂	19,38
TiO ₂	0,48
Al ₂ O ₃	6,75
Fe ₂ O ₃	4,39
MnO	0,07
MgO	0,59
CaO	36,48
K ₂ O	1,96
Na ₂ O	0,32
Cl	0,00
SO ₃	0,15
ZnO	0,01
Rb ₂ O	0,02
SrO	0,04
ZrO ₂	0,03
CO ₂	29,33
Σ	100,00

Stanovení podílu kalcitové a dolomitové složky v pojivu

Nejprve určíme, jaký druh karbonátu pojivo obsahuje, tj. kalcit (CaCO₃) nebo dolomit (CaMg(CO₃)₂). Použijeme k tomu metodu FTIR (nebo XRD). V tabulce 5 jsou uvedeny typické hodnoty absorpčních pásů pro kalcit a dolomit ve FTIR spektru.

Tabulka 5 Charakteristické absorpční pásy FTIR pro kalcit a dolomit [39]²³.

kalcit (CaCO ₃)			dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)		
vlnočet [cm ⁻¹]	intenzita pásu	šířka pásu	vlnočet [cm ⁻¹]	intenzita pásu	šířka pásu
712	silný	úzký	729	silný	úzký
877	silný	úzký	880	silný	úzký
1435	velmi silný	velmi široký	1450	velmi silný	velmi široký
1795	slabý	-	1815	slabý	-

²³ Jedná se o ideální hodnoty vlnočtů. Hodnoty pásů v reálném spektru se mohou mírně lišit vlivem použitého přístroje, chemického složení vzorku a velikosti částic.

Dále stanovíme chemické složení pojiva metodou XRF. Výstupem analýzy jsou procentuální podíly hlavních oxidů a stopových prvků ve vzorku (viz příklad v tab. 4). Mezi nimi jsou také CaO a MgO. Ze zjištěných obsahů CaO a MgO určíme obsah kalcitu (CaCO_3), resp. dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) v pojivu, jednoduchým stechiometrickým výpočtem. Příkladový výpočet je uveden v tabulce 6.

Obdobně pak provedeme stanovení podílu kalcitové a dolomitové složky ve srovnávacím vzorku karbonátové horniny, odebraném in situ na potenciální zdrojové lokalitě.

Tab. 6 Příklad výpočtu obsahu kalcitu a dolomitu ve vzorku vápenného pojiva.

Analyt	Obsah stanovený metodou XRF [% hm.]	Stechiometrický koeficient K	Obsah kalcitu ($\text{CaO} \times K$) [% hm.]	Obsah dolomitu ($\text{MgO} \times K$) [% hm.]
CaO	54,26	1,7848	96,84	
MgO	0,34	4,6131		1,57
Karbonát celkem			98,41	

Stanovení poměru MgO/SrO v pojivu

Z chemické analýzy provedené metodou XRF spočítáme poměr oxidů MgO/SrO v pojivu. Pokud je Sr ve výstupu z analýzy vyjádřeno jako prvek (obvykle v jednotkách *ppm*), převedeme obsah Sr na obsah SrO na základě jejich molárních hmotností.

Obdobně provedeme stanovení poměru MgO/SrO na srovnávacím vzorku karbonátové horniny, odebraném in situ na potenciální zdrojové lokalitě.

Určení typických minerálních asociací v karbonátových zrnech

Typické asociace minerálů v karbonátových zrnech určíme optickou mikroskopií výbrusu v kombinaci s FTIR spektroskopií (nebo XRD) zrn vyseparovaných z pojiva. Karbonátová zrna mohou být tvořena kalcitem a dolomitem a dále malým množstvím křemene, opálové hmoty, fylosilikátů (kaolinit, illit, muskovit, flogopit), fosfáty a dalšími minerály (jako jsou např. živce, mastek, apatit, chlorit apod.)²⁴. Asociace těchto minerálů pak hledáme také u srovnávacích vzorků karbonátových hornin, nalezených ve vytipovaných zdrojových lokalitách²⁵.

II.5 Informační zdroje

Při hledání pravděpodobných zdrojů těženého kameniva (nebo hornin, z kterých bylo kamenivo vyrobeno drcením) a karbonátových hornin pro výrobu vápna vycházíme především z geologické

²⁴ Kromě minerálních komponent zaměříme pozornost také na charakter rozptýlené uhelné hmoty, příp. výskyt fosilií [32, 43].

²⁵ Pro spolehlivější určení minerálů v karbonátové hornině metodou FTIR nebo XRD můžeme provést její rozpuštění v 5% roztoku HCl a mineralogickou analýzu provést na nerozpustném zbytku.

situace v okolí daného objektu. Základním zdrojem informací o geologické stavbě a petrografii hornin a zemin v konkrétní lokalitě jsou **geologické mapy** a tzv. **účelové geovědní mapy**. Česká geologická služba (ČGS) poskytuje bezplatný přístup k digitálním geologickým a tematickým mapám a některým databázím pomocí mapových aplikací a webových mapových služeb [26]. Pro hledání potenciálních surovinových zdrojů kameniva a karbonátových hornin využijeme zejména následující mapové aplikace:

- **Geovědní mapy 1:25 000** [27];
- **Geovědní mapy 1:50 000** [28];
- **Půdní mapa 1:50 000** [29];
- **Surovinový informační systém** (SurlS) [30].

Mapový archiv ČGS [31] obsahuje také rozsáhlou sbírku geovědních tištěných a rukopisných map a dokumentů, které je možné si prohlédnout ve studovně Knihovny ČGS a v badatelně archivu Genofond, a objednat si jejich digitalizaci nebo tisk, včetně tisku výřezů z mapových listů. V archivu Geofond jsou uloženy také detailní zprávy o geologických výzkumech konkrétních lokalit.

Z tištěných map lze pro účely metodiky doporučit např. „**Geologické mapy 1:200 000, mapy předčtvrtohorních útvarů**“. Území České republiky je pokryto celkem 25 mapovými listy, vydanými v 60. letech 20. století Ústředním ústavem geologickým ČSSR. Tyto mapy byly publikovány v tištěné verzi (např. [50]) a ke každému mapovému listu jsou k dispozici také tištěné vysvětlivky obsahující informace o petrografii hornin a těžných surovin (např. [48]).

Dále je k dispozici např. průběžně aktualizovaný „**Soubor geologických a ekologických účelových map přírodních zdrojů v měřítku 1:50000**“, obsahující rovněž mapy ložisek nerostných surovin. K tomuto souboru jsou opět vydávány tištěné vysvětlivky (např. [5]).

V geologických mapách jsou vyznačeny mimo jiné **výskyty terasových sedimentů a sedimentů recentních vodních toků** (potenciální zdroje těžného kameniva) a **výskyty skalních hornin** (potenciální zdroje surovin pro výrobu drceného kameniva). Při hledání zdrojů karbonátových hornin se zaměříme především na **vápence, dolomity** nebo **mramory** (krystalické vápence). V půdních mapách lze dohledat také případné výskyty travertinů a tzv. lučních kříd (jemnozrnných karbonátových sedimentů s vysokým obsahem CaCO_3).

Srovnávací parametry, jak kameniva v maltě, tak vápenného pojiva, lze porovnat s publikovanými údaji o vlastnostech kameniv a hornin z ložisek, které jsou těženy v současnosti. Poměrně podrobným zdrojem takových informací je monografie **Vápence a písky Čech, Moravy a Slezska** [2] nebo také dvoudílná monografie **Ložiska nerudných surovin ČR** [34, 35].

II.6 Zpracování analytické zprávy

Na základě výsledků provedených analýz a měření vypracujeme analytickou zprávu, která bude obsahovat zejména následující data a informace:

- název a adresu pracoviště, kde byl rozbor proveden;
- jméno a adresu zadavatele rozboru;
- požadavky na rozbor ze strany zadavatele (zadání rozboru);
- informace o místě a podmínkách odběru vzorku malty (kap. II.1.1);

- základní informace o dodaném vzorku malty (kap. II.1.1) a jeho makropopis (kap. II.2);
- informace o místě a podmínkách odběru srovnávacích vzorků kameniva a hornin in situ (kap. II.1.2 a kap. II.1.3);
- stručný metodický postup a popis použitých analytických metod (způsob zpracování vzorku a přípravy preparátů, použitá analytická zařízení, podmínky měření);
- výsledky měření a analýz formou tabulek, grafů, spekter, obrazové dokumentace nebo analytických protokolů;
- interpretaci výsledků měření a analýz;
- posouzení shody srovnávaných vzorků a diskuzi k původu surovin pro výrobu materiálových komponent;
- shrnutí výsledků rozboru a závěr.

III. SROVNÁNÍ „NOVOSTI POSTUPŮ“ OPROTI PŮVODNÍM POSTUPŮM A JEJICH ZDŮVODNĚNÍ

III.1 Celkový přínos metodiky

Metodika poskytuje přehledný návod, jak postupovat při identifikaci pravděpodobných zdrojů surovin, použitých pro přípravu kameniva a pojiva ve vápenných zdicích a omítkových maltách historických stavebních objektů. Určení zdrojových přírodních surovin je klíčové nejen pro volbu kompatibilních materiálů pro náhradu chybějících či degradovaných stavebních prvků, ale také pro poznání širších souvislostí produkce a pohybu stavebních materiálů v dané lokalitě či regionu, vzniku stavby a jejího historického vývoje. Metodika zahrnuje zásady pro odběr vzorků malt v historických objektech a terénní odběry srovnávacích vzorků kameniva a hornin z potenciální přírodních zdrojů in situ. Definuje rozhodné srovnávací materiálové parametry a popisuje analytické metody a postupy pro jejich stanovení. Doporučuje zdroje map, dokumentů a odborné literatury, které lze při identifikaci surovinových zdrojů využít. Kromě hlavního účelu, kterým je hledání autentických materiálů z původních zdrojů, je metodika využitelná také pro vzájemnou komparaci vzorků malt s ohledem na jejich lokalizaci v objektu nebo období či stavební etapu, v které byly malty vyrobeny a aplikovány. Metodika představuje komplexní a srozumitelnou oporu pro odborníky z památkářské a archeologické praxe.

III.2 Zavedení nových postupů analýzy

Metodika představuje nový přístup k materiálové analýze vzorků historických vápenných malt, zacílený na identifikaci pravděpodobných původních přírodních zdrojů surovin, použitých pro výrobu hlavních materiálových komponent malty, tj. kameniva (plniva) a vápenného pojiva. Metodika zahrnuje jak optimální výběr laboratorních metod materiálové analýzy, tak průzkumné práce a vzorkování v terénu, doporučuje rozhodná srovnávací materiálová kritéria i dostupné informační zdroje. Takto komplexně pojatý a prakticky zaměřený postup nebyl v této oblasti dosud publikován.

IV. UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY – PRO KOHO JE URČENA A JAK BUDE UPLATŇOVÁNA

Metodika je určena především pro odborné pracovníky v oblasti archeologie a památkové péče, zabývající se problematikou původu a vlastností historických stavebních materiálů a metodami profesionální obnovy či rekonstrukce stavebních materiálů v historických stavbách a dochovaných archeologických objektech. Využití navrženého analytického postupu umožní:

1. charakterizovat materiálové vzorky různých typů historických malt s vápenným pojivem, především z hlediska složení a vlastností jejich hlavních komponent, tj. kameniva a pojiva;
2. určit rozhodné srovnávací materiálové parametry komponent a na jejich základě identifikovat potenciální původní zdroje kameniva a hornin, použitých pro přípravu malt a analyticky ověřit jejich materiálovou shodu s materiálem v historickém objektu;
3. vzájemně srovnávat složení a vlastnosti vzorků vápenných malt s ohledem na jejich lokalizaci v objektu, období jejich vzniku, stavební etapu, technologické postupy přípravy apod.

V. SOUVISEJÍCÍ LITERATURA

[1] AGGELAKOPOULOU, E., BAKOLAS, A., MOROPOULOU, A. Properties of lime–metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. *Applied Clay Science*, 2011. Vol. 53, No. 1, pp 15-19.

[2] ANTOŠ, P., ANTOŠOVÁ, B., BRŮNA, V., ČMELÍK, J., HÁJKOVÁ, P., KOUTNÍK, P., PACINA, J., RYŠÁNEK, P. Vápence a písky Čech, Moravy a Slezska. Ústí nad Labem: Univerzita J. A. Purkyně, 2015. 347 s.

[3] ARIZZIA, A., VILES, H., CULTRONE, G. Experimental testing of the durability of lime-based mortars used for rendering historic buildings. *Construction and Building Materials*, 2012. Vol. 28, No. 1, pp. 807-818.

[4] BLAEUER, C., KUENG, A. Examples of microscopic analysis of historic mortars by means of polarising light microscopy of dispersions and thin sections. *Materials Characterization*, 2007. Vol. 58, No. 11, pp. 1199-1207.

[5] BURDA J. et al. *Vysvětlivky k souboru geologických a ekologických účelových map přírodních zdrojů v měřítku 1:50 000, List 14 – 11 Nové Město nad Metují*. Praha: Český geologický ústav, 1998. 60 s.

[6] COPSEY, N. *Hot mixed lime and traditional mortars*. Ramsbury: Crowood Press, 2019. 178 s.

[7] ČECH BARABASZOVÁ, K., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., HOLEŠOVÁ, S., RITZ, M., SIMHA MARTYNKOVÁ, G. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno: CERM, 2012. 194 s. ISBN 78-80-7240-810-6.

[8] ČSN EN 933-1: 1998. Zkoušení geometrických vlastností kameniva - Část 1: Stanovení zrnitosti – Sítový rozbor. Praha: Český normalizační institut, 1998. 11 s.

- [9] ČSN EN 1015-1:1999. Zkušební metody malt pro zdivo - Část 1: Stanovení zrnitosti (sítovým rozborem). Praha: Český normalizační institut, 1999. 10 s.
- [10] ČSN 72 1153: 1983 Petrografický rozbor přírodního stavebního kamene. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1983. 8 s.
- [11] ČSN EN 12407: 2001 Zkušební metody přírodního kamene - Petrografický rozbor. Praha: Český normalizační institut, 2001. 9 s.
- [12] DIVYA RANI, S., RAHUL, A.V., SANTHANAM, M. A multi-analytical approach for pore structure assessment in historic lime mortars. *Construction and Building Materials*, 2021. Vol. 272.
- [13] DUDEK, A., FEDIUK, F., PALIVCOVÁ, M. *Petrografické tabulky – příručka petrografické mikroskopie a atlasem struktur a textur*. 2. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1962. 303 s.
- [14] ELSEN, J. Microscopy of historic mortars - a review. *Cement and Concrete Research*, 2006. Vol. 36, pp. 1416–1424.
- [15] EN 16085. *Conservation of Cultural property - Methodology for sampling from materials of cultural property - General rules*. Brussels: CEN, 2012.
- [16] ERGENC, D., FORT, R., VARAS-MURIEL, M. J., ALVAREZ DE BUERGO, M. Mortars and plasters – How to characterize aerial mortars and plasters. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2021. Vol. 13, No. 197, 28 p.
- [17] FARMER, V. C. (ed.) *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, 1974. 539 p.
- [18] GENESTAR, C., PONS, C., MÁS, A. Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain). *Analytica Chimica Acta*, 2006. Vol. 557, pp. 373–379.
- [19] GÖTZE, J., PLÖTZE, M., HABERMANN, D. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. *Mineralogy and Petrology*, 2001. Vol. 71, pp. 225–250.
- [20] GREGEROVÁ, M., FOJT, B., VÁVRA, V. *Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů*. Brno: Moravské zemské muzeum, 2002. 310 s. 2 příl.
- [21] GREGEROVÁ, M., VŠIANSKÝ, D., KURDÍKOVÁ, L. Provenance study of limestones used for historical mortar production in the Great Moravian archaeological site Břeclav-Pohansko, Czech Republic. In: *Mineral deposit research for a high-tech world. Proceedings of the 12th SGA Biennial Meeting 2013*, Vol. 4, pp. 1792-1795.

- [22] HANEEFA, K.M., DIVYA RANI, S., RAMASAMY, R., SANTHANAM, M. Microstructure and geochemistry of lime plaster mortar from a heritage structure. *Construction and Building Materials*, 2019. Vol. 225, pp. 538–554
- [23] HORMES, J., DIEKAMP, A., KLYSUBUN, W., BOVENKAMP, G.-L., BÖRSTE, N. The characterization of historic mortars: A comparison between powder diffraction and synchrotron radiation based X-ray absorption and X-ray fluorescence spectroscopy. *Microchemical Journal*, 2016. Vol. 125, pp. 190-195.
- [24] HOŠEK, J., MUK, J. Omítky historických staveb. Praha: SPN, 1989. 143 s.
- [25] HUGHES, J. J., CUTHBERT, S. J. The petrography and microstructure of medieval lime mortars from the west of Scotland: Implications for the formulation of repair and replacement mortars. *Materials and Structures*, 2000. Vol. 33, pp 594-600.
- [26] <http://www.geology.cz/extranet/mapy>
- [27] <https://mapy.geology.cz/geocr25/>
- [28] <https://mapy.geology.cz/geocr50/>
- [29] <https://mapy.geology.cz/pudy/>
- [30] <https://mapy.geology.cz/suris/>
- [31] <http://www.geology.cz/extranet/mapy/archiv>
- [32] JANOČKO, J. et al. *Základy environmentálnej sedimentológie*. Prešov: Vydavateľstvo Michala Vaška, 1999. 260 s.
- [33] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 131 s.
- [34] KUŽVART, M. et al. *Ložiska nerudných surovin ČSR*. Praha: Univerzita Karlova, 1983. 521 s.
- [35] KUŽVART, M. et al. *Ložiska nerudných surovin ČR II*. Praha: Univerzita Karlova, Nakladatelství a vydavatelství JP, 1992. 631 s.
- [36] LARKIN, P. J. *IR and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Amsterdam: Elsevier, 2011. 228 s.
- [37] LOUREIRO, A. M. S., PAZ, S. P. A., ROSÁRIO VEIGA, M., ANGÉLICA, R.S. Assessment of compatibility between historic mortars and lime-metakaolin restoration mortars made from amazon industrial waste. *Applied Clay Science*, 2020. Vol. 198.
- [38] MICHOLINOVÁ, D. Příprava vápenných malt v péči o stavební památky. 2. vyd. Praha: Informační centrum ČKAIT a NPÚ, 2014. 73 s.

- [39] MOENKE, H. *Mineralspektren II*. Berlin: Akademie-Verlag, 1966.
- [40] MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A., BISBIKOU, K. Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta*, 1995. Vol. 269/270, pp. 779-795
- [41] NOVOTNÁ, M., KARHAN, J., PECHOVÁ, D. *Metody instrumentální analýzy při průzkumu památek*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2001. 107 s.
- [42] NYQUIST, R., KAGEL, R. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*. London: Academic Press, 1971. 500 p.
- [43] PETRÁNEK, J. *Usazené horniny*. Prešov: Vydavateľstvo Michala Vaška, 1999. 260 s.
- [44] SCALA, A., GABBRIELLI, F., GIAMELLO, M., MUGNAINI, S. Archaeometric analysis of building mortars used in the historic centre of Siena (Italy) between the 13th and 16th centuries. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2021. Vol. 35.
- [45] SENA DA FONSECA, B., FERREIRA PINTO, A.P., VAZ SILVA, D. Compositional and textural characterization of historical bedding mortars from rubble stone masonries: Contribution for the design of compatible repair mortars. *Construction and Building Materials*, 2020. Vol. 247.
- [46] SLÍŽKOVÁ, Z., NOVOTNÝ, J., FRANKEOVÁ, D. (Eds.) *Materiálová, technologická a ekonomická příprava restaurátorských zásahů na sochařských dílech a architektuře*. Praha: ÚTAM, 2018. 146 s.
- [47] STEFANIDOU, M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars. *Construction and Building Materials*, 2010. Vol. 24, pp. 2572–2578
- [48] SVOBODA J. et al. *Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1:200000, M-33-XXIII Česká Třebová*. Praha: Nakladatelství ČSAV, 1962. 245 s. + přílohy.
- [49] TENCONI, M., KARATASIOS, I., BALA'AWI, F., KILIKOGLU, V. Technological and microstructural characterization of mortars and plasters from the Roman site of Qasr Azraq, in Jordan. *Journal of Cultural Heritage*, 2018. Vol. 33, pp. 100–116.
- [50] ÚSTŘEDNÍ ÚSTAV GEOLOGICKÝ. *Geologická mapa ČSSR: mapa předčtvrtohorních útvarů 1:200 000, M-33-XXIII Česká Třebová*. Reprodukcčně zpracoval a vytiskl Kartografický a reprodukční ústav v Praze, 1963. 800 mm × 960 mm.
- [51] VAN DER MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam, Oxford, NY: Elsevier Science Ltd, 1976. 396 p.
- [52] VIAENE, W., WAELKENS, M., OTTENBURGS, R., CALLEBAUT, K. An archaeometric study of mortars used at Sagalassos, in: M.Waelkens (Ed.), *Sagalassos IV Acta Archaeologica Lovaniensia Monographiae*, Vol. 9. Leuven: University Press, 1997, pp. 402–422.

[53] WILHELM, P. Applications of FT-IR microscopy with materials analyses. *Micron*, 1996. Vol. 27, No. 5, pp. 341-344.