



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací**

Válek, Jan  
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-511544>

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

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

Datum stažení: 21.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

## Metodika: Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací

Jan Válek<sup>1\*</sup>, Kristýna Kotková<sup>1</sup>, Anna Fialová<sup>1</sup>, Petr Kozlovce<sup>1</sup>, Karolína Králová<sup>1</sup>, Ivo Světík<sup>2</sup>, Kateřina Pachnerová Brabcová<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR v. v. i., Prosecká 76, 190 00 Praha 9

<sup>2</sup> Ústav jaderné fyziky AV ČR v.v.i., Husinec - Řež, čp. 130, 250 68 Řež

\* korespondenční autor: Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR v. v. i., Prosecká 76, 190 00 Praha 9, valek@itam.cas.cz, +420 225 443 290

V Praze, 25. října 2022

Metodika je výsledkem výzkumného projektu „**Možnosti radiouhlíkového datování historických malt**“ (DG20P02OVV028), podporovaného v letech 2020-2022 Ministerstvem kultury ČR v rámci výzkumného programu NAKI II

## Obsah:

1	Úvod.....	1
1.1	Současný postup předúpravy vzorků .....	1
1.2	Výběr, odběr a příprava vzorků .....	3
2	Cíl a zdůvodnění metodiky .....	4
3	Využití metodiky a návrh možných uživatelů.....	4
4	Postup předúpravy vzorků pomocí mechanické separace .....	4
4.1	Vybavení pro mechanickou separaci .....	4
4.2	Postup mechanické separace.....	5
4.3	Komplikace, které provází mechanickou separaci.....	10
5	Kontrola kvality separovaného materiálu pro radiouhlíkové datování pomocí katodové luminiscence (CL).....	12
5.1	Příprava vzorku na ověření přítomnosti geogenního karbonátu pomocí CL .....	12
5.2	Přístrojové vybavení .....	12
5.3	Analýza pomocí katodové luminiscence .....	13
6	Srovnání mechanické separace s výsledky sekvenční chemické separace .....	14
7	Závěr, praktické shrnutí .....	16
	Přehled použité literatury .....	17

Příloha 1 Princip metody radiouhlíkového datování karbonátového pojiva malt

Příloha 2 Vzorový příklad využití

# 1 Úvod

Radiouhlíková datace je metoda běžně používaná pro určení stáří celé řady organických materiálů. Ve vzorcích historické malty ale nebývá organický materiál dostupný v dostatečném množství, a pokud ano, nemusí jeho stáří nutně odpovídat době vzniku samotné malty. Proto je pro datování historické malty vhodnější využít uhlíku vázaného přímo ve struktuře vápenné malty. Aby bylo dosaženo co nejpřesnějších výsledků, je potřeba odebrat vzorek z vhodného místa studované stavební konstrukce, a dále ze vzorku separovat čistou pojivou frakci. Při tomto zpracování vzorků dochází nejen k oddělení pojiva od kameniva, ale při vhodně zvolené separační metodě dochází také ke snižování obsahu kontaminantů ovlivňujících výsledek datace. Metod, které se používají k separaci pojiva, je více, všechny jsou však založeny na využití rozdílů fyzikálně-chemických vlastností mezi požadovanou pojivou frakcí a nežádoucími kontaminanty, jako jsou například hustota nebo rychlost reakce s kyselinou. Úspěšnost separačního procesu je ověřována analytickými metodami. Teprve tato přečištěná pojivá frakce může být použita pro radiouhlíkovou dataci.

## *Radiouhlíkové datování karbonátového pojiva malt*

Kalendářní stáří historických malt se určí na základě poločasu přeměny  $^{14}\text{C}$  (jeho úbytku v závislosti na čase) absorbovaného během zrání vápenného pojiva. Zastoupení isotopů uhlíku ve vzorku pojiva (analýza  $^{14}\text{C}$ ) je provedeno urychlovačovou hmotnostní spektrometrií. Pro převod mezi konvenčním radiouhlíkovým stářím, které je výsledkem analýzy  $^{14}\text{C}$  (vyjádřeno jako  $^{14}\text{C BP}$ ) na intervaly let kalibrovaného stáří se využívá kalibrační křivka. Základní principy metody jsou stručně popsány v *Příloze 1*.

### 1.1 Současný postup předúpravy vzorků

Separční procesy využívané v současnosti pro získání datovatelné karbonátové frakce z vápenných malt lze rozdělit do tří skupin, a to na chemickou separaci, fyzikální separaci a na separaci termickým rozkladem. V praxi převažují chemické a fyzikální metody, termický rozklad je využíván v menší míře.

Chemická separace je založená na postupném rozkladu vzorku malty kyselinou.<sup>1</sup> Princip této metody vychází z předpokladu, že uhličitánové složky pojiva, které mají stejné chemické složení, ale vznikly v různých časech a z různých příčin, reagují v přítomnosti kyseliny různou rychlostí. Pokud je oxid uhličitý uvolňovaný při reakci uhličitanu s kyselinou jímán postupně v předem daných časových frakcích, lze tak oddělit frakce uvolněné z případných datačních kontaminantů, datovat pouze karbonátové částice vzniklé v zájmovém období (karbonatace malty) a zpřesnit tak výsledek datační analýzy.<sup>2</sup> Pravděpodobně nejčastější provedení chemické separace spočívá v jemném nadrcení malty a jejím přesátí za účelem získání pojiva (využívá se velikostní frakce zrn 0–63  $\mu\text{m}$ , někdy též 40–63  $\mu\text{m}$ ) a následném vystavením získané pojivé frakce působení zředěné kyseliny fosforečné ve vakuu.<sup>3</sup> Tímto způsobem lze datovat nejen

<sup>1</sup> Heinemeier et al. 2010

<sup>2</sup> Frankeová et al. 2022

<sup>3</sup> Heinemeier et al. 2010

separovanou pojivou frakci, ale také nerozdružené vápenné kusy, které pocházejí ze suroviny použité k výrobě vápna/z jejího zpracování, a které se dají manuálně vytrdit při drcení malty.<sup>4</sup>

Principem fyzikální separace je mechanické rozdužení malty a následné oddělení částic pojiva o konkrétní velikosti. To probíhá na základě odlišných fyzikálních vlastností, nejčastěji se jedná o sedimentační vlastnosti v suspenzi. Vzhledem k četným možnostem mechanického rozdužení vzorku a následného způsobu separace pojivé frakce je mechanická separace nejvíce variabilní metodou. Vybrané publikované postupy mechanické separace jsou podrobně popsány níže.

Nejméně používaná metoda termické separace využívá k uvolnění oxidu uhličitého zahřátí přesátého pojiva (frakce 0–63 $\mu$ m) nad teplotu rozkladu uhličitánů. Zpočátku výzkumu byl vzorek pojiva v práškové podobě zahříván co nejrychleji na dostatečně vysokou teplotu (tj. 900 °C),<sup>5</sup> v pozdějších provedeních začalo být používáno postupné zahřívání vzorku na předem zvolené teploty a jímání jednotlivých tepelných frakcí uvolňovaného oxidu uhličitého.<sup>6</sup> Tímto postupem lze odstranit vliv některých kontaminantů, jako jsou např. vrstvené dvojité hydroxidy (tzv. LDH – layered double hydroxides), které uvolňují oxid uhličitý už při zahřátí na 120–200 °C.<sup>7</sup> V některých laboratořích je proto zahřátí vzorku na konkrétní teplotu zařazeno do předúpravy materiálu před samotnou chemickou nebo mechanickou separací.<sup>8</sup> Rozlišení antropogenního uhličitánu od ostatních kontaminantů při vyšších teplotách se ale prozatím ukazuje jako velmi obtížné.<sup>9</sup>

#### *Způsoby mechanická separace*

Postup mechanické separace nejméně náročný na instrumentální vybavení publikoval kolektiv z univerzity v Padově.<sup>10</sup> Základem tohoto postupu je využití gravimetrické sedimentace suspenze částic pojiva. Vzorek malty je před zpracováním ručně očištěný od povrchových nečistot a následně jemně ručně rozdužený. Dostatečně rozdužený vzorek je zalit roztokem hexametfosforečnanu sodného, který funguje jako deflokulant a brání tak usazování jemných částic pojiva. Takto připravená suspenze je umístěna na 20 min do ultrazvukové lázně a následně je ponechána 24 h v odměrném válci o objemu 500 ml. Během této doby dochází k rozdělení částic v objemu suspenze podle velikosti na základě Stokesova zákona. Po 24 h je opatrně odebrána vrchní vrstva suspenze, ve které se vyskytují částice o velikosti kolem 2–5  $\mu$ m. Odebraný podíl je zfiltrován pomocí vakuové pumpy přes anorganický filtr s prostupností 0,1  $\mu$ m. Po usušení zfiltrovaných částic je tak získána pojivá frakce o velikosti částic 0,1–5  $\mu$ m. Tento postup byl použit jako výchozí pro metodu popsanou v této metodice.

Na podobném principu je postavena metoda mechanické separace, kterou publikoval kolektiv z Baskické university.<sup>11</sup> Základní rozdíl je v několikerém opakování sedimentace a odběru vrchní vrstvy suspenze, využití centrifugace a absenci deflokulačního činidla. Stejně jako v předchozím postupu i zde se začíná oškrábáním několika mm povrchu maltového vzorku a jeho jemným ručním rozdužením. Sypký vzorek je následně zalit přečištěnou vodou a umístěn v uzavřené nádobě na 10 min do ultrazvukové lázně. Poté je suspenze protřepána

---

<sup>4</sup> Lindroos et al. 2018

<sup>5</sup> Labeyrie a Delibrias 1964

<sup>6</sup> Daughjerg et al. 2021, Toffolo et al. 2020, Barrett et al. 2021

<sup>7</sup> Ponce-Antón et al. 2018

<sup>8</sup> Toffolo 2018

<sup>9</sup> Daughjerg et al. 2021

<sup>10</sup> Ricci et al. 2019, Addis et al. 2019

<sup>11</sup> Ponce-Antón et al. 2018

a ponechána 5 min stát. Z odstáté suspenze je odebrána vrchní vrstva, která obsahuje částice o velikosti 2–20  $\mu\text{m}$ . Po naředění přečištěnou vodou je odebraná frakce opět ultrazvukována, následně je pro rychlejší usazení částic centrifugována a z povrchu je odebrána frakce s velikostí částic do 2  $\mu\text{m}$ . Odebraná frakce je ještě jednou naředěna, ultrazvukována a centrifugována. Po odebrání vrchní vrstvy, která obsahuje částice menší než 0,5  $\mu\text{m}$ , zůstává v nádobce suspenze s částicemi o velikosti 0,5–2  $\mu\text{m}$ , která je po usušení použita pro radiouhlíkovou dataci.

Ruční rozduřování maltových vzorků, které využívají obě uvedené metody mechanické separace, je nejen fyzicky náročné, ale především u něj nelze zaručit reprodukovatelné podmínky. Z tohoto důvodu byly publikovány metody, které pro rozduření celistvých vzorků malt využívají postupy, které by ruční rozduření usnadnily a snížily by dopad jeho nereprodukovatelnosti na přesnost výsledků. Příkladem je metoda Cryo2SoniC (Cryobreaking, Sonication, Centrifugation).<sup>12</sup> K rozduření malty je v tomto případě použito opakovaného zmrazování vzorků v kapalném dusíku a jejich rozmrazování při zvýšené teplotě. Vzorky narušené dostatečným počtem zmrazovacích cyklů jsou pak jemně rozduřeny pomocí úderů tupým předmětem, např. kladivem. Získaný sypký materiál je následně filtrován za mokra přes filtr o propustnosti 500  $\mu\text{m}$ , získaný filtrát je po usušení a opětovném zalití vodou vystavený ultrazvukové lázni. Jemné částice uvedené do vlnění působením ultrazvuku jsou odebrány a po usušení použity pro dataci. Výchozí metoda byla postupně modifikována především přidáváním mineralogické charakterizace vzorku, ale také úpravou jednotlivých kroků purifikačního procesu.<sup>13</sup>

## 1.2 Výběr, odběr a příprava vzorků

Pro dobrou kvalitu radiouhlíkové datace malt a možnost výsledky interpretovat v rámci archeologického nebo stavebněhistorického kontextu je velmi důležitý také správný výběr a odběr samotného vzorku pro dataci. Touto problematikou se podrobněji zabývá Metodika: Výběr vzorků malt pro radiouhlíkové datování.<sup>14</sup>

Před samotnou přípravou vzorků pro dataci v laboratoři vzorky prohlédneme, v případě nutnosti necháme vysušit, provedeme kontrolu odebraného množství. Vzorky poté kvalitně fotograficky zdokumentujeme, eventuálně opatrně odstraníme veškeré viditelné znečištění (prach, zemina a podobně). V případě, že jsou ve vzorku patrné organické příměsi (dřevěné uhlí, dřevo, sláma, klasy atd.) je vhodné je odebrat a podstoupit rovněž na analýzu  $^{14}\text{C}$ . Také je vhodné vzorek rozdělit a část ponechat pro další doplňkové či kontrolní analýzy. Zjištěné informace a pořízené fotografie zaneseme do odběrového protokolu/další evidence. Poté je možné přistoupit k samotné přípravě vzorků pro datování.

---

<sup>12</sup> Arnau et al. 2016, Marzaioli et al. 2013

<sup>13</sup> Addis et al. 2019

<sup>14</sup> Podrobnější popis odběru vzorků viz Metodika: Výběr vzorků malt pro radiouhlíkové datování

## 2 Cíl a zdůvodnění metodiky

Cílem metodiky je stanovit postup pro mechanickou separaci pojiva z malt pro stanovení jejich stáří radiouhlíkovou metodou. Spolu s postupem souvisí i způsob ověřování kvality přečištění pomocí optické mikroskopie doplněné o katodovou luminiscenci.

Předmětem je vypracování nové metodiky na základě současného stavu poznání. Metodika je nezbytná pro kvalitní zpracování vzorků historických malt, které je nově v českém prostředí možné analyzovat pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) na pracovišti ÚJF AV ČR, v. v. i. v Řeži.

## 3 Využití metodiky a návrh možných uživatelů

Metodika je určena pracovníkům odborných laboratoří, které se zabývají přípravou vzorků pro radiouhlíkovou dataci. Metodika předkládá základní postup přípravy vzorků v podobě podrobného popisu ověřeného způsobu mechanické separace pojiva ze vzorků vápenných malt. Tento postup je možné jednoduše modifikovat na základě zkušeností odborných pracovníků a potřeb konkrétních vzorků. Metodika je veřejným dokumentem, který bude k dispozici v dostupných online databázích a informačních systémech. Metodika bude uplatněna při spolupráci nezávislých laboratoří s pracovišti, které provozují urychlovačovou hmotnostní spektrometrii. Konkrétním případem, na kterém byla metodika odzkoušena, je spolupráce pracovišť Ústavu teoretické a aplikované mechaniky AV ČR a Ústavu jaderné fyziky AV ČR.

## 4 Postup předúpravy vzorků pomocí mechanické separace

### 4.1 Vybavení pro mechanickou separaci

#### *Přístrojové vybavení*

- ultrazvuková lázeň
- centrifuga
- vývěva
- úpravna vody
- varná deska /rychlovarná konvice na ultračistou vodu

#### *Ostatní laboratorní materiál*

- uzavíratelná láhev na vodu vhodného objemu
- filtrační zařízení
- lodičky a lžičky na vážení
- kádinky 250 ml
- kádinky 150 ml
- odměrné válce 500 ml
- skleněné tyčinky
- pipeta+balónek /automatická pipeta
- centrifugační lahvičky

- Petriho misky
- kleště, kladivo, pinzeta, špachtle apod.

#### *Spotřební materiál a chemikálie*

- hexametafosforečnan sodný
- membránový filtr 0,1  $\mu\text{m}$
- Parafilm M, alobal, laboratorní rukavice atd.
- ultračistý methanol 99,9 %
- plynný dusík

## 4.2 Postup mechanické separace

Při přípravě vzorků pro dataci se snažíme o naprostou minimalizaci možností kontaminace uhlíkem. Se vzorky manipulujeme v co nejčistším prostředí, používáme rukavice a veškeré nástroje a nádoby musí být vždy předem řádně opláchnuto 10% roztokem kyseliny chlorovodíkové (HCl) a poté dvakrát ultračistou vodou. Voda používaná při všech postupech by měla být ultračistá a také s ohledem na možnou přítomnost rozpuštěného  $\text{CO}_2$  dekarbonovaná. Materiálům, které nelze řádně očistit je třeba se při zpracování vzorků vyhnout, nebo jejich čistotu zabezpečit jinak-například na kleště používané k drcení vzorků je možné natáhnout laboratorní rukavice.

V úpravě vody (Adrona Integrity + HPLC) je předem připraveno dostatečné množství ultračisté vody, která je krátkým varem zbavena  $\text{CO}_2$  a aby nedocházelo k zpětnému rozpouštění uhlíku z ovzduší, chladne v uzavřených lahvích o vhodném objemu. K přípravě jednoho vzorku potřebujeme 500 ml vody, vodu je ale nutné připravit v přebytku – například na přípravu tří vzorků připravíme minimálně 2 l vody. Do takto připravené a zchladlé vody je následně přidán defluktuant hexametafosforečnan sodný  $(\text{NaPO}_3)_n$  v množství 1 g/1000 ml a tím vznikne roztok „agentu“ pro další přípravu vzorků. Po přidání „agentu“ vodu řádně promícháme a před použitím se přesvědčíme, že se defluktuant rozpustil bezzbytku.

Vzorek historické malty je očištěn od případných nečistot (prach, zemina apod.), pokud se v pojivu nachází například uhlíky, kousky dřeva, či vápenné agregáty, pak je opatrně separujeme – mohou být datovány samostatně.<sup>15</sup> Připravený vzorek malty je opatrně a jemně rozdrcen, a to nejlépe jen za pomoci rukou, případně kleští (obr. 1). Pro analýzu je vhodné použít minimálně 30 g vzorku, při nižší navážce pravděpodobně nebude separováno dostatečné množství materiálu pro analýzu. Navážka je závislá na obsahu vápna v maltě, proto je pro chudé malty vhodné navážku zvýšit, obvyklé množství se pohybuje v rozpětí 30–40 g. Vzorek je následně navážen do 250 ml kádinky, která je doplněna připraveným roztokem hexametafosforečnanu sodného na 200 ml a promíchán skleněnou tyčinkou. Kádinka je uzavřena pomocí Parafilmu a alobalu (Parafilm – alobal – Parafilm) a umístěna do ultrazvukové lázně na 20 minut k rozvolnění vzorku.

---

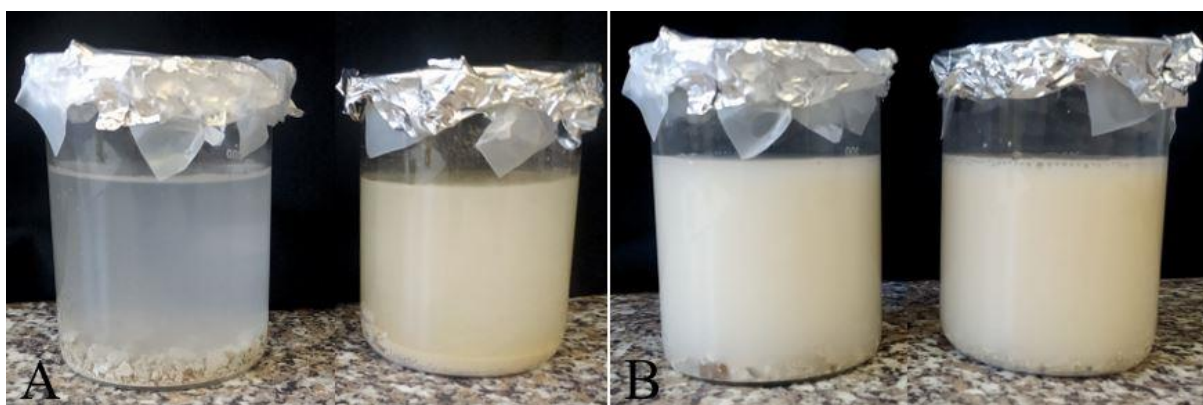
<sup>15</sup> Pachnerová Brabcová et al. 2022a a 2022b



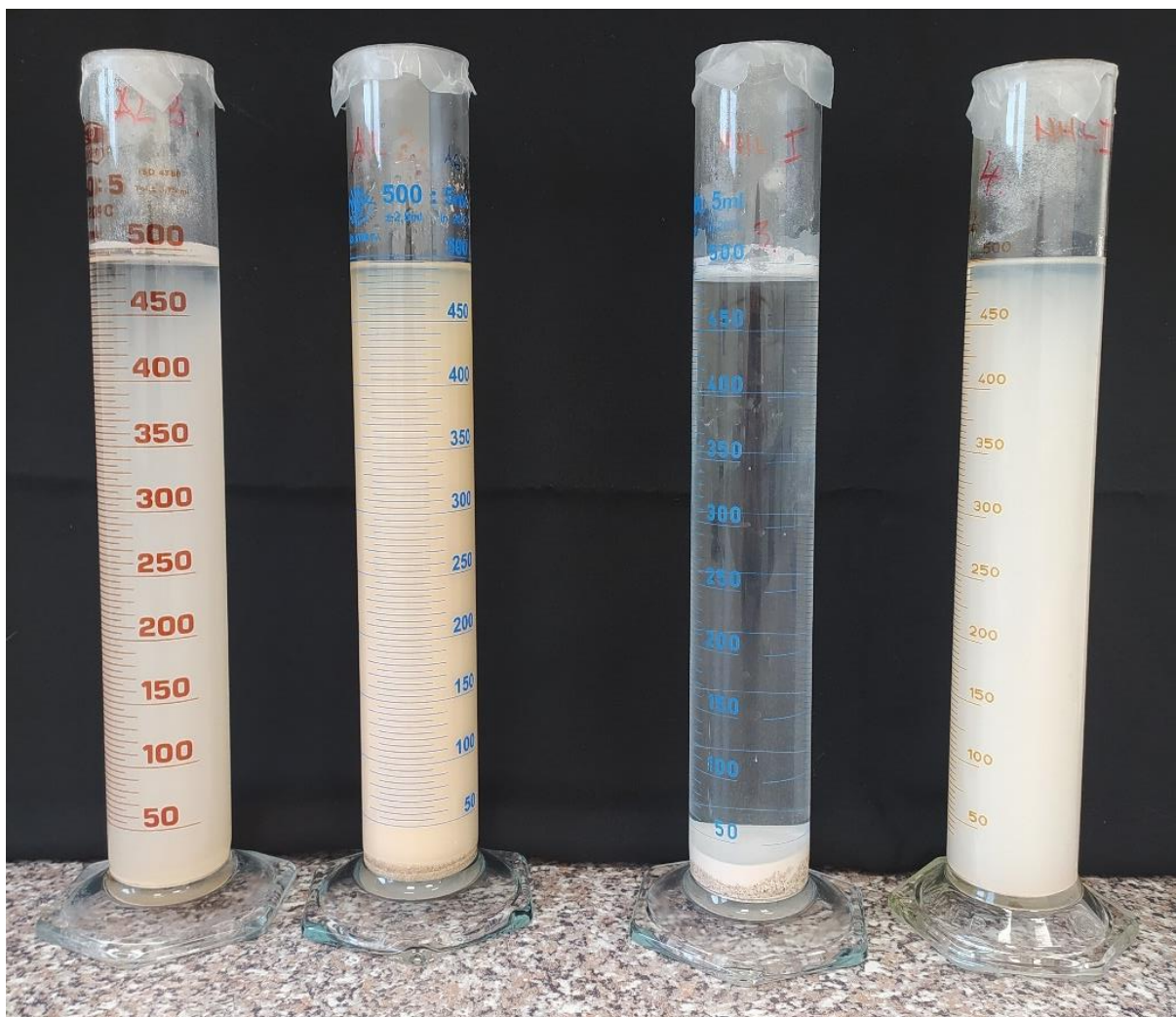


*Obr. 1. Drcení očištěného vzorku malty pomocí kleští (A) a zalití roztokem „agentu“ (B).*

Po prvním kole v ultrazvukové lázni je pomocí skleněné tyčinky dobře rozmíchaná suspenze převedena do odměrného válce, který je ihned uzavřen pomocí Parafilmu. Pevná frakce vzorku v kádince je opět doplněna roztokem „agentu“, uzavřena v kádince a umístěna na dalších 20 min do ultrazvukové lázně, kde dojde vlivem rozdužení pevného vzorku k viditelnému zakalení tekutiny (*obr. 2*). Na *obr. 2* vidíme různé druhy malt a rozdílné množství částic ve vznosu před vložením do ultrazvukové lázně. Po druhém kole v ultrazvukové lázni je opět rozmíchaná suspenze převedena do válce k suspenzi z prvního kola. Vzorek v odměrném válci je doplněn na 500 ml suspenzí vzniklou proplachováním zbylé pevné frakce v kádince roztokem „agentu“. Odměrný válec je uzavřen Parafilmem ve dvou vrstvách, pod ten je vpraveno malé množství plynného dusíku, který zamezí kontaktu suspenze a atmosférického CO<sub>2</sub>. Obsah válce je překlápěním opatrně promíchán (nejméně 5x) a následně je suspenze sedimentována po dobu 24 hodin (*obr. 3*). V závislosti na původním vzorku obsahuje suspenze ve válcích po sedimentaci (24h) proměnlivé množství částic ve vznosu, tj. zakalení může mít různou intenzitu. Pokud dojde po promíchání k rychlé sedimentaci, vzorek propláchneme roztokem „agentu“ (*viz 4.3*).

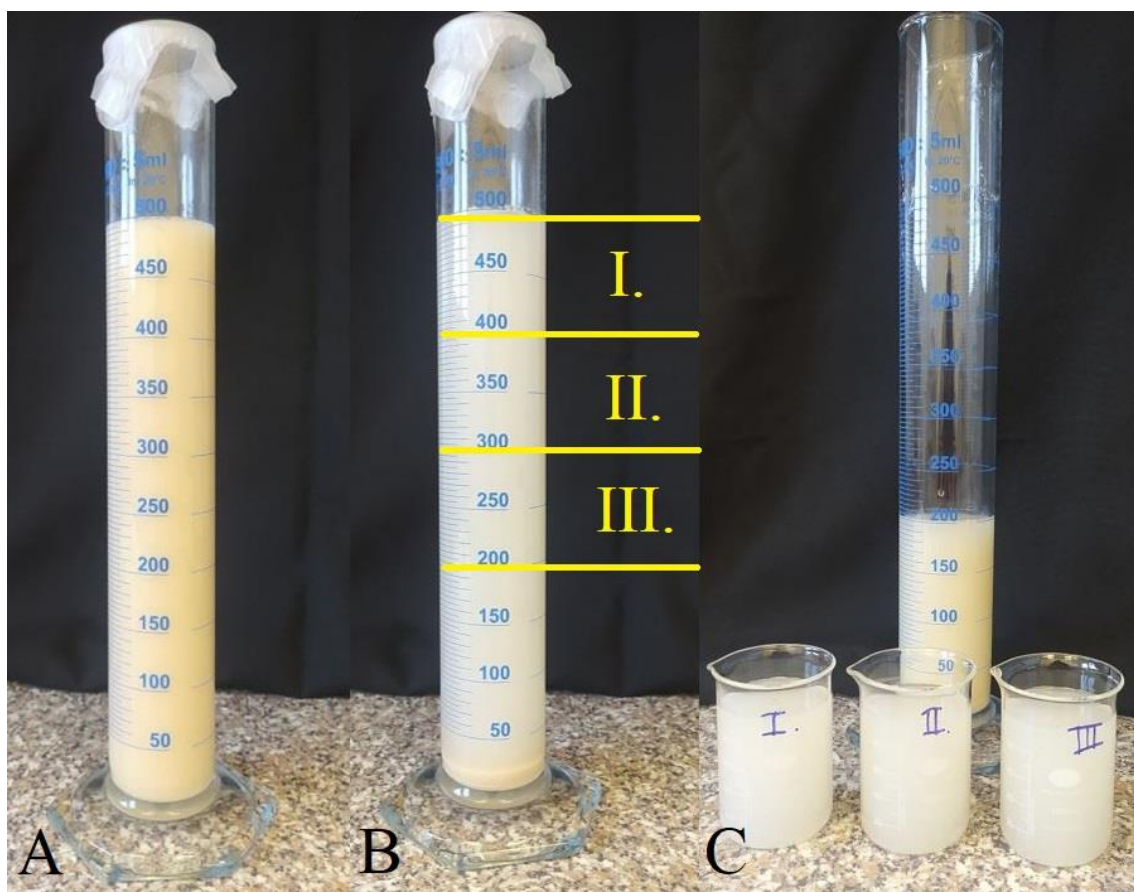


*Obr. 2. Vzorky před (A) a po (B) rozdužování v ultrazvuku.*



*Obr. 3. Sedimentace suspenze v odměrných válcích – u prvního, druhého a čtvrtého vzorku probíhá normální sedimentace, u třetího vzorku ve vznosu nezůstaly téměř žádné částice.*

Po sedimentaci je svrchních 300 ml suspenze v odměrném válci rozdělen pomocí pipetování na tři podíly po 100 ml a zbytek 200 ml je ponechán ve válci (obr. 4). První podíl (I.) je filtrován pomocí skleněného filtračního zařízení pro filtraci na filtrech o  $\varnothing$  47–50 mm (Sartorius/Whatman) za pomoci vakuové pumpy a membránového filtru o propustnosti 0,1  $\mu\text{m}$  (Whatman Anopore/Nuclepore 0,1  $\mu\text{m}$ ) (obr. 5). V případě pomalého filtrování silně zakalených suspenzí je možné filtr po cca třech hodinách vyměnit. Filtry jsou po ukončení filtrace umístěny do Petriho misek, které jsou předem opláchnuty ultračistým methanolem (99,9 %), a překryté sušeny v exsikátoru ve vakuu. Po uschnutí je filtrát z filtru opatrně odstraněn pomocí žiletky a uložen do skleněných vialek.



Obr. 4. Sedimentující suspenze po promíchání (A), po 24h sedimentaci (B) a po odpipetování jednotlivých podílů I. – III. (C).

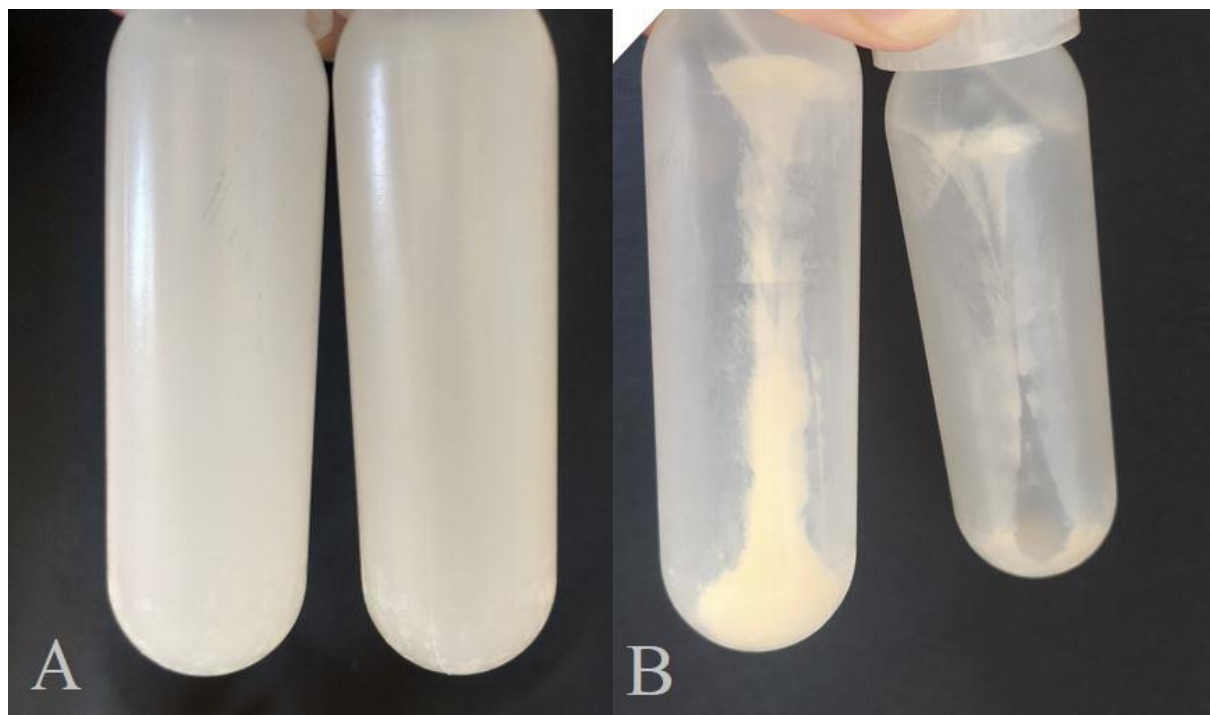


Obr. 5. Průběh vakuové filtrace prvního podílu (A) a vzorek pro datování před vysušením (B).

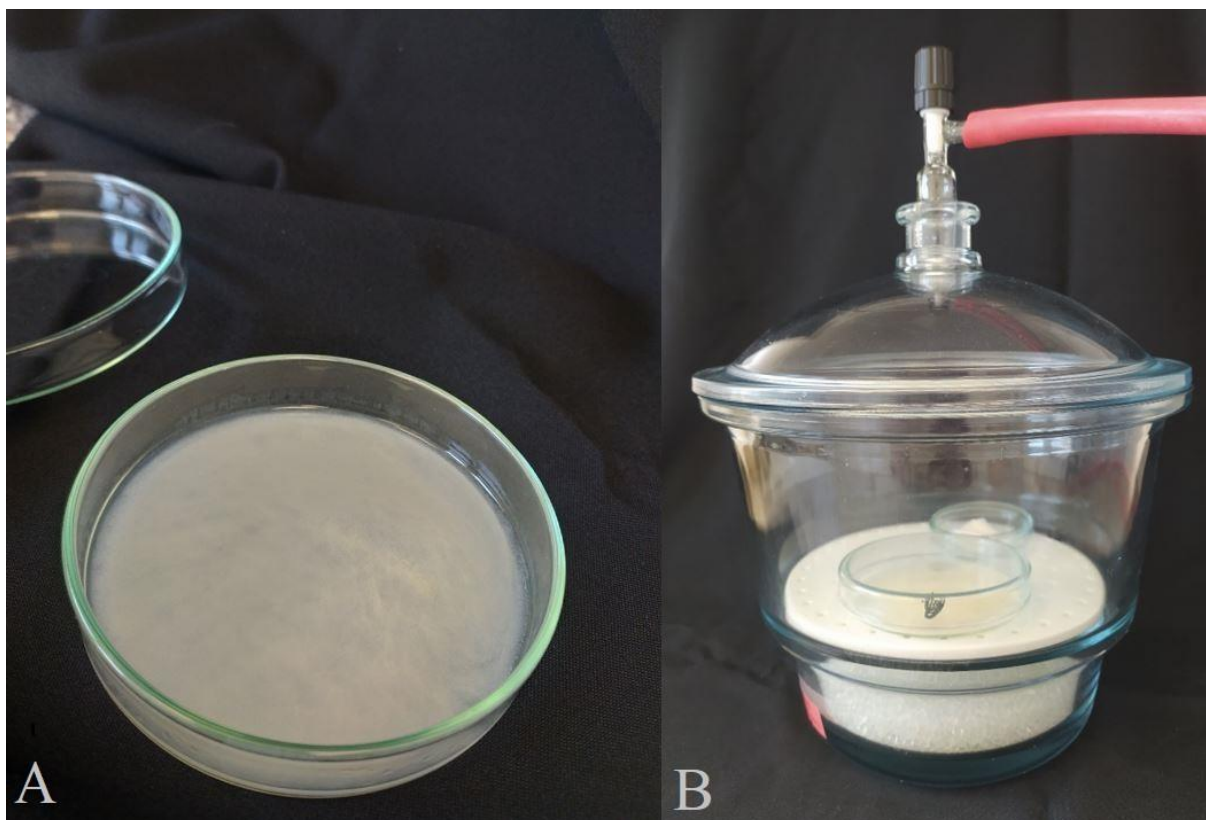
Druhé (II.) a třetí (III.) podíly jsou po odpipetování přelity do čistých centrifugačních lahvíček a 30 min odstředovány v centrifuze (MPW - 380) na 10 000 rpm (obr. 6). Při objemu centrifugačních lahvíček menším než 100ml je možné centrifugovat jednotlivé podíly po částech a vždy opatrně slít kapalinu, lahvíčku s pevnou částí doplnit stejnou suspenzí a centrifugaci opakovat. Po odstředění je kapalina slita tak, aby nedošlo ke ztrátě pevných částic a tato pevná fáze je s malým množstvím ultračistého methanolu opětovně rozdužena, v ultrazvukové lázni. Po rozvolnění je vzorek převeden do methanolem předem opláchnutých Petriho misek a stejně jako první podíl sušen v exsikátoru ve vakuu (obr. 7). Usušený vzorek je opatrně seškrábnut pomocí žiletky.

#### *Množství získaného materiálu*

První podíl dle Stokesova pravidla obsahuje velmi malé částice (obvykle se uvádí částice menší než 2  $\mu\text{m}$ ), tato frakce (I.) je použita pro analýzu  $^{14}\text{C}$ . Pro použití k dataci se jako hraniční množství ukazuje 0,05g materiálu přečištěného mechanickou separací, ovšem vyšší množství vzorku umožňuje vyšší přesnost měření a minimální potřebné množství vzorku se může lišit v závislosti na konkrétním pracovišti, které provádí grafitizaci a samotnou AMS analýzu. Z 150ti vzorků zpracovaných malt bylo při navážkách 30-40g v 90% případů získáno více než 0,05g prvního sedimentačního podílu. V průměru bylo získáno 0,1792g přečištěného materiálu z prvního podílu, 0,2677g z druhého podílu a 0,3062g z podílu třetího. Pokud je z prvního podílu získané nedostatečné množství pevného vzorku pro dataci (méně než cca 0,05g), je možné použít vzorek z druhého podílu, nebo filtrát materiálem z druhého podílu doplnit a pro dataci použít směsný vzorek (I.+ II.). V závislosti na kvalitě přečištění konkrétního vzorku může přidání druhého podílu ovlivnit přesnost výsledku analýzy (viz 5.3). Druhý podíl je primárně určen pro hodnocení efektivity přečištění pojiva. Třetí podíl je uchován pro případné zpětné hodnocení kvality vzorku a další doplňkové analýzy.



Obr. 6. Druhé a třetí podíly před (A) a po (B) centrifugaci.



Obr. 7. Druhé a třetí podíly jsou po centrifugaci převedeny na Petriho misky (A) a stejně jako první podíly sušeny ve vakuu (B).

#### 4.3 Komplikace, které provází mechanickou separaci

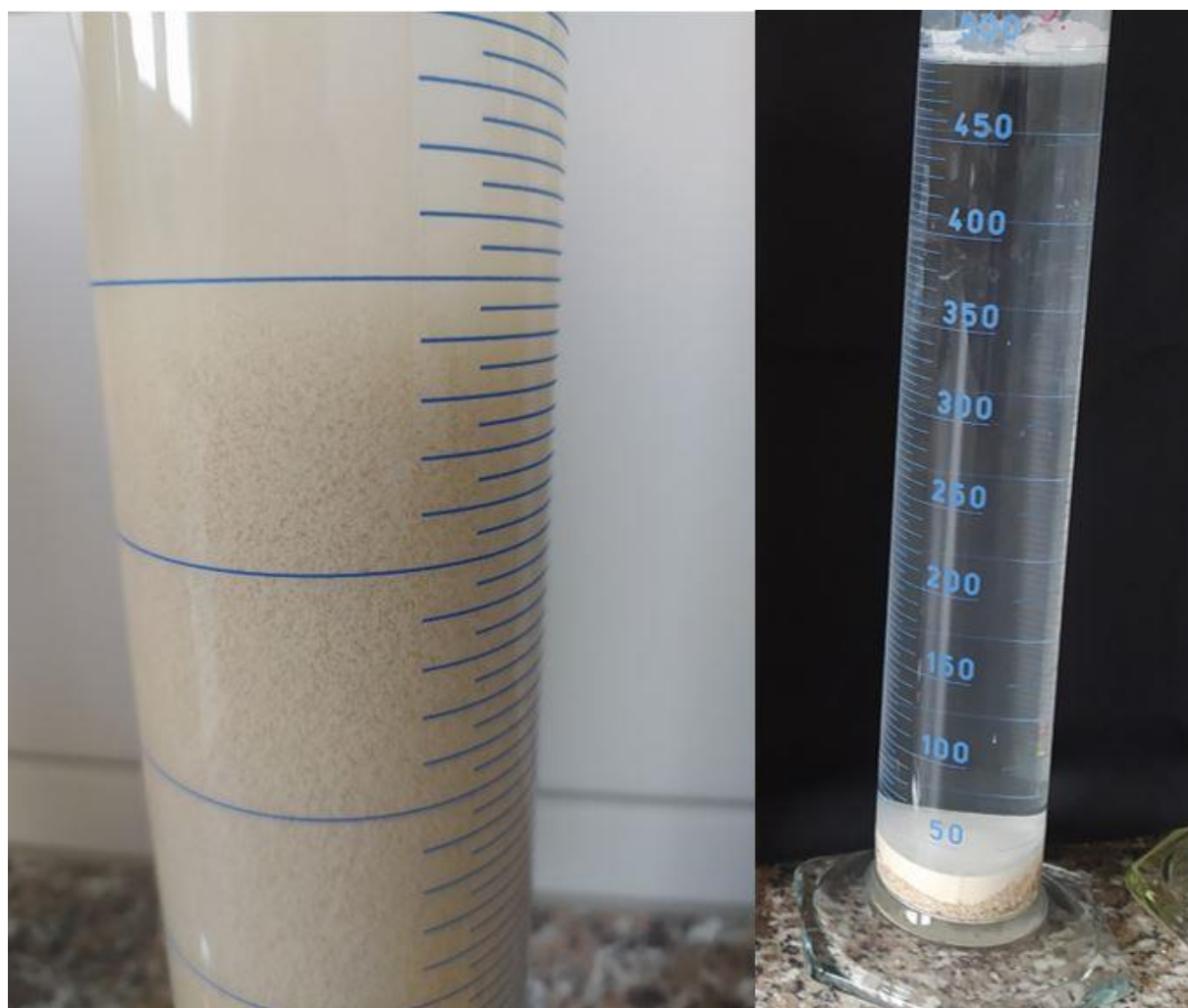
Při předúpravě historických malt mechanickou separací je možné setkat se s maltami různého složení, které mohou být navíc kontaminovány solemi nebo druhotným materiálem. Tyto skutečnosti mohou být příčinou komplikací při mechanické separaci.

Z hlediska mechanické separace vzorků historických malt je problematické znečištění těchto malt. Znečištění malt může být na první pohled patrné a poté je nutné vzorek určit jako nevhodný pro dataci (řasy, náteky, výkvěty solí...), případně očistit (prach, zemina...). Znečištění může být také rozptýlené v porézní struktuře vzorku (například drobné jílové a prachové částice). Části těchto problémů se lze vyhnout vhodným výběrem vzorků k dataci, případně odběrem více vzorků z datované konstrukce atd. V případě nemožnosti znečištění odstranit je možné provést doplňkové analýzy, které vyloučí přítomnost uhlíku v těchto kontaminantech, např. pomocí termické analýzy s hmotnostní spektrometrií. Organické příměsi, které jsou rostlinného charakteru, nebo obsahují zuhelnatělou dřevní hmotu, je možné před mechanickou separací odstranit. Drobné částice zpravidla po zalití roztokem „agentu“ plavou na hladině a proto je možné je separovat čistou pinzetou, případně jsou odstraněny v procesu přelévání a pipetování.

Historické malty mohou být také znečištěny solemi a jinými chemickými látkami, toto znečištění vzorku na první pohled nelze odhalit, přítomnost solí se ale může projevit například tak, že v krátkém čase po promíchání vzorku v odměrném válci (zpravidla do hodiny)

pozorujeme koagulaci (hrudkování) částic a velmi rychlou sedimentaci těchto agregátů (obr. 8). V tomto případě lze přistoupit k opětovnému propláchnutí vzorku roztokem „agentu“: Všechnu čistou tekutinu odpipetujeme, odměrný válec doplníme do 500 ml roztokem hexametfosforečnanu sodného. Odměrný válec opět uzavřeme Parafilmem, doplníme dusíkem, promícháme a necháme sedimentovat, jako při běžném postupu. Pokud by i takto propláchnutý vzorek vykazoval problémy se sedimentací, je bezpečnější ho pro další analýzy vyloučit.

Z hlediska radiouhlíkové datace je zásadním problémem přítomnost geogenního uhlíku. Charakter těchto kontaminantů je různý a metoda mechanické separace je v mnoha případech dokáže úspěšně separovat, popř. minimalizovat jejich výskyt. U neznámých vzorků je nicméně žádoucí kvalitu přečištění ověřit pomocí dalších analýz. Doporučovanou metodou je katodová luminiscence.



*Obr. 8. Koaguace a následná rychlá sedimentace vzorku.*

## 5 Kontrola kvality separovaného materiálu pro radiouhlíkové datování pomocí katodové luminiscence (CL)

Přítomnost geogenního karbonátu lze odhalit pomocí vhodně aplikované mikroskopické pozorovací metody – katodové luminiscence.<sup>16</sup>

Katodová luminiscence (CL) je nedestruktivní pozorovací metoda, která využívá emise viditelného světla (fotonů), vznikajících interakcí vzorku s proudem urychlených elektronů. Schopnost luminiscence se u jednotlivých materiálů liší. Rozeznávají se tak aktivátory (např.  $Mn^{2+}$ ), které vedou k intenzivní luminiscenci. To je typické především pro nevypálené vápence a mramory - geogenní karbonáty, které tak lze velmi dobře identifikovat. Naopak tzv. zhášedce luminiscenci tlumí (např.  $Fe^{2+}$ ). Ve studovaném materiálu způsobují, že elektrony nevyzařují energii ve formě fotonů oblasti viditelné části spektra, ale jako teplo. Změny v intenzitě luminiscence lze též pozorovat u vypálených materiálů. Ty ztrácejí svoji luminiscenci. Materiály bez viditelné luminiscence proto nepředstavují pro datování malt výraznější potíže. Potenciální kontaminanty, tedy nevypálené a částečně vypálené částice geogenního karbonátu, lze proto pomocí katodové luminiscence velmi dobře rozpoznat.

Celý proces mechanické separace je primárně navržen tak, aby ke kontaminaci vzorku určeného k datování geogenním karbonátem nedocházelo, respektive, aby byl vzorek pro datování těchto kontaminantů zbaven. Proto se k dataci využívá výše zmíněný první podíl (I.). K ověření přítomnosti potenciálních karbonátových kontaminantů se využívá druhý podíl (II.), a to i z důvodu, že množství prvního podílu není dostatečné pro účely datování i ověření pomocí CL. Druhý podíl ovšem nemusí mít totožnou čistotu, jako podíl první daného vzorku. Proto je vhodné u vzorků s vysokým podílem luminiskujících částic prověřit i jejich přítomnost v prvním podílu (pokud je dostupný) a až podle těchto výsledků zvážit, zda je daný materiál vhodný k datování pomocí radiouhlíkové metody.

### 5.1 Příprava vzorku na ověření přítomnosti geogenního karbonátu pomocí CL

Materiál pro ověření pomocí katodové luminiscence, obvykle tedy druhý podíl (II.), je vysušen na konstantní hmotnost. Vzorek je následně přetřen v achátové misce na analytickou jemnost. Přibližně 100 mg materiálu je vhodné buď přímo rozetřít na podložní sklíčko a zakápnout ethanolem, nebo jej rozmíchat v achátové misce s několika kapkami etanolu. Vzniklá směs se umístí na podložní sklíčko a zakrytá se nechá vysušit (ve stabilních laboratorních podmínkách nebo v laboratorní sušičce). Tímto způsobem vznikne vzorek s tenkou vrstvou rovnoměrně rozloženého materiálu, který je vhodný k analýze pomocí CL.

### 5.2 Přístrojové vybavení

Pro ověření kvality materiálu pomocí katodové luminiscence je vhodné využít tzv. studenou katodu CITL typ CCI 8200 Mk4, připojenou k binokulárnímu mikroskopu, např. Olympus BX53M. Podmínky měření: proud: 250 mA, energie elektronů: 14–16 kV. Zde prezentované

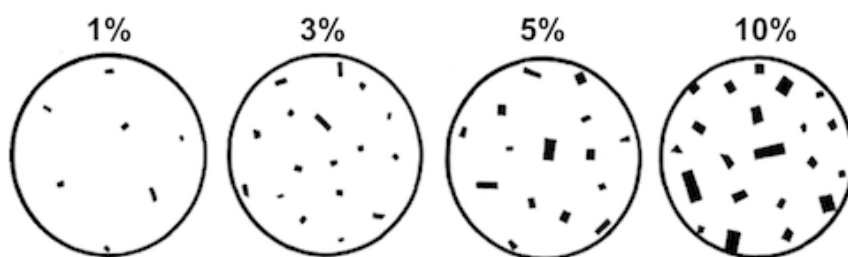
---

<sup>16</sup> Kozlovcev et al. 2022

fotografie byly zaznamenány na digitální kameru DP74 připojenou k mikroskopu, zvětšení 5x, čas expozice byl standardně stanoven na 10 s.

### 5.3 Analýza pomocí katodové luminiscence

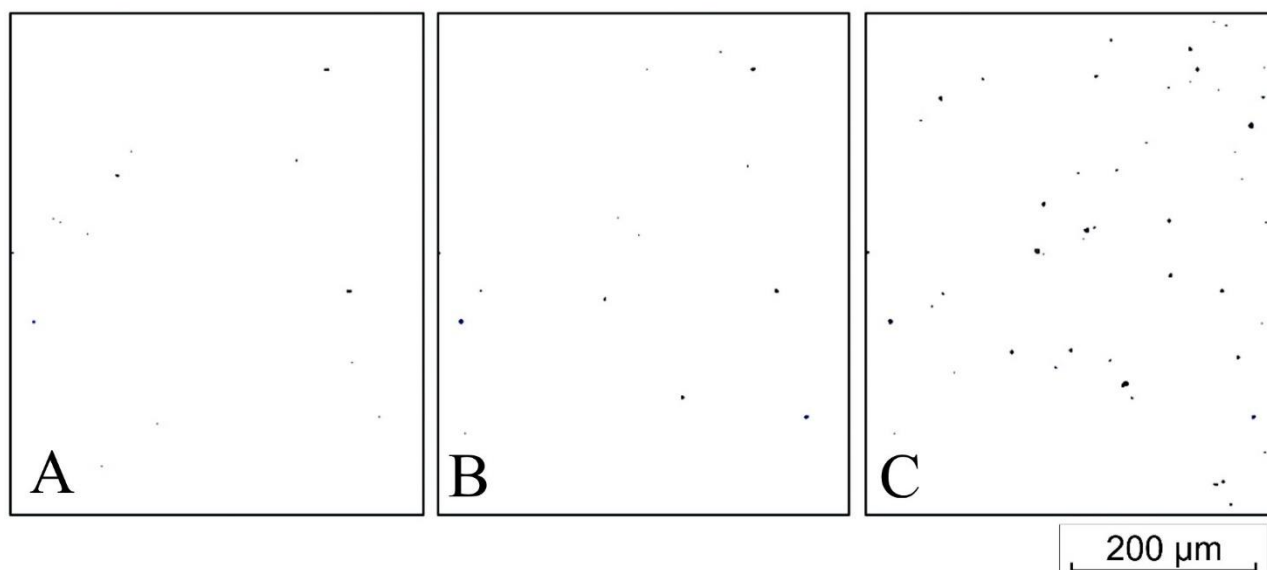
Vyhodnocení materiálu probíhá vizuálně z fotografií zachycujících katodovou luminiscenci drobných částic přítomných ve vzorku. Nevypálené geogenní karbonáty mají červenavou a oranžovou luminiscenci. Tyto částice jsou pro datování potenciálně problematické. Naopak modrá (živce) a zelená (apatity) luminiscence částic nepředstavuje pro dataci komplikaci. Platí, že téměř v každém materiálu se nachází částice s katodoluminiscenční odezvou odpovídající geogenním karbonátům (s červeno-oranžovou luminiscencí). Zásadní ale je, aby nepředstavovaly podstatnou část vzorku a vyskytovaly se pouze v minimálním zastoupení do 1 % plochy snímku. Odhad množství je stanoven na základě etalonů viz [obr. 9](#).



*Obr. 9. Etalon pro semikvantitativní stanovení procentuálního zastoupení vybrané složky ve studovaném materiálu.*

Dobře přečištěný vzorek má ve svém druhém podílu pouze velmi malé a ojedinělé oranžovo-červeně luminiskující karbonátové částice. To je typické především pro správně připravené první separační podíly ([obr. 10](#)). Naopak znečištěný vzorek má vyšší podíl jednotlivě luminiskujících částic, případně má navíc jemně roztroušené luminiskující částice v pojivové matici. Tyto jevy jsou nejčastěji patrné v některých druhých a především pak ve třetích separačních podílech. ([obr. 10](#)). V případě zvýšeného výskytu těchto částic je vhodné (pokud je dostupné dostatečné množství materiálu) prověřit i první separační podíl. Případně pak zvážit možnosti nového metodického zpracování vzorku nebo zhodnotit, zda je daný materiál vhodné podrobovat radiouhlíkové analýze.





Obr. 10. Vzorek MPY 19 (malta Pyšolec), porovnání výskytu luminiskujících částic v I. (A), II. (B) a III. (C) podílu vzorku, výsledky získané pomocí analýzy snímků z katodové luminiscence.

## 6 Srovnání mechanické separace s výsledky sekvenční chemické separace

Účinnost uvedeného procesu mechanické separace byla ověřována nejen pomocí katodové luminiscence, ale také pomocí srovnávacího radiouhlíkového datování reálných vzorků certifikovaným pracovištěm, v tomto případě se jednalo o laboratoře ETH Curych. Toto pracoviště vyvíjí metodu rozkladu pojiva malty kyselinou s následným časově sekvenčním jímáním čtyř časových frakcí a tzv. zbytku, který někdy tvoří pátou frakci. Na základě srovnání hodnot konvenčního radiouhlíkového stáří naměřených pro jednotlivé frakce je vyhodnocována spolehlivost s cílem vybrat frakci, která je pro daný vzorek nejméně kontaminována, respektive, která nejlépe odpovídá stáří antropogenního uhlíku absorbovaného během tvrdnutí maltového pojiva.<sup>17</sup>

Pro samotné datování byly vybrány tři archeologické vzorky vápenné malty z lokality Libice nad Cidlinou. Polovina každého vzorku byla zpracována výše uvedeným způsobem mechanické separace a pro datování byl použit získaný první sedimentační podíl. Druhá část vzorku byla zpracována podle zavedeného postupu uvedené laboratoře, který spočívá v jemném rozdužení vzorku a následné separaci požadované velikostní frakce částic 40-63 µm síťováním. Výsledky z datování ukázaly, že mechanická separace efektivně minimalizovala přítomnost geogenního uhlíku v datovaných vzorcích (tab. 1).

Otázka skutečného stáří je poměrně komplikovaná, jelikož vzorky mohou obecně obsahovat kromě geogenního uhlíku další kontaminanty. Odpovídající postupy jsou stále předmětem výzkumu a jednotlivá pracoviště mají zavedené metodiky pro stanovení skutečného stáří s co nejvyšší pravděpodobností. Na základě metodiky ETH Curych a porovnání stáří jednotlivých frakcí byly vybrány první frakce získané během prvních tří sekund rozkladu. Následné časové frakce jsou starší, a tudíž obsahují vyšší procento znečištění geogenním uhlíkem (obr. 11). V případě uplatnění metodiky ETH Curych a frakčního rozkladu již mechanicky přečištěných

<sup>17</sup> Hajdas et al. 2020

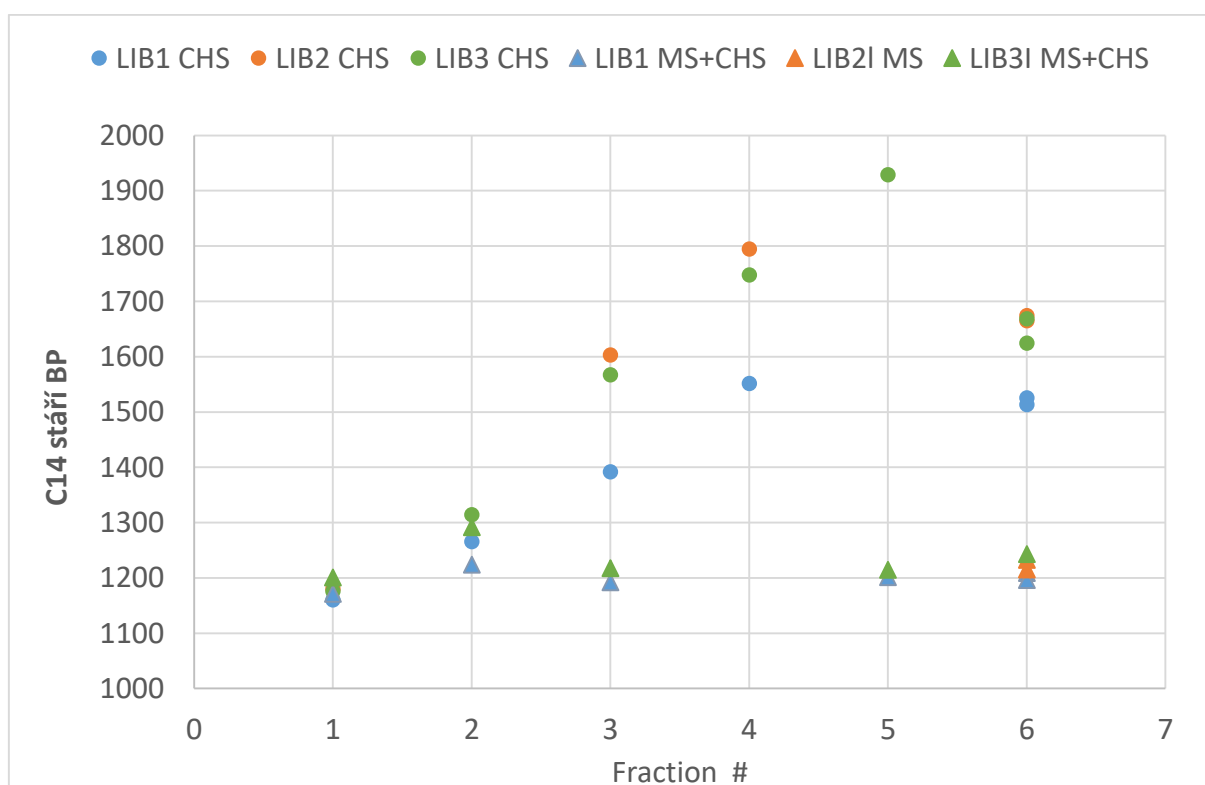
vzorků je zřejmé, že i zde dochází k mírnému posunu stáří vzorku mezi první a druhou frakcí. Tento výsledek je v souladu s ověřením druhého podílu pomocí katodové luminiscence, kde je zřejmé, že přečištění nebylo zcela kompletní (obr. 12). V případě zjištění vyššího procenta znečištění v druhém podílu je tudíž vhodné uplatnit kombinaci mechanického přečištění a následného sekvenčního rozkladu. Tento postup, může stanovení skutečného stáří dále zpřesnit s ohledem na výskyt geogenního uhlíku. Získané radiouhlíkové stáří prvních frakcí vzorků je v rámci odchylky měření takřka totožné (tab. 2).

Tab. 1. Radiouhlíková datace vzorků z Libic. Porovnání stáří celých vzorků.

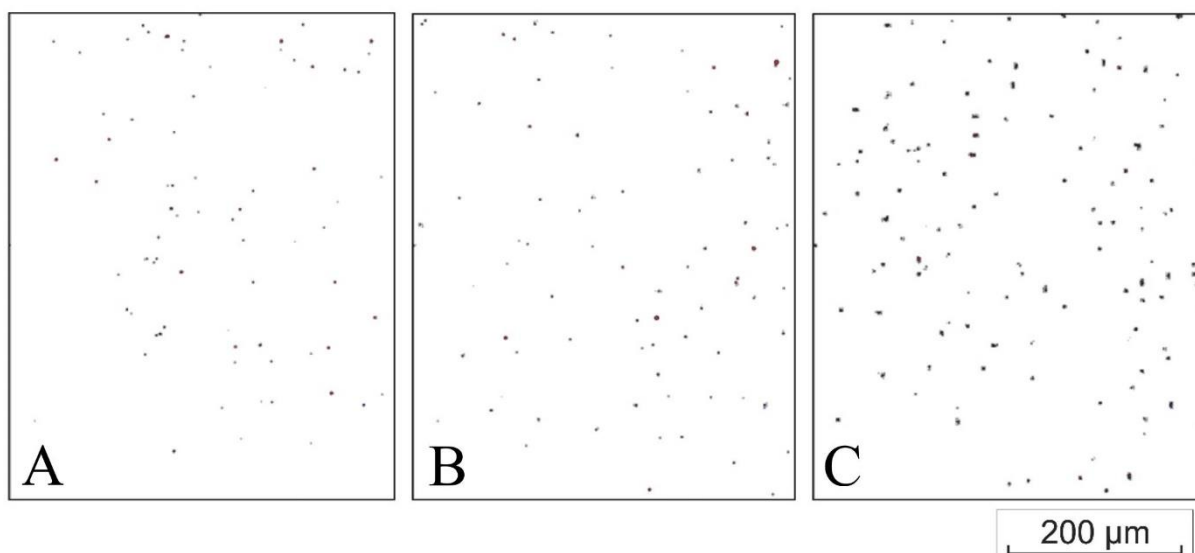
Vzorek	Chemická separace ETH Curych		Mechanická separace ÚTAM AV ČR	
	C14 stáří BP	$\pm 1\sigma$	C14 stáří BP	$\pm 1\sigma$
LIB1	1 520	21	1 203	21
LIB2	1 670	22	1 224	21
LIB3	1 401	22	1 243	22

Tab. 2. Radiouhlíková datace vzorků z Libic. Porovnání stáří prvních frakcí.

Vzorek	Chemická separace ETH Curych		Mechanická separace ÚTAM AV ČR	
	C14 stáří BP	$\pm 1\sigma$	C14 stáří BP	$\pm 1\sigma$
LIB1	1161	21	1172	23
LIB2	1180	23	n.d.	
LIB3	1176	23	1201	23



Obr. 11. Konvenční radiouhlíkové stáří frakcí vzorků LIB 1-3. CHS – chemická separace ETH Curych, MS – mechanická separace ÚTAM AV ČR. Frakce: 1 (1-3 s), 2 (4-6 s), 3 (7-9 s), 4 (10-12 s), 5 (zbytek plynu), 6 celý vzorek.



Obr. 12. Druhé separační podíly vzorků LIB 1 (A), LIB 2 (B) a LIB 3 (C), výsledky získané pomocí analýzy snímků z katodové luminiscence.

## 7 Závěr, praktické shrnutí

Zpracovaná metodika přípravy vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací umožňuje získat přečištěný materiál, který je vhodný pro přímou extrakci oxidu uhličitého chemickou cestou. Zjednodušuje se tak proces samotného rozkladu karbonátového pojiva. Míra a kvalita přečištění je hodnocena kvalitativně v optickém mikroskopu s využitím katodové luminiscence. Tato metoda umožňuje rozlišení vhodných, méně vhodných či potenciálně problematických/nevhodných vzorků pro radiouhlíkové datování. Touto metodou je možné zároveň kontrolovat správnost metodického postupu separace a včasné tak odhalit závadějící vzorky nebo chyby vznikající při jejich zpracování. Na základě praktického ověření je ukázáno, že mechanickou separací je vhodné kombinovat se sekvenčním chemickým rozkladem. Konvenční radiouhlíkové stáří celého vzorku získaného mechanickou separací by mělo být stejné nebo starší než je první frakce z tohoto vzorku. Tento rozdíl by měl odpovídat kvalitativnímu hodnocení přečištění katodovou luminiscencí. Samotné stanovení skutečného stáří vzorku malty radiouhlíkovou metodou může být komplikováno dalšími faktory, které jsou stále ještě předmětem mezinárodního výzkumu.

## Přehled použité literatury

- Addis A., Secco M., Marzaioli F., Artioli G., Chavarria Arnau A., Passariello I., Terrasi F., Brogiolo G.P., 2019. Selecting the most reliable  $^{14}\text{C}$  dating material inside mortars: the origin of the Padua cathedral. *Radiocarbon*, 61 (2019), p. 375
- Arnau A. Ch, Addis A., Secco M., Preto N., 2016. New strategies for radiocarbon dating of mortars: Multi-step purification of the lime binder. *Proceedings of the 4th Historic Mortars Conference*. Santorini, Greece, s. 665–672.
- Barrett G. T., Keaveney E., Lindroos A., Donnelly C., Daugbjerg T. S., Ringbom A., Olsen J., Reimer P.J., 2021. Ramped pyrooxidation: A new approach for radiocarbon dating of lime mortars. *Journal of Archeological Science* 129(2021), 105366.
- Frankeová, D., Válek, J., Slížková, Z. Decomposition temperature of calcium carbonate in lime binders aged at elevated carbon dioxide concentration monitored by TGA/MS analysis. In: Bokan Bosiljkov, V., Padovnik, A., Turk, T., Štukovnik, P., eds. *Proceedings of the 6th Historic Mortars Conference 2022*. Ljubljana: University of Ljubljana, 2022, s. 31-39.
- Hajdas I., Maurer, M., Röttig, M. B. 2020. Development of  $^{14}\text{C}$  dating of mortars at ETH Zurich. *Radiocarbon*, 62(3), s 591–600.
- Heinemeier J., Ringbom Å., Lindroos A., Sveinbjörnsdóttir Á. E., 2010. Successful AMS  $^{14}\text{C}$  dating of non-hydraulic lime mortars from the medieval churches of the Åland Islands, Finland. *Radiocarbon*, 52(1), s. 171-204.
- Kozlovcev, P., Kotková, K., Frankeová, D., Válek, J., Viani, A., Maříková-Kubková, J. Characterisation of historic mortars related to the possibility of their radiocarbon dating, Mikulčice and Pohansko archaeological sites. In: Bokan Bosiljkov, V., Padovnik, A., Turk, T., Štukovnik, P., eds. *Proceedings of the 6th Historic Mortars Conference 2022*. Ljubljana: University of Ljubljana, 2022, s. 199-214.
- Labeyrie J., Delibrias G., 1964. Dating of Old Mortars by the Carbon-14 Method. *Nature*, 201, s. 742.
- Lindroos A, 2005. Carbonate Phases in Historical Lime Mortars and Pozzolana Concrete: Implications for  $^{14}\text{C}$  Dating, Department of Geology and Mineralogy, Åbo Akademi University, Diss. Åbo 2005.
- Marzaioli F., Nonni S., Passariello I., Capano M., Ricci P. et al., 2013. Accelerator mass spectrometry  $^{14}\text{C}$  dating of lime mortars: Methodological aspects and field study applications at CIRCE (Italy). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 294, s. 246–251.
- Pachnerová Brabcová K., Kundrát P., Petrová M., Krofta T., Suchý V., Valášek V., John D., Kozlovcev P., Kotková K., Fialová A., Válek J., Světlík I., 2022a. Charcoals as indicators of historical mortar age of medieval Czech castle Pyšolec. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Roč. 528, 8-14 (2022).
- Pachnerová Brabcová K., Krofta T., Valášek V., Suchý V., Kundrát P., Šimek P., Kozlovcev P., Kotková K., Fialová A., Povinec P. P., Válek J., Světlík I., 2022b. Radiocarbon Dating of Charcoals from Historical Mortars from Týřov and Pyšolec Castles. *Radiation Protection Dosimetry*. Roč. 198, 9-11 (2022), s. 681-686.
- Ponce-Antón G., Ortega L. A., Zuluaga M. C., Alonso-Olazabal A., Solaun J. L., 2018. Hydrotalcite and Hydrocalumite in Mortar Binders from the Medieval Castle of Portilla (Álava, North Spain): Accurate Mineralogical Control to Achieve More Reliable Chronological Ages. *Minerals*, 8, s. 326.
- Ricci G., Secco M., Marzaiolo F., Passariello I., Terrasi F., et al., 2019. New strategies in mortar characterization and radiocarbon dating. *IMEKO TC-4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage*, Florence, Italy.
- Svetlík I., Jull A. J. T., Molnár M., Povinec P. P., Kolář T. et al., 2019. The Best Possible Time Resolution: How Precise Could A Radiocarbon Dating Method Be? *Radiocarbon* 61(6), s. 1729-1740.
- Toffolo M., 2018. Radiocarbon dating of anthropogenic carbonates using the thermal decomposition method. *MoDIM 2018. Mortar dating international meeting*. Bordeaux: Université Bordeaux Montaigne.
- Toffolo M., Regev L., Mintz E., Kaplan-Ashiri I., Berna F. et al., 2020. Structural characterization and thermal decomposition of lime binders allow accurate radiocarbon age determinations of aerial lime plaster. *Radiocarbon* 62(3), s. 633-655.

Volně dostupný software Oxcal : <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.htm>

Metodika: Výběr vzorků malt pro radiouhlíkové datování, 2022. Válek, J., Kozlovcev, P., Fialová A., Kotková, K., Frankeová, D., Skružná O., Maříková-Kubková J., Tomanová P., Herichová I., Světlík I., Pachnerová- Brabcová K., Šimek P.

## Příloha 1

### Metodika: Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací

#### Princip metody radiouhlíkového datování karbonátového pojiva malt

Princip radiouhlíkového datování karbonátového pojiva malt vychází z procesu výroby a použití vápna a je známý od 50. let minulého století.<sup>1</sup> Surovinou pro výrobu vápna je vápenec, tzv. geogenní karbonát, který je složený převážně z uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a který je většinou starší než 55 000 let, takže neobsahuje  $^{14}\text{C}$  (s poločasem přeměny 5730 let), obsahuje pouze tzv. „dead carbon“. Existují i výjimky, kdy bylo vápno vyráběno z mladších karbonátů, např. pěnovce nebo lastur a vápenných schránek mořských živočichů. Vápenec je pálen ve vápenné peci, kde dochází k jeho rozkladu na nehašené vápno ( $\text{CaO}$ ) a oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ).<sup>2</sup> Nehašené vypálené vápno se hasí při kontaktu s vodou za vzniku hašeného vápna – portlanditu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Po tomto procesu dochází ke zpětné absorpci oxidu uhličitého ze vzduchu, tzv. karbonataci. Reakcí tak vzniká opět uhličitan vápenatý, tzv. antropogenní karbonát, který ale má od původního geogenního karbonátu (suroviny) odlišné izotopické složení. To odpovídá izotopickému složení atmosférického  $\text{CO}_2$  v ovzduší v době reakce, tudíž vedle stabilních izotopů uhlíku  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$  obsahuje radioaktivní  $^{14}\text{C}$ . Na základě znalosti poločasu přeměny  $^{14}\text{C}$ , tedy rychlosti poklesu jeho aktivity v závislosti na čase lze pomocí radiouhlíkové kalibrační křivky stanovit kalibrované (reálné) stáří vzorku, respektive stáří, které odpovídá časovému úseku zpětné absorpce  $\text{CO}_2$  během zrání vápenného pojiva.

#### Faktory způsobující zneřádnění radiouhlíkové datace

Datování vzorků pomocí radiouhlíkové metody je zatíženo několika zneřádnujícími faktory, které ovlivňují správnost datace daného materiálu:

- Suroviny pro výrobu vápna mají značně variabilní složení, které následně různě ovlivňuje proces karbonatace, což způsobuje zdánlivě mladší stáří vzorku.
- Výpal vápence v peci obvykle není v rámci suroviny kompletní, dochází ke kontaminaci geogenním uhlíkem, výsledky datování mohou být poté zdánlivě starší.
- $\text{CO}_2$  musí při karbonataci procházet přes porézní systém materiálu, rychlost karbonatace se tak zpomaluje s hloubkou a dochází k izotopické frakcionaci uhlíku, výsledkem jsou mladší i starší data, podle konkrétních podmínek v dané situaci.
- Jednotlivé složky malty mohou kontaminovat vzorek, např. přítomnost karbonátového plniva vede ke zdánlivě starší dataci.
- Přítomnost minerálních fází, např. fylosilikátů, které váží mladší  $\text{CO}_2$  vede ke zdánlivému omlazení vzorku.
- V určitých podmínkách uložení je karbonát rozpouštěn a opětovně rekrystalizuje, což opět způsobuje chybné omlazení vzorku.

---

1 Arnold a Libby 1949, Labeyrie a Delibrias 1964, Libby 1955, Stuiver a Smith 1965, Stuiver a Polach 1977

2 Boyton 1980, Oates 1998

## Příloha 1

### Metodika: Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací

Pro datování pomocí radiouhlíkové metody je proto zásadní uplatnění správných postupů pro separaci antropogenního CO<sub>2</sub>.

Jedna z nejčastějších zneprášujících příčin radiouhlíkového datování je přítomnost geogenního karbonátu (původní nezpracované nebo částečně zpracované vápencové suroviny), ve vzorcích je geogenní karbonát přítomen ze dvou důvodů. Buď se vyskytuje jako nedokonale vypálený materiál z procesu zpracování vápence, nebo jako kontaminant ve formě karbonátového kameniva/plniva/příměsí. V regionu střední Evropy ale karbonátová plniva nebývají častá, obvyklejší je používání plniva ve formě křemičitých písků, což je dáno regionální geologickou stavbou a dostupností daných surovin. Problémy však působí přidávání karbonátových složek, jako jsou vápencové či mramorové moučky.

#### Interpretace analýzy aktivity <sup>14</sup>C, kalibrační křivka

<sup>14</sup>C je radioaktivní izotop uhlíku, který přirozeně vzniká působením kosmického záření. Původně se předpokládala stabilní rovnovážná aktivita <sup>14</sup>C v přírodě, ale dnes je známo, že vlivem kolísání kosmogenní produkce, změn rychlosti transportu a ukládání uhlíku docházelo k výkyvům jeho aktivity v dobách minulých. Vzhledem k této skutečnosti je pro datovací interpretaci nezbytné výsledky analýzy <sup>14</sup>C korigovat na tyto výkyvy pomocí tzv. „radiouhlíkové kalibrační křivky“.<sup>3</sup> U vzorků suchozemského původu ze severní polokoule se pro tento účel nyní používá především křivka IntCal20.<sup>4</sup> Průmět výsledku analýzy na kalibrační křivku se obvykle provádí pomocí specializovaného programu, velmi často je používán OxCal, který publikoval tým kolem profesora C. Bronka Ramseye z Univerzity of Oxford.<sup>5</sup>

Průmětem výsledků analýzy <sup>14</sup>C a jeho nejistoty s přiřazeným rozdělením na kalibrační křivku získáme křivku hustoty pravděpodobnosti stáří vzorku. Díky kolísavému průběhu kalibrační křivky může výsledek představovat i několik časových intervalů, jejichž relativní míra pravděpodobnosti je určena podle plochy na křivce hustoty pravděpodobnosti.

---

3 Nývltová Fišáková 2012

4 Reimer et al. 2020

5 Pracoviště poskytuje volně dostupný software na adrese <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>.

## **Příloha 1**

### **Metodika: Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací**

#### **Literatura a odkazy**

- Arnold J. R., Libby W. F., 1949. Age determination by radiocarbon content: Checks with samples of known age. *Science*, 110(2869), s. 678.
- Boyton R. S., 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. John Wiley & Sons, New York.
- Labeyrie J., Delibrias G., 1964. Dating of Old Mortars by the Carbon-14 Method. *Nature*, 201, s. 742.
- Libby V. F., 1955. *Radiocarbon dating*. 2. vydání, University of Chicago Press, Chicago.
- Nývltová Fišáková M., 2012. Radiouhlíkové datování. Přehled výzkumů / Brno: Archeologický ústav AV ČR, 53(1), s. 89-99.
- Oates J. A. H., 1998. *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses*. Wiley.
- Reimer P., Austin W., Bard E., Bayliss A., Blackwell P. et al., 2020. The IntCal20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62(4), s. 725-757.
- Stuiver M., Polach H. A. 1977. Reporting of <sup>14</sup>C data. *Radiocarbon* 19(3): 355-363.
- Stuiver, M., Smith, C., 1965. Radiocarbon dating of ancient mortar and plaster. *Proceedings of the Sixth International Conference Radiocarbon and Tritium Dating*, Pullman, Washington, s. 338-341.
- Volně dostupný software Oxcal : <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>

## **Příloha 2**

### **Metodika: Příprava vzorků malt pro radiouhlíkové datování mechanickou separací**

#### **Vzorový příklad využití**

Laboratoř CRL (Czech Radiocarbon Laboratory) provozuje zařízení MILEA, na kterém měří aktivitu  $^{14}\text{C}$  urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (AMS) v grafitizovaných vzorcích. Laboratoř CRL, podobně jako další datovací laboratoře se nespécializují na předúpravu vzorků v celém širokém spektru možných datovatelných materiálů.

Modelový příklad 1 – spolupráce archeometrické laboratoře Ústavu teoretické a aplikované mechaniky s laboratoř CRL. Metodický postup umožňuje připravovat vzorky pro radiouhlíkové datování jednotným způsobem. Laboratoř CRL může na základě vzájemné dohody nabízet služby v oblasti datování historických malt s odkazem na zpracovaný postup.

Modelový příklad 2 – materiálová laboratoř má zájem zpracovat vzorky historických malt za účelem jejich datování v jednom z mezinárodních datovacích pracovišť. Výhodou vlastního zpracování je znalost vzorků a případné vyřazení nevhodných, či méně spolehlivých vzorků. Tento postup výrazně zlevňuje náklady na radiouhlíkové datování stavebních konstrukcí.