



národní
úložiště
šedé
literatury

Výběr vzorků malt pro radiouhlíkové datování

Válek, Jan
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-511545>

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

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

Datum stažení: 11.09.2024

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

Metodika: Výběr vzorků malt pro radiouhlíkové datování

Jan Válek¹, Petr Kozlovcev¹, Anna Fialová¹, Kristýna Kotková¹, Dita Frankeová¹, Olga Skružná¹

Jana Maříková-Kubková², Pavla Tomanová², Iva Herichová²

Ivo Světlík³, Kateřina Pachnerová Brabcová³, Pavel Šimek³

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

² Archeologický ústav AV ČR Praha v.v.i., Letenská 123/4, 118 01 Praha 1

³ Ústav jaderné fyziky AV ČR v.v.i., Husinec - Řež, čp. 130, 250 68 Řež

Oponenti:

Ing. Ivana Kopecká; Národní technické muzeum

Mgr. art. Jan Vojtěchovský, Ph.D.; Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice

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.....	3
	Využití metodiky a návrh možných uživatelů.....	3
2	Princip metody radiouhlíkového datování karbonátového pojiva malt.....	3
2.1	Současný postup předúpravy vzorků.....	4
2.2	Interpretace analýzy aktivity ¹⁴ C, kalibrační křivka.....	5
2.3	Omezení plynoucí z kalibrační křivky.....	6
3	Výběr vzorků.....	8
3.1	Odběr vzorků z konstrukce.....	8
	Postup při odběru vzorků.....	8
	Vybavení pro odběr vzorků.....	8
	Vzorek.....	8
	Odběrový protokol (vyplňuje se v terénu).....	9
	Zpracování vzorku v laboratoři.....	9
3.2	Druh malty.....	9
	Malta ze vzdušného kalcitického vápna.....	10
	Malta z dolomitického vápna.....	10
	Malta z hydraulického vápna.....	11
	Malta s pucolánovými příměsmi.....	11
3.3	Technologie zpracování vápenného pojiva a přípravy malty.....	12
	Kamenivo a plnivo.....	12
	Přítomnost nedokonale vypálené suroviny.....	13
	Pojivové kusy a další technologické částice.....	13
3.4	Výběr vzorků z konstrukce.....	14
	Hloubka odběru v rámci konstrukce.....	14
	Strategie výběru vzorku v rámci stavební konstrukce.....	15
	Zpřesnění interpretačního potenciálu výsledků radiouhlíkového datování.....	15
3.5	Prostředí zrání a uložení vzorku.....	16
	Rekrystalizace.....	16
	Podmínky během zrání a následného uložení.....	16
3.6	Charakterizace vzorků v laboratoři.....	17
4	Závěr, praktické shrnutí.....	17
5	Přehled doporučených postupů při odběru datovatelného vzorku.....	18
	Literatura.....	19

Příloha 1: Formulář pro odběr vzorků z archeologizovaných staveb

Příloha 2: Formulář pro odběr vzorků ze stojících staveb

1 Úvod

Obvykle se radiouhlíková datace používá pro celou řadu organických materiálů. Někdy však organický materiál v historické maltě není dostupný v dostatečném množství nebo kvalitě, a navíc jeho stáří nemusí nutně korespondovat se vznikem malty. Proto se zdá výhodné využít možnosti datace uhlíku obsaženého ve struktuře vápenné malty. Pokud se ho podaří úspěšně separovat a analyzovat poskytuje reprezentativní údaj o době vzniku studované konstrukce.

Radiouhlíkovou datací vápenného pojiva malt se v ČR systematicky nikdo odborně nezabývá a v zásadě ani není tento postup v naší archeologii využíván. Důvodů je několik – mladší stáří maltových artefaktů (s výjimkou několika památek z doby římské začínají být vápenné stavební technologie na našem území kontinuálně využívány až od 9. století), relativní dostupnost jiných (archeologických) datovacích identifikátorů, vysoká heterogenita maltových vzorků, vysoká cena za vzorek a v neposlední řadě neexistence místní expertízy a přístrojového vybavení. Poslední dva důvody jsou v dnešní době již méně významné. Ceny analýz klesají a naopak stoupá dostupnost a kvalita přístrojového vybavení.¹ Nepříznivý vliv heterogenity maltových vzorků na spolehlivost metody je možné snižovat výzkumem a v posledních dvou dekádách výrazně stoupl počet publikací, které dokazují, že datace pojiva malt je za určitých podmínek možná a poskytuje relativně spolehlivé výsledky.²

Cílem předkládané metodiky je identifikovat případy, pro které je radiouhlíková datace pojiva malt vhodná, a opačně vymezit i důvody, proč u některých pojivových systémů se prozatím nedaří získat relevantní výsledky. Metodika poskytuje základní návod pro výběr vzorků a vyhodnocení souvisejících rizik za účelem zpřesnění výsledků datování.

Využití metodiky a návrh možných uživatelů

Metodika je určena archeologům a zejména terénním archeologickým pracovníkům, kteří chtějí datovat historické malty pomocí radiouhlíkové metody, nebo o využití této metody uvažují. Metodiku uvítají též odborníci, kteří se zabývají charakterizací historických malt a kteří jsou tak schopni poskytnout odbornou součinnost při odběru vzorků nebo zpřesnění nejasností týkajících se materiálových otázek. V neposlední řadě nalezne metodika uplatnění u pracovníků datačních laboratoří, pro které definuje základní informační rozhraní ohledně dodaných vzorků malt. Metodika je veřejným dokumentem, který bude k dispozici v dostupných online databázích a informačních systémech.

2 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.³ Surovinou pro výrobu vápna je vápenec, tzv. geogenní karbonát, který je složený převážně z uhličitanu vápenatého (CaCO_3) a který je většinou starší než 50 000 let, takže neobsahuje měřitelný obsah ^{14}C (s poločasem 5730 let), obsahuje pouze tzv. „dead carbon“. Existují i výjimky, kdy bylo vápno vyráběno z mladších

1 V roce 2022 byla uvedena do provozu AMS laboratoř Ústavu jaderné fyziky AV ČR v. v. i.

2 Daugbjerg et al. 2021a; Hale et al. 2003, Heinemeier et al. 2010, Lindroos 2005, Ringbom et al. 1999

3 Arnold a Libby 1949, Labeyrie a Delibrias 1964, Libby 1955, Stuiver a Smith 1965

karbonátů, např. pěnovce nebo lastur a vápenných schránek mořských živočichů. Vápenec je pálen ve vápenné peci, kde dochází k jeho rozkladu na nehašené vápno (CaO) a oxid uhličitý (CO₂).⁴ Nehašené vypálené vápno se hasí při kontaktu s vodou za vzniku hašeného vápna – portlanditu (Ca(OH)₂). Po tomto procesu dochází ke zpětné absorpci oxidu uhličitého ze vzduchu, tzv. karbonataci. Reakcí tak vzniká opět uhličitán vápenatý, tzv. antropogenní karbonát, který ale má od původního geogenního karbonátu (suroviny) odlišné izotopické složení. To odpovídá izotopickému složení ovzduší v době reakce, tudíž vedle stabilních izotopů uhlíku ¹²C a ¹³C obsahuje i určité množství radioaktivního ¹⁴C. Na základě znalosti poločasu přeměny izotopu ¹⁴C, tedy jeho úbytku v závislosti na čase, a pomocí radiouhlikové kalibrační křivky lze stanovit kalibrované (reálné) stáří vzorku, respektive stáří které odpovídá časovému úseku zpětné absorpce CO₂ během zrání vápenného pojiva.

2.1 Současný postup předúpravy vzorků

Studie zabývající se datováním karbonátových malt byly provedeny na široké škále materiálů a konstrukcí v nejrůznějších lokalitách.⁵ Základem úspěšného provedení analýzy je výběr materiálu, jeho charakterizace se zaměřením na přítomné kontaminace mladším nebo starším ¹⁴C a nakonec výběr správné metody zpracování. Od publikování principu datování vápenných malt v 60. letech minulého století se výzkum zaměřil hlavně na způsob vzorkování a strategii fyzikální a chemické úpravy vzorku před provedením samotné ¹⁴C analýzy.⁶ V současnosti jsou k separaci karbonátové datovatelné formy uhlíku ze vzorků vápenných malt používány hlavně dvě metody; metoda založená na mechanickém rozdužení vzorků, např. tzv. CryoSonic, a chemická separace založená na rozkladu uhličitánu kyselinou, která využívá rozdílné rychlosti rozkladu geogenního a antropogenního karbonátu.⁷ Třetí alternativní metodou je rozklad malty za zvýšené teploty.⁸

Metoda CryoSonic⁹ (Cryobreaking, Sonication, Centrifugation) je založena na mechanickém rozdužení vzorku a separaci pojivové složky, ze které je následně získán požadovaný oxid uhličitý, např. rozložením v kyselině. K docílení rozkladu historické malty na jemné pojivo a další složky se využívá kombinace šetrného mechanického rozdužení, opakovaného zmrazování v tekutém dusíku, rozdužování ultrazvukem a sedimentace v dekarbonizované vodě. Každá laboratoř si postup upravuje podle svých možností. Podle povahy vzorku a charakteru vápenného pojiva (jeho pevnosti či homogenity) je zároveň vhodné jednotlivé kroky modifikovat.

Chemická separace využívá postupného rozkladu malt kyselinou.¹⁰ Celý vzorek je jemně nadrcen a síťován, k dalšímu postupu je použita pouze určitá frakce (řádově desítky μm).

4 Boyton 1980, Oates 1998

5 Např. v Anglii, Finsku, Řecku, Francii, Izraeli, Itálii nebo v Nizozemí (Daugbjerg et al. 2021a).

6 Podstatnou změnou byl přechod z konvenční metody, založené na detekci β záření odpovídající zbytkové úrovni aktivity ¹⁴C, na měření počtu atomů ve vzorku hmotnostní spektrometrií pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS). Využití AMS analýzy výrazně snížilo potřebné množství vzorku uhlíku pro datování.

7 Addis et al. 2019, Hajdas et al. 2017

8 Daugbjerg et al. 2021b

9 Arnau et al. 2016, Marzaioli et al. 2013

10 Heinemeier et al. 2010

Na vybrané frakci je také vhodné provést test alkalinity fenolftaleinem - kvůli ověření dostatečné karbonatace,¹¹ obvyklá bývá i kontrola mineralogického složení pomocí katodové luminescence. Tento zkontrolovaný jemný podíl je vystaven působení kyseliny fosforečné ve vakuu a uvolněný CO₂ v je odebírán časových frakcích.¹²

Tímto způsobem jsou datovatelné také nerozdružené vápenné kusy pocházející ze suroviny a z jejího zpracování, tyto kusy jsou manuálně vytríděny z malty a dále zpracovány stejně jako celé vzorky.¹³ V rámci těchto zkoušek lze dále variovat časové frakce a ověřit vliv výběru vzorku – pouze karbonátové matrice či vápenné kusy nebo jejich směs.

Další metodou, která je v současné době méně využívána, je termální rozklad. Při prvních pokusech byl oxid uhličitý extrahován zahřátím práškového vzorku na teplotu 900°C a poté srážen v roztoku oxidu barnatého.¹⁴ Při tomto postupu nebyl rozlišován CO₂ pocházející z kalcitu obsaženého ve vápenné matrici od CO₂ z jiných přítomných minerálů. Např. minerály LDH (layered double hydroxide) přitom lze oddělit během teplotního rozkladu, protože obsažený CO₂ uvolňují v tepelném rozmezí 120–200°C.¹⁵ Některé laboratoře využívají zahřátí na specifickou teplotu k prvotní úpravě vzorku před samotným rozkladem a zachycením CO₂.¹⁶ Při zahřátí na vyšší teploty se zdá prozatím velmi obtížné oddělit antropogenní karbonát od zbytků suroviny.¹⁷

2.2 Interpretace analýzy aktivity ¹⁴C, kalibrační křivka

¹⁴C je radioaktivní izotop uhlíku, který přirozeně vzniká působením kosmického záření. Původně se předpokládala stabilní aktivita ¹⁴C v přírodě, ale dnes je známo, že vlivem kolísání kosmogenní produkce, změn rychlosti transportu a ukládání uhlíku dochází k výkyvům jeho aktivity v dobách minulých. Vzhledem k této skutečnosti je pro datovací interpretaci nezbytné výsledky analýzy ¹⁴C korigovat na tyto výkyvy pomocí tzv. „radiouhlíkové kalibrační křivky“.¹⁸ U vzorků suchozemského původu ze severní polokoule se pro tento účel nyní používá především křivka IntCal20 (*obr. 1*).¹⁹ 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 University of Oxford.²⁰

Průmětem výsledků analýzy ¹⁴C a jeho nejistoty 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.

U výsledků je uváděna střední hodnota a nejistota (σ). Předpokládá se normální rozdělení

11 Lichtenberger et al. 2015

12 Např. 8, 40, 240, 1000 a 5400 s, Heinemeier et al. 2010.

13 Lindroos et al. 2018

14 Labeyrie a Delibrias 1964

15 Ponce-Antón et al. 2018

16 Toffolo 2018

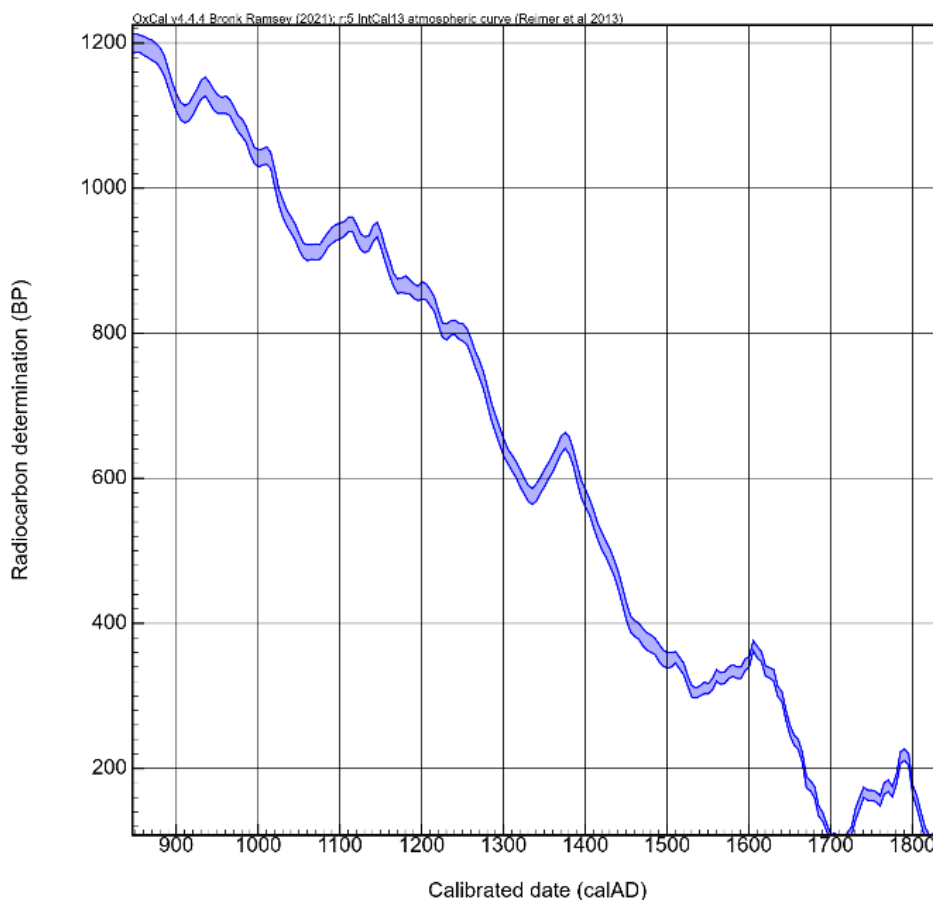
17 Daugbjerg et al. 2021b

18 Nývltová Fišáková 2012

19 Reimer et al. 2020

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

četnosti, takže výsledek leží se 68 % pravděpodobností v intervalu $\pm 1 \sigma$. Pro kalibraci se používá nejistota 2σ , tedy 95 % pravděpodobnost.



Obr. 1 Část kalibrační atmosférické křivky pro severní polokouli IntCal20 s největší relevancí pro datování lokálních karbonátových malt

Přestože je pro uživatele příjemnější pracovat s kalendářním stářím vzorku, je vhodné uvádět vždy také výsledek analýzy ^{14}C vyjádřený v letech konvenčního radiouhlíkového stáří²¹ včetně nejistoty, protože kalibrační křivky i jejich interpretace se v rámci dosud probíhající geneze aktualizují.

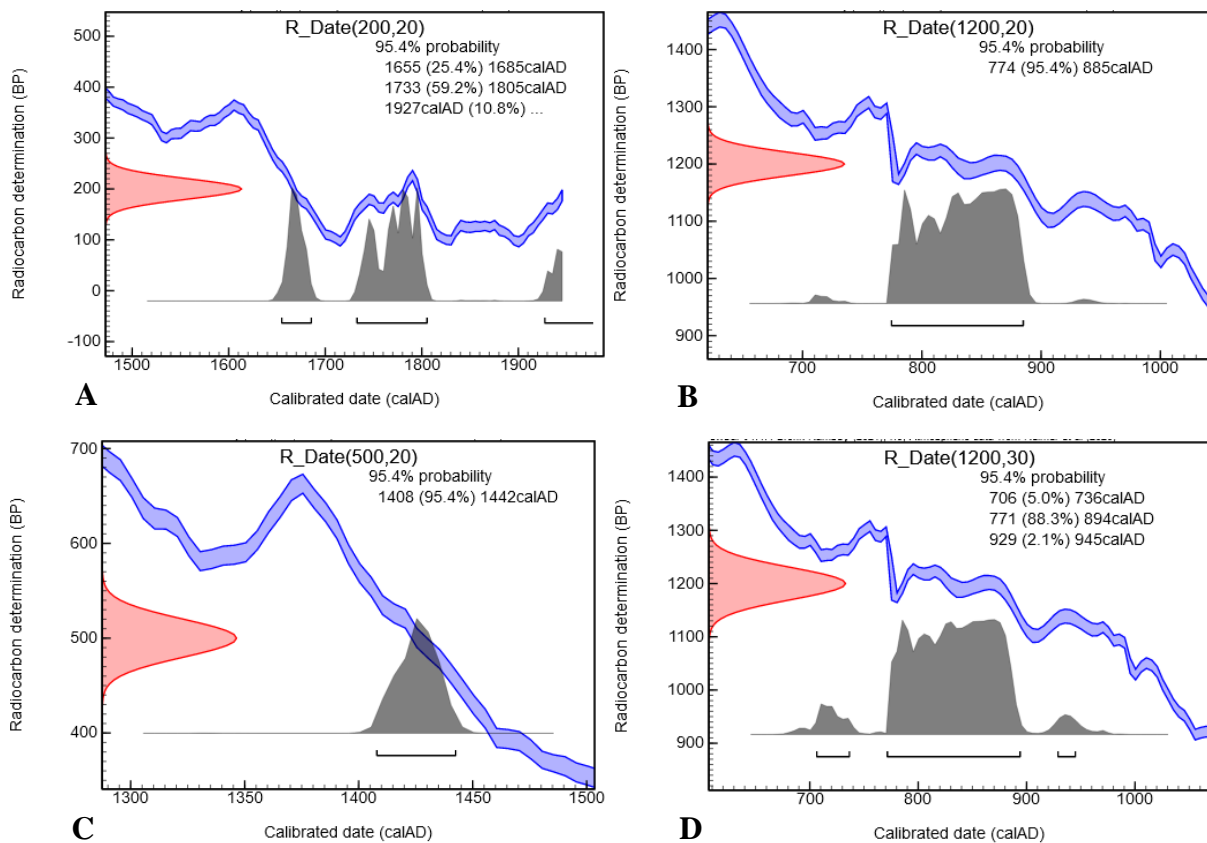
2.3 Omezení plynoucí z kalibrační křivky

Na radiouhlíkové kalibrační křivce se setkáváme jak s relativně rovnoměrným průběhem, který je pro datování ideální, protože získáváme jeden relativně úzký časový interval, tak s kolísáním křivky. Kolísání křivky (fluktuace) je způsobené oscilací aktivity ^{14}C v přírodě, stanovená aktivita ^{14}C potom odpovídá několika intervalům kalibrovaného stáří (*obr. 2A*). Výsledek proto může být nejednoznačný. Z hlediska datování malt na našem území jsou zásadní fluktuace aktivity ^{14}C mezi lety 1640 až 1950, konstrukce z tohoto období nejsou obecně vhodné pro radiouhlíkové datování. Pokud v přírodě po určité období docházelo k velmi pomalému

²¹ Vyjadřování aktivity ^{14}C v letech konvenčního radiouhlíkového stáří (radiocarbon age) je definováno Stuiver – Polachovou konvencí, Stuiver a Polach, 1977.

„stabilnímu“ poklesu aktivity ^{14}C , který přibližně odpovídá poklesu aktivity následkem radioaktivní přeměny, na kalibrační křivce se to projeví jako plató. Potom vychází jako výsledek velmi dlouhé období (*obr. 2B*). Vzorky z tohoto období mají přibližně stejnou aktivitu ^{14}C . U vzorků původem z období radiouhlíkového plata nedosáhneme výraznějšího zúžení výsledné intervalu datování ani zpřesňováním výsledku analýzy. Posledním jevem na kalibrační křivce může být náhlý pokles hodnot způsobený rychlým nárůstem ^{14}C v přírodě. Datování vzorků z tohoto období může vést k velmi úzkému intervalu kalibrovaného stáří (*obr. 2C*). Šíři intervalu kalibrovaného stáří ovlivňuje nejen tvar kalibrační křivky v příslušném časovém úseku, ale také nejistota analýzy. Obecně platí, že s rostoucí nejistotou se rozšiřuje výsledný interval kalibrovaného stáří a může také přibývat počet výsledných datovacích intervalů (*viz srovnání obr. 2B a 2D*).

V letech 1963–1964 vzrostla na severní polokouli vlivem zkoušek jaderných zbraní aktivita ^{14}C v přírodě téměř na dvojnásobek hodnoty dané přirozenou kosmogenní produkcí tohoto radionuklidu. Tento jev bývá označován jako bombový pik. Po nárůstu aktivity došlo opět k jejímu postupnému poklesu.



Obr. 2 Modelové příklady radiouhlíkového datování pomocí kalibrační křivky IntCal20.²²
A: Konvenční stáří vzorku 200 ± 20 let, tři pravděpodobné intervaly kalibrovaného stáří.
B: Konvenční stáří vzorku 1200 ± 20 let, jeden široký interval kalibrovaného stáří (111 let).
C: Konvenční stáří vzorku 500 ± 20 let, jeden úzký interval kalibrovaného stáří (34 let).
D: Konvenční stáří vzorku 1200 ± 30 let, tři pravděpodobné intervaly kalibrovaného stáří.

²² Svetlik et al. 2018.

3 Výběr vzorků

Pro úspěšné využití předkládané metody je třeba velkou pozornost věnovat výběru a způsobu odběru vzorků. Zejména je nutné zohlednit a zdokumentovat jejich **pozici a funkci v konstrukci**, předpokládané **materiálové složení** a **podmínky uložení**. Níže jsou sepsány známé jevy, které mohou ovlivňovat spolehlivost datace včetně uvedení možných řešení, které lze uplatnit během odběru.

3.1 Odběr vzorků z konstrukce

Vzorky malt je možné získat při stavebně-historickém průzkumu nebo při archeologickém výzkumu. Odběr musí vždy navázat na stavebně historickou analýzu dochovaného fragmentu zdiva tak, aby byly správně rozlišeny stavební a technologické fáze, původní a opravné malty. Při archeologickém výzkumu jsou velmi často získávány fragmenty malt z vrstev nebo zásypů objektů. Tyto materiály jsou dokladem zděných konstrukcí na lokalitě, ale pro tuto metodu datování jsou z výše uvedených důvodů nevhodné.

Postup při odběru vzorků

Vzorky je vhodné odebírat po dokončení (a dokumentaci) příslušné etapy výzkumu, kdy je zajištěna dobrá znalost kontextu a zároveň sníženo nebezpečí poškození nálezových situací.

Vybavení pro odběr vzorků

Pro odběr vzorků se v závislosti na kompaktnosti a tvrdosti malt používají různé velikosti skalpelů a špachtlí, nebo geologické kladívko. Elektrické nástroje nejsou doporučovány, jelikož mohou vzorky kontaminovat jemným prachem. Jako obalový materiál jsou vhodné rychlouzavírací sáčky. Papírové obaly nejsou vhodné z důvodu možné kontaminace celulórou. K nim do výbavy patří popisovač. Pro dokumentaci místa odběru před a po akci je třeba mít fotoaparát, štítky pro označení místa odběru a kódové označení vzorku, vhodné měřítko a případně i s barevnou škálou.

Vzorek

Optimální vzorek je vždy reprezentativní pro danou část konstrukce, měl by mít hmotnost 60–100 g a obsahovat celistvé části malty.²³ Množství vzorku je dáno nejen potřebou pro samotné datování, ale je zde počítáno i s charakterizací malty, které pomáhá zpřesnit výsledek popř. podpořit jeho průkaznost.²⁴ Velikost vzorku může také ovlivnit předpokládané množství karbonátu v něm obsažené, tedy pokud dle barvy, případně velkého množství plniva, očekáváme malé množství karbonátu, je na místě odebrat větší vzorek. Vzorky složené z více vrstev, např. omítky, je vhodné rozdělit, ale jejich dělení může být praktické realizovat až v laboratoři, pokud se předpokládá, že jsou součástí stejné stavební etapy a nehrozí tak jejich vzájemná kontaminace.

23 Pro představu, hrouda malty o velikosti cca 40-60 mm v průměru.

24 Heinemeier et al. 2010

Odběrový protokol (vyplňuje se v terénu)

Pro správnou evidenci a snazší navazující práce je třeba každý vzorek evidovat zvlášť tak, aby se výsledky z něj získané mohly využít pro celkovou interpretaci zkoumané památky a zároveň tak, aby charakterizace vzorku pomohla při analýze. K tomu je vhodné použít formulář (viz přílohy 1 a 2), který vychází ze standardně v archeologii využívaných terénních formulářů²⁵ a je upravený pro potřeby předkládané metody. Formulář je rozdělen do pěti částí.

V první jsou uvedeny základní informace jako číslo vzorku a datum odběru, popis lokality (název, bližší určení objektu, ze kterého vzorek pochází, souřadnice pro snadné usazení do map (včetně AMČR) a přesné místo odběru podle postupu archeologických prací – označení sondy, číslo kontextu.

V druhé části formuláře je návod na přesnější popis kontextu/zdiva/památky. Zde je třeba správně odlišit, o jakou část zdiva se jedná a vyloučit části konstrukce nevhodné pro analýzu.

Do třetí části formuláře se zapisují přesnější údaje o vzorku, zda se jedná o ložnou maltu, omítku či podlahu. Autor odběru je doplní o makroskopický popis malty, ve kterém charakterizuje barvu, pevnost, příměsi.

Následuje část věnovaná okolnostem odběru, vedle jména autora odběru se uvádí i objem/váha vzorku, tato položka je doplněna fotografií místa odběru před a po akci, doplněna by měla být i celkovějším záběrem pro lepší pochopení místa odběru vzorku.

V poslední části formuláře autor výzkumu/archeolog uvádí relativní časové zařazení vzorku, které vyplývá z terénního výzkumu. Tabulka je uzpůsobena podmínkám Střední Evropy, a proto časová osa začíná až dobou římskou.

Zpracování vzorku v laboratoři

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 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 ¹⁴C. Také je možné vzorek rozdělit pro další analýzy. Zjištěné informace a pořízené fotografie zaneseme do odběrového protokolu/další evidence. Poté je možné přistoupit k samotné předúpravě vzorků pro datování (viz kap. 2.1).

3.2 Druh malty

Vápenné pojivo získáváme výpalem sedimentárních i krystalických vápenců (mramorů), jejichž hlavní složkou je uhličitán vápenatý (CaCO₃). Čistota vápence, respektive přítomnost a množství nekarbonátových příměsí, určují vlastnosti vápna po výpalu. Z našeho hlediska je

²⁵ Harris 1979

důležité rozdělení na vzdušná, dolomitická a přirozeně hydraulická vápna, jelikož se liší absorpcí oxidu uhličitého (CO₂) během procesu jejich zrání a v závislosti na podmínkách uložení i během jejich existence v konstrukci.

Malta ze vzdušného kalcitického vápna

Malta ze vzdušného kalcitického vápna představuje nejspolehlivější materiál pro radiouhlíkové datování historického pojiva.²⁶ Vzdušné vápno po výpalu sestává převážně z oxidu vápenatého (CaO), který reaguje s vodou za vzniku hydroxidu vápenatého (Ca(OH)₂), který následně tvrdne na vzduchu reakcí s atmosférickým oxidem uhličitým. Vzdušné vápno potřebuje ke svému vytvrdnutí vzdušný CO₂ a netvrdne pod vodou, proto se setkáváme také s označením nehydraulické vápno.

Karbonatace hydroxidu vápenatého:

hydroxid vápenatý + oxid uhličitý → uhličitan vápenatý + voda

Doba zpětné absorpce CO₂ závisí na podmínkách zrání/uložení. U omítek a povrchových vrstev nadzemních konstrukcí lze očekávat plnou karbonataci v řádu prvních let od aplikace. Naopak, jádra masivních zdí nemusí být plně karbonatována ani po staletích, zejména pokud jsou vystavena zvýšené vlhkosti, jejíž přítomnost v porézním systému omezuje přístup oxidu uhličitého. U historických malt ze vzdušných vápen je možné očekávat i určitou míru dolomitických nebo hydraulických příměsí. Vliv těchto příměsí je přímo úměrný jejich zastoupení.

Malta z dolomitického vápna

Po výpalu dolomitického vápence vzniká kromě oxidu vápenatého také oxid hořečnatý, který při dalším zpracování páleného vápna podléhá obdobným chemickým procesům jako oxid vápenatý, tj. v kontaktu s vodou přechází na hydroxid a ten následně reaguje s atmosférickým oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu hořečnatého. Hašení oxidu hořečnatého ale probíhá mnohem pomaleji, než je tomu u oxidu vápenatého,²⁷ ve vyhašeném vápně tak mohou zůstat nevyhašené částice MgO, které mohou hydratovat až v průběhu času²⁸. Také karbonatace hydroxidu hořečnatého probíhá v mnohem omezenějším rozsahu a výrazně pomaleji než u vápenatých složek.²⁹ Předpokládá se, že karbonatace hořečnatého hydroxidu začíná až v okamžiku, kdy je zcela ukončena karbonatace vápenatého hydroxidu.³⁰ Jak zpomalená hydratace, tak především výrazně zpomalená karbonatace hořečnatých složek může mít za následek vázání mladšího ¹⁴C do struktury malty a tudíž podhodnocení reálného stáří datované malty.

26 Daugbjerg et al. 2021a

27 Oates 1998

28 Chever et al. 2010

29 Fagerlund a Zevenhoven 2011, Oriols et al. 2022, Tate et al. 2014

30 Oriols et al. 2022

Malta z hydraulického vápna

Hydraulické vápno je možné získat výpalem méně čisté vápenné suroviny, která se vyznačuje vyšším obsahem oxidů hliníku, železa a křemíku. Kromě oxidu vápenatého, který se v pojivovém systému chová stejně jako v případě vzdušného vápna, vznikají při výpalu hydraulické složky. Mezi nejvýznamnější patří křemičitan divápenatý, tzv. belit, mineralogicky larnit s chemickým vzorcem Ca_2SiO_4 . Jeho přítomnost zásadně ovlivňuje proces tuhnutí, tvrdnutí a dosaženou pevnost hydraulického vápna.³¹ Hydraulické minerální fáze reagují s vodou za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých ve formě gelů, např. CSH ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$). Nejvýznamnější z těchto reakcí je hydratace belitu, při níž zároveň vzniká nový hydroxid vápenatý.

Hydratace belitu:

belit + voda → hydratované vápenaté křemičitany a hlinitany + hydroxid vápenatý

Doba zrání pojiva je podobně jako u vzdušného vápna vázána na okolní podmínky. Vlhké prostředí podporuje zrání hydraulických složek, takže k plné hydrataci může dojít v řádu několika let. Příliš vlhké prostředí ale zpomaluje následnou karbonataci, takže hydraulické malty, které zrály v trvale vlhkém prostředí, nejsou pro radiouhlíkové datování zcela vhodné. Na druhou stranu, velmi suché prostředí hydrataci nepodporuje. Nově vzniklý hydroxid vápenatý v závislosti na podmínkách následně karbonatuje a může vnášet výrazně mladší signál ^{14}C . Pokud se časem dostane do stavby vlhkost, může dojít k opožděné hydrataci a následně i k posunutí doby karbonatace.³²

Malta s pucolánovými příměsmi

Kromě vápenců s přírodní příměsí nekarbonátových hydraulických složek lze k dosažení hydraulických vlastností využít také materiály s tzv. pucolánovými vlastnostmi. Jedná se o příměsi přidávané do směsí s vápnem. Pucolány mohou být jak přírodní (porézní rozpadavé vulkanické horniny, např. sopečný popel), tak i umělé povahy (keramický střep). Z římských staveb je znám velmi rozšířený způsob vylepšování pevnosti vápenných malt drcenou pálenou keramikou. Na našem území se přírodní pucolány (příhodné vulkanické horniny) nevyskytují. V literatuře se však zmiňuje používání drcených keramických střepů a popela z dřevní hmoty předpisem z 16. století.³³ Pucolánově aktivní příměsi zajišťují přísun reaktivní formy oxidu hlinitého a/nebo křemičitého; vlivem pucolánové reakce vznikají hydratované hlinitany (CAH) a křemičitany vápenaté (CSH) a další produkty hydratace.

Schéma pucolánová reakce:

hydroxid vápenatý + pucolán + voda → hydratované vápenaté křemičitany/hlinitany

31 K dalším fázím formovaným při výpalu hydraulického vápna náleží hlinitokřemičitan vápenatý, gehlenit, s chemickým vzorcem $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, nebo hlinoželezitan vápenatý, tj. brownmillerit neboli celit, s chemickým vzorcem $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$. Alvarez2021

32 Frankeová a Koudelková 2020

33 Bárta 1961

V závislosti na podmínkách zrání dochází k přednostním reakcím. Vlhké podmínky preferují pucolánovou reakci, při níž je spotřebováván hydroxid vápenatý. Naopak sušší podmínky favorizují jeho karbonataci.³⁴ Obdobně jako u přirozeně hydraulických vápen, pucolánové malty, které zrály ve vlhkém prostředí, nejsou pro radiouhlíkovou dataci vhodné. V případech, kde pucolánové malty zrály v prostředí, které umožnilo karbonataci, je možné vzorky pro radiouhlíkovou dataci odebrat. Výjimku tvoří malty s drceným keramickým stěpem, který vnáší do již tak komplikovaného pojivového systému další složky. Výsledky nedávno provedené srovnávací studie tyto malty pro radiouhlíkové datování nedoporučují.³⁵

3.3 Technologie zpracování vápenného pojiva a přípravy malty

Kamenivo a plnivo

Označení „dead carbon“ je v anglické literatuře používáno pro částice geogenního uhlíku, které se vyskytují v maltě jako drobné reliktové suroviny či jako úlomky pocházející z kameniva. Předpokládá se, že se v těchto materiálech nevyskytuje ^{14}C . Výskyt těchto karbonátových částic ve vzorcích uvažovaných pro radiouhlíkové datování je nežádoucí, neboť i malé množství vnáší systematické zkreslení do celého procesu datace. Nebezpečí pro datování představují především drobné částice (o velikosti 0,1 mm a menší), které mohou být volně rozptýleny v základní hmotě. Větší úlomky lze vhodnými metodickými postupy snadněji separovat během předúpravy materiálu. Identifikaci těchto částic je možné provést v laboratoři pomocí katodové luminiscence (CL). Pomocí této metody tak lze odhalit výskyt i velmi drobných karbonátových částic, které neprošly procesem výpalu a mohou představovat problém pro využití vzorků k dataci.

Výhodou datování historických malt z prostoru České republiky je fakt, že se jako kamenivo typicky využívaly místní písky, které jsou v drtivé většině křemičitého složení a neobsahují karbonáty. Jedná se především o používání aluviálních (říčních) písků. Dalším rozšířeným typem jsou vulkanické a metamorfované horniny zvětrávané in-situ, které primárně neobsahují karbonáty.

Z geologické stavby regionu, kde se historická malta uvažovaná k dataci nalézá, lze s velkou pravděpodobností vyvodit, zda kamenivo použité ve vzorku bude či nebude obsahovat karbonátové příměsi. V rámci regionálně-geologických jednotek České republiky je možné vymezit oblasti bez významných výskytů zdrojů potenciálního karbonátového znečištění kameniva. Jedná se především o rozsáhlé oblasti krystalinik (Moldanubika, Saxothuringika a Moravosilesika), kde převládají hlubinné vyvřeliny a metamorfované horniny. V těchto jednotkách se vyskytují pouze mramorové čočky, které se však vyznačují plošně malým rozsahem. Nízký výskyt karbonátových hornin je typický i pro sedimentární sekvence flyšových souvrství předpolí Západních Karpat (kromě bradlového pásma).

34 Cizer et al. 2006

35 Hajdas et al. 2017, Daugbjerg et al. 2021a

Naopak v oblastech s výskytem karbonátových hornin s jistotou nelze předpokládat, že místní historické malty obsahují pouze křemenné kamenivo. Jedná se především o krasové oblasti (Český kras, Moravský kras) a regiony s častým výskytem vápnitých hornin, obvykle jurského či křídového stáří (např. slínovce a opuky České křídové pánve nebo vápence z okolí Pálavských vrchů). Ale ani v těchto oblastech nemusí být použité kamenivo zásadně kontaminováno karbonátovou příměsí. Často zde protékají vodoteče, které ze svých pramenných oblastí přinášejí klastický materiál, který mohl být v minulosti využíván ke stavebním účelům.

Zdrojem uhličitanů v maltách mohou být kromě znečištění kameniva nebo nedokonalého zpracování pojiva i drobné odštěpky stavebního kamene, např. opuk, vápenců či vápnitých pískovců. V těchto případech se ale obvykle jedná o větší úlomky, které lze mechanicky odstranit během přípravy vzorku.

Přítomnost nedokonale vypálené suroviny

Hlavním zdrojem geogenního karbonátu v historických maltách na našem území je nedopálená surovina. Při každém výpalu zůstává určité množství vstupní suroviny nevypálené. Tento zbytkový geogenní uhlík uvolňuje při datování vzorku historické malty CO₂ se signálem, který odpovídá vzniku vápence, a může tedy významně posunout výsledek analýzy směrem ke staršímu věku. Množství nedopálené suroviny závisí na druhu použité suroviny a je významně ovlivněno technologickými procesy, tedy lidským faktorem. Procesy zpracování vápna a přípravy malty určují četnost a velikost částic, které geogenní uhlík obsahují. Z tohoto pohledu jsou nejvíce problematické částice velikostně srovnatelné s pojivem, tj. o velikosti v řádu desítek mikrometrů.

Malty připravené vyhašením vápna s pískem s velkou pravděpodobností obsahují i nedokonale vypálené částice. Obdobně je tomu u vápna hašeného na sucho na práškový hydrát. V případě hašení vápna v nadbytku vody a zrání ve vápenných jámách výzkum ukázal, že proces sedimentace umožňuje separaci těžších částic obsahujících geogenní uhlík.³⁶ Použití malt z odleželé vápenné kaše lze v našich podmínkách očekávat u speciálních zakázek a uměleckých dekorací realizovaných s příchodem renesančních stavitelů. Dřívější použití je též možné předpokládat, na základě analogií západně (Švýcarsko, Německo, Rakousko) i severně (Polsko) od nás, nicméně za obecně rozšířený způsob se ve středověku považuje příprava malty metodou hašení vápna s pískem. Při výběru vhodného vzorku je dobré přihlídnout k předpokládanému způsobu zpracování vápna a malty. Zároveň s tím souvisí i celková předpokládaná kvalita stavby.

Pojivové kusy a další technologické částice

Pojivové částice ve velikosti až několik centimetrů se nacházejí zejména v maltách připravených hašením vápna s pískem, ale za určitých okolností je možné nalézt je ve všech typech malt zpracovaných historickými technologiemi.³⁷ Jejich základní členění je na částice

36 Válek et al. 2022

37 Elsen J., 2006

mající původ: ve způsobu výpalu (neodpal, přepálené vápno); v heterogenním složení suroviny (lokální klasty různých minerálních fází se při zpracování vápna chovají odlišně od vápenné složky); a v nedostatečném rozdužení během hašení a přípravě malty, tzv. pojivové kusy „*sensu stricto*“. Zároveň je třeba počítat s tím, že vápence jsou přírodní, a tedy značně nehomogenní materiály. S mírou hydraulicity pojiva roste i množství pojivově neaktivních příměsí. U silně hydraulických vápen tvoří neaktivní složka až 40 hm. % z pojiva.

Pojivové kusy *sensu stricto*, sestávající se ze vzdušného vápna, jsou velmi vhodným datačním materiálem. Je také možné je využít pro dataci malt, které svým složením jinak nejsou pro dataci vhodné, typickým příkladem je použití vzdušného vápna s cihelnou drtí. Předpokladem úspěchu takového postupu je ověření, že se jedná o nerozpadlé a relativně čisté vzdušné vápno. Pesce *et al.* popisuje vhodné vápenné kusy jako bílé až světle béžové, zaoblené a ne příliš veliké. Při kontrole pod mikroskopem jsou relativně homogenní, jemně zrnité a měkké.³⁸ Ostatní pojivové kusy nejsou pro radiouhlíkovou dataci využitelné. Nedopal obsahuje geogenní uhlík, přepálené vápno reaguje se zpožděním a jeho odlišné mineralogické složení ovlivňuje karbonataci. Přítomnost dalších technologických částic, které se dostaly do malty spolu s pojivem, může komplikovat proces předúpravy vzorku pro datování. Některé příměsi (např. křemen) jsou v celém procesu od výpalu přes tvrdnutí malty až po zpracování vzorku v laboratoři před radiokarbonovým datováním inertní a nejenže nevnaší ve své struktuře CO₂, ani jej během procesu nepřijímají. Jiné příměsi však celý proces výrazně ovlivňují a mohou vnášet jak starší, tak mladší signál ¹⁴C.

3.4 Výběr vzorků z konstrukce

Hloubka odběru v rámci konstrukce

Karbonatace malty probíhá od povrchu konstrukce směrem dovnitř tak, že vzdušný CO₂ difunduje skrz porézní systém malty. Směrem dovnitř se tedy rychlost karbonatace snižuje a hrozí, že bude výrazně pomalejší než u povrchu. U velmi silných zdí tak může uvnitř zbývat stále hydroxid vápenatý, který při odhalení vnitřního zdiva, nebo změně okolních podmínek začne přijímat recentní vzdušné CO₂. Karbonataci také zpomaluje obsah hořčíku a přítomnost kapalně vody v pórech materiálu zdiva.³⁹ Pokud si nejsme jisti, zda je vzorek dostatečně zkarbonatovaný, lze již v terénu provést jednoduchou zkoušku pomocí roztoku fenolftaleinu v alkoholu (2%). Pokud vzorek po aplikaci tohoto roztoku změní barvu do růžova nebo do fialova, je alkalický a obsahuje tedy velké množství Ca(OH)₂. Takový vzorek je pro radiouhlíkovou dataci nevhodný. V případě podezření na přítomnost Mg(OH)₂ v maltě nelze spoléhat na výsledek fenolftaleinové zkoušky.⁴⁰ Pochybnosti upřesní vhodná laboratorní analýza.

Vzorek se nesmí odebírat z příliš velké hloubky konstrukce, zároveň však nesmí být z povrchu, kde může docházet k zvětvování a rekrystalizaci.⁴¹ Jako ideální je uváděna hloubka do několika

38 Pesce et al. 2012.

39 Michalska et al. 2007

40 Tate et al. 2014

41 Lindroos et al. 2020

centimetrů.⁴² Omítky, spárování a pochozí části podlah jsou vhodným materiálem z hlediska rychlosti karbonatace, ale je nutné zdůraznit, že jejich realizace nemusí nutně bezprostředně navazovat na hlavní hrubou stavbu. Může se jednat o historické přestavby nebo lokální úpravy a opravy.

Strategie výběru vzorku v rámci stavební konstrukce

S ohledem na výše zmíněná omezení lze označit některé části staveb za více popř. méně vhodné pro odběr vzorků pro radiouhlíkové datování. Kromě znalosti stavebně historického kontextu je vždy potřeba vzít do úvahy předpokládané složení malt, podmínky jejich zrání během přibližně 10 let následujících od výstavby a historii možného průniku vody a působení degradačních činitelů. Pro naše účely je vhodné nadzemní zdivo z malty ze vzdušného vápna a křemičitého písku, které nebylo dlouhodobě vystaveno působení povětrnostních vlivů, podzemní nebo dešťové vodě. Naopak základové zdivo není vhodným místem pro vzorkování. Z analýz historických malt je doloženo, že pro základy byly využívány hydraulické vápenné malty,⁴³ základy jsou obecně jako první zasypány a jsou dlouhodobě vystaveny zvýšené vlhkosti. Biologicky napadený materiál (mechy, řasy atd.) je pro datování zcela nevhodný.

Podle situace volíme pozici vzorků z nadzemního zdiva. Ideálně z míst, která nevykazují degradaci spojenou s vlhkostí, popř. z míst, která mohla být lépe kryta oproti dešti, sněhu nebo průniku vody. Vzorek zdicí malty bereme z ložné spáry pod většími kameny z hloubky několika cm po očištění povrchové vrstvy. Preferované jsou vzorky ze vzdušného vápna, obecně je možné se v terénu orientovat podle bělosti a pevnosti pojiva. Výrazně pevné malty budou s největší pravděpodobností z hydraulického vápna. Kvalitní a dobře vypálená vzdušná vápna se rozpadají na velmi jemné částice a v maltě pak nacházíme jen minimum vápenných kousků. Takováto vápna byla používána zejména na omítky a štukové povrchové úpravy, pro zdění bylo možné využít různě kvalitní pojiva.

Zpřesnění interpretačního potenciálu výsledků radiouhlíkového datování

Během odběru vzorků není vždy možné do detailu zohlednit všechny parametry. Pro budoucí interpretaci výsledků je základem dobrá dokumentace místa odběru a jeho okolí. Ta by měla umožnit zpětné posouzení situace v případech, kdy se výsledky neshodují s jinými předpoklady.

Možností zpřesnění je odběr více vzorků ze stejné konstrukce/stavební etapy, případně sekvence např. omítka a spárovací malta. Doporučovány jsou minimálně tři vzorky pro jedno chronologické určení konstrukce.

Výhodné je zaměřit se v rámci jedné konstrukce na přítomnost pojivových kusů. Ty mohou tvořit samostatný datační materiál. Větší vápenné kusy je možné vzorkovat skalpelem přímo na místě. Při odběru je podstatné vyvarovat se kontaminace okolním materiálem. Vápenné kusy je vhodné separovat do aluminiové fólie, popř. samostatných vzorkovnic.⁴⁴

42 Daugbjerg et al. 2021a

43 Zeman et al. 2008

44 Pesce et al. 2012

Obdobně jako u vápenných kusů je možné vzorkovat i organický materiál přítomný v maltách z doby jejich výroby. V případě malt nevhodných pro datování karbonátů jsou potom tyto vzorky jedinou možností pro dataci. Nejčastěji se jedná o zbytky zuhelnatělého dřeva, uhlíky. Ty nám mohou pomoci vymezit dataci před dobou stavby. Datovaným materiálem je zde uhlík vázaný během růstu dřeva, které bylo použito při pálení vápna. Nevýhodou této metody je nejistota původu uhlíků a stáří dřeva. Na druhou stranu, s ohledem na jejich poměrně značnou četnost v některých konstrukcích je možné výstupy zpřesnit pravděpodobnostním vyjádřením na základě statistického zpracování výsledků.⁴⁵ Vhodným organickým materiálem jsou traviny, sláma, plevy, semena, vlasy, chlupy aj., u kterých lze očekávat těsnější časové spojení s procesem výstavby. Druhotný organický materiál je vyloučen, např. jsou nevhodné kořenové systémy rostlin.

3.5 Prostředí zrání a uložení vzorku

Rekrystalizace

V přítomnosti vody se můžou krystaly karbonátu v maltě (CaCO_3) rozpouštět a znovu reagovat se vzdušným CO_2 a vytvářet tak nové krystaly o stejném mineralogickém složení, které však obsahují mladší signál ^{14}C . Zdroje této nežádoucí vlhkosti mohou být různé – dešť, podzemní i povrchová voda.

Nejlepší je pro odběr vzorků vybírat místa, která jsou na suchém a chráněném místě, a pokud to lze, tak je vhodné si vybírat nadzemní konstrukce.⁴⁶ Naopak nejméně vhodná jsou místa, kde mohlo dlouhodobě docházet k průniku vody a jejímu aktivnímu transportu napříč konstrukcí. Vzorky vykazující degradaci pojiva jsou pro radiouhlíkové datování nevhodné. Rozpouštění s následnou zpětnou krystalizací uhličitanu vápenatého je pozorovatelné v laboratoři pomocí optické mikroskopie.

Podmínky během zrání a následného uložení

Jak již bylo zmíněno a jak vyplývá z principu metody, poloha vzorku v konstrukci a podmínky zrání určují délku období karbonatace. Na základě charakteru malty a znalosti konstrukce je vhodné již v terénu odhadnout míru vhodnosti odběru vzorku pro radiouhlíkové datování. Je vhodné odlišit možné podmínky během zrání malty a následně podmínky dlouhodobého uložení.

Poznatky je potřeba stručně popsat do odběrového formuláře, následně totiž mohou pomoci se zpřesněním výsledků datovací analýzy. V terénu je dobré odhadnout současné i historické vlhkostní podmínky. Míru historické zátěže vodou je možné vyjádřit mírou pravděpodobnosti. Jak již bylo zmíněno, vzorky ze základových konstrukcí jsou málo vhodné vzhledem k podmínkám jejich uložení již během doby zrání malty. Specifickým místem jsou vzorky z okolí topenišť a kouřovodů. Vzorky z těchto míst nesou signál ^{14}C ovlivněný uhlíkem ze

45 Pachnerová Brabcová et al. 2022 A, Pachnerová Brabcová et al. 2022 B

46 Daugbjerg et al. 2021a

spalovaného paliva a jsou tudíž též nevhodné. Prozatímní zkušenosti ukazují, že samotný fakt, že se zdivo nacházelo dlouhodobě pod terénem, nevylučuje jejich dataci.

3.6 Charakterizace vzorků v laboratoři

Hledání způsobů jak zpřesnit radiouhlíkové datování pojiva historických malt vedlo k rozšíření postupu před samotným datováním. Charakterizace malt nám určí složení pojiva i plniva, popíše strukturu malty a může odhalit případné známky degradace včetně rekrystalizace.⁴⁷ Laboratorní analýzy pomáhají stanovit míru nejistoty v případě např. nevhodného složení, nebo naopak podloží důvěryhodnost výsledku radiouhlíkového datování. Na základě charakterizace malt je možné i upravit způsob předúpravy vzorku.

Při odběru vzorku pro datování je vhodné odebírat dostatečné množství (*viz kap. 3.1*), pokud to situace umožňuje, jelikož vzorek by měl být podroben i materiálové analýze. Výhodný je odběr celistvých vzorků. Vzorek je jednodušší dále dělit v laboratorním prostředí, kde je možné zároveň i odborně vyjmout organické materiály nebo pojivové kusy a zamezit, aby kontaminovaly datovaný materiál.

4 Závěr, praktické shrnutí

Metoda datování malt je metodou u nás stále málo známou. Pro zajištění jejího úspěchu je třeba věnovat maximální pozornost odběru a přípravě vzorku. Její výsledky musí být součástí širšího vyhodnocení památky a nemohou být jediným časovým identifikátorem. Proto je nutno navazovat na archeologický a stavebně historický výzkum, v ideálním případě by měla proběhnout diskuse mezi archeologem a zpracovatelem vzorku.

Důslednou pozornost je třeba věnovat i výběru vzorku z vhodné pozice ve zdivu – třeba vyloučit vzorky ze základových konstrukcí, z konstrukcí pravidelně vystavených povětrnostním podmínkám (např. v povodňové oblasti) nebo z konstrukcí nenalezených *in situ*. Ideální pro odběr jsou nadzemní zdiva starších stavebních fází nalezená v interiérech mladších budov, které po zániku zůstávaly kryté a byly vybudovány před rokem 1630/1650 (*viz kap. 2.3*). Vzorek odebíráme z přiměřené vzdálenosti od líce (*viz kap. 3.4*). Je třeba dbát na čistotu odběru (*viz kap. 3.1*) a jeho správnou a důslednou dokumentaci (*viz kap. 3.1, přílohy 1 a 2*). Vzorek je vhodné odebírat ve spolupráci s pracovníkem specializujícím se na charakterizaci malt, např. v případě nejasnosti složení malty, nebo ověřování plné karbonatace fenolftaleinem (*viz kap. 3.4*). Technická znalost ohledně druhů historických vápenných pojiv a způsobů jejich zpracování nebo znalost regionálního geologického prostředí jsou často velmi potřebné během rozhodování při výběru místa odběru.

Hodnocení vhodnosti vybraného vzorku pro radiouhlíkovou dataci lze chápat jako součást rozhodovacího procesu, zda daný vzorek má smysl datovat, respektive jaká je míra rizika, že je vzorek kontaminován a výsledky datace budou zkresleny. Výsledky laboratorních analýz

47 Leslie a Hughes 2002

mohou vést k vyloučení vzorků jako nevhodných. V některých případech mohou výsledky sloužit jako návod pro odběr nových, vhodnějších, vzorků. Častěji budou výsledky vyjadřovat určitou míru pravděpodobnosti zkrácení výsledků, která se může následně potvrdit. V případě ověření, že je vzorek vhodný pak analýzy slouží jako podpora výsledků datace.

5 Přehled doporučených postupů při odběru datovatelného vzorku

Otázka	Doporučený postup	Zdůvodnění postupu*
Výběr vhodné konstrukce pro odběr.	<p>Odběr ze stojících krytých konstrukcí nad úrovní země.</p> <p>Odběr z konstrukcí s vysokou pravděpodobností určení (zda se jedná o originál, nebo přestavbu).</p>	<p>Minimalizuje přítomnosti rekrystalizačních produktů vzniklých v důsledku zvětrávání a kontaktu s vodou.</p> <p>Zvyšuje pravděpodobnost vhodnosti vzorku pro zamýšlenou dataci, respektive interpretaci výsledků (vznik původní stavby x první rekonstrukce...).</p>
Výběr místa odběru	<p>Odběr <i>in situ</i> z neporušených částí stavby, volně ležící kusy malty z okolí stavby nejsou vhodné.</p> <p>Odběr vzorků nad úrovní země a nad případnou linií záplav.</p> <p>Neodebírat vzorky z vnitřní struktury silných stavebních prvků.</p>	<p>Jednoznačně určuje původ vzorku a zamezuje diskuzi o tom, zda se opravdu jedná o vzorek příslušné stavební jednotky.</p> <p>Minimalizuje pravděpodobnost přítomnosti geologických uhličitánů zanesených do struktury vodou.</p> <p>Uvnitř silnějších konstrukcí je pravděpodobná přítomnost mladšího ^{14}C v důsledku opožděné karbonatace.</p>
Ověření vhodnosti vybraného vzorku	<p>Odhadnutí typu malty a upřednostnění odběru nehydraulické malty.</p> <p>Ověření úplné karbonatace vzorku na základě hodnoty pH pomocí fenolftaleinového indikátoru (2% roztok v alkoholu).</p>	<p>Vzdušné vápno poskytuje dobře datovatelný materiál, ostatní typy malt vnášejí další proměnné, které dataci komplikují. Některé druhy malty jsou za daného stavu poznání pro datování zcela nevhodné.</p> <p>Takto je možné <i>in situ</i> ihned vyloučit vzorky obsahující nezkarbonatované hydroxidy vápníku. Důvodem nedostatečné karbonatace může být tloušťka konstrukce, ale i složení malty.</p>

Ověření spolehlivosti výsledků	Odběr více vzorků z každé stavební konstrukce (tři a více). Datace případných organických inkluzí nalezených ve vzorku.	Umožňuje vyhodnocení věrohodnosti výsledků jejich srovnáním a vyloučením odlehlých výsledků. Využitím zavedenějších metod ¹⁴ C datace, můžeme získat přesnějších údajů.
--------------------------------	--	---

* Schéma volně převzato z Daugbjerg et al. (2021a).

Literatura

- Addis A., Secco M., Marzaioli F., Artioli G., Arnau A. C. et al., 2019. Selecting the most reliable ¹⁴C dating material inside mortars: The origin of the Padua cathedral. *Radiocarbon*, 61(2), s. 375-393.
- Alvarez J. I., Veiga R., Martínez-Ramírez S., Secco M., Faria P. et al., 2021. RILEM TC 277-LHS report: a review on the mechanisms of setting and hardening of lime-based binding systems. *Materials and Structures*. 54(2), s. 63.
- 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.
- Arnold J. R., Libby W. F., 1949. Age determination by radiocarbon content: Checks with samples of known age. *Science*, 110(2869), s. 678.
- Bárta R., 1961. *Chemie a technologie cementu*. Práce ČSAV.
- Boyton R. S., 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. John Wiley & Sons, New York.
- Cizer O., Campforts J., van Balen K., Elsen J., van Gemert D., 2006. Hardening of Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Binders Due to Carbonation and Hydration. *Brittle Matrix Composites* 8, s. 589-599.
- Elsen J., 2006. Microscopy of historic mortars – a review. *Cement and Concrete Research*, 36, s. 1416–1424.
- Daugbjerg T. S., Lindroos, A., Heinemeier, J., Ringbom, Å., Barrett, G. et al., 2021a. A field guide to mortar sampling for radiocarbon dating. *Archaeometry*, 63(5), s. 1121-1140.
- Daugbjerg T. S., Lindroos A., Hajdas I., Ringbom, Å., Olsen J., 2021b. Comparison of thermal decomposition and sequential dissolution—two sample preparation methods for radiocarbon dating of lime mortars. *Radiocarbon*, 63(2), 405-427.
- Fagerlund J., Zevenhoven R., 2011. An experimental study of Mg(OH)₂ carbonation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, s. 1406-1412.
- Frankeová D., Koudelková V., 2020. Influence of ageing conditions on the mineralogical micro-character of natural hydraulic lime mortars. *Construction and Building Materials*, 264, s. 120205.
- Hajdas I., Lindroos A., Heinemeier J., Ringbom Å., Marzaiolo F. et al., 2017. Preparation and Dating of Mortar Samples- Mortar Dating Inter-Comparison Study (MODIS), *Radiocarbon*, 59(5), s 1-14.
- Hale J., Heinemeier J., Lancaster L., Lindroos A. Ringbom Å., 2003. Dating Ancient Mortar, *American Scientist*, 91, s. 130–137.
- Harris E. C., 1979. *Principles of Archeological Stratigraphy*. London & New York: Academic Press.
- Heinemeier J., Ringbom Å., Lindroos A., Sveinbjörnsdóttir Á. E., 2010. Successful AMS ¹⁴C dating of non-hydraulic lime mortars from the medieval churches of the Åland Islands, Finland. *Radiocarbon*, 52(1), s. 171-204.

- Chever L., Pavía S., Howard R., 2010. Physical properties of magnesian lime mortars. *Materials and Structure*, 43, s. 283-296.
- Labeyrie J., Delibrias G., 1964. Dating of Old Mortars by the Carbon-14 Method. *Nature*, 201, s. 742.
- Leslie A. B., Hughes J. J., 2002. Binder microstructure in lime Mortars: Implications for the interpretation of analysis results. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 35, s. 263–275.
- Libby V. F., 1955. Radiocarbon dating. 2. vydání, University of Chicago Press, Chicago.
- Lichtenberger A., Lindroos A., Raja R., Heinemeier J., 2015. Radiocarbon analysis of mortar from Roman and Byzantine water management installations in the Northwest Quarter of Jerash, Jordan. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2, s. 114–127.
- Lindroos A., 2005. Carbonate Phases in Historical Lime Mortars and Pozzolana Concrete: Implications for 14C Dating, Department of Geology and Mineralogy, Åbo Akademi University, Diss. Åbo 2005.
- Lindroos, A., Ringbom, Å., Heinemeier, J., Hodgins, G., Sonck-Koota, P. et al., 2018. Radiocarbon Dating Historical Mortars: Lime Lumps and/or Binder Carbonate? *Radiocarbon*, 60(3), s. 875-899.
- Lindroos A., Ringbom Å., Heinemeier J., Hajdas I., Olsen J., 2020. Delayed hardening and reactivation of binder calcite, common problems in radiocarbon dating of lime mortars. *Radiocarbon*, 62(3), s. 565-577.
- Marzaioli F., Nonni S., Passariello I., Capano M., Ricci P. et al., 2013. Accelerator mass spectrometry 14C 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.
- Michalska Nawrocka D., Michczyńska J., Pazdur A., Czernik J., 2007. Radiocarbon Chronology of the Ancient Settlement in the Golan Heights Area, Israel. *Radiocarbon*, 49, s. 625–637.
- 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.
- Oriols N., Salvadó N., Pradell T., Jiménez N., Cotte M. et al., 2022. Carbonation of fresco mural paintings with a dolomitic mortar. *Cement and Concrete Research*, 157, s. 106828.
- Pachnerová Brabcová K., Krofta T., Valášek V., Suchý V., Kunderát P., Šimek P., Kozlovcev, P., Kotková K., Fialová A., Válek J., Světlík I., 2022 A. Radiocarbon dating of charcoals from historical mortars from Týřov and Pyšolec castles. *Radiocarbon Protection Dosimetry*.
- Pachnerová Brabcová K., Kunderát P., Krofta T., Suchý V., Petrová M., Pravidíková N., John D., Kozlovcev P., Kotková P., Fialová A., Válek J., Světlík I., Povinec PP., 2022 B. Radiocarbon dating of mortar charcoals from medieval Rýzmburk castle, north-western Bohemia. *Radiocarbon*.
- Pesce G. L., Ball R. J., 2012. Dating of Old Lime Based Mixtures with the "Pure Lime Lumps". *Radiometric Dating*, ed. Michalska Nawrocka, M., s. 21-38.
- 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.
- 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.
- Ringbom Å., Gustavsson K., Lindroos A., Heinemeier J., Sveinbjörnsdóttir Á., 1999. Mortar dating – a method with a potential for the future, *Proceedings of the 2nd European Congress of Medieval studies of the Fédération Internationale des Instituts d' Études Médiévales*, Barcelona,
- Stuiver M., Polach H.A. 1977. Reporting of 14C 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.

- Svetlik I., Jull A.J.T., Molnár M., Povinec P.P., Kolář T., Demján P., Pachnerova Brabcova K., Brychova V., Dreslerová D., Rybníček M., Simek P. 2019. The Best Possible Time Resolution: How Precise Could A Radiocarbon Dating Method Be? *Radiocarbon* 61(6):1729–1740.
- Tate M. J., Thomson M. L., Suraneni P., Salas A., Struble L. J., 2014. Carbonation of Dolomitic Type S Lime-Based Masonry Mortars. *Masonry 2014*, Toronto. ASTM Special Technical Publication.
- Toffolo M., 2018. Radiocarbon dating of anthropogenic carbonates using the thermal decomposition method. *MoDIM 2018. Mortar dating international meeting*. Bordeaux: Université Bordeaux Montaigne.
- Válek J., Kozlovcev P., Fialová A., Kotková K., Frankeová D. et al., 2022. Experimental evaluation of CO₂ residue in traditionally produced lime binders. (v recenzi)
- Zeman A., Válek J., Frolík J., Langrová A., Růžičková E., 2008. Petrographical and Mineralogical Characterisation of Mortars in Our Lady Church from Prague Castle. *Proc. of the 1st Historical mortars conference*. Lisbon: LNEC, 2008, s. 2401-2411.

Příloha 1 Formulář pro odběr vzorků z archeologizovaných staveb

Formulář odběru vzorku malty			číslo vzorku	
lokality	objekt	souřadnice	datum odběru	
místo odběru				
číslo sondy		číslo kontextu	pozn.	
popis kontextu				
základové zdivo				
nadzemní zdivo				
klenba				
konstrukce podlahy				
jiné				
trvalé vystavení podzemní vodě (pravděpodobnost)				
malá	střední	velká	jistota	
specifikace				
ložná malta				
omítka ext				
omítka int				
část konstrukce podlahy				
pochozí část podlahy				
jiné				
charakteristika (makroskopický popis malty)				
odběr				
autor				
foto místa odběru před				
foto místa odběru po				
množství				
archeologické datování				
doba římská	raný středověk	vrcholný středověk	raný novověk	recent

Příloha 2 Formulář pro odběr vzorků ze stojících staveb

Formulář odběru vzorku malty			číslo vzorku		
lokality	objekt	souřadnice		datum odběru	
místo odběru					
číslo sondy	ozn. vrstvy	ozn. místn.	pozn.		
popis konstrukce		skica			
zdivo					
klenba/strop					
konstrukce podlahy					
povrchová úprava a stratigrafie					
jiné					
pravděpodobnost vystavení degradačním vlivům zvýšená vlhkost, biologický růst, zvýšený obsah solí					
malá	střední	velká	jistota		
specifikace					
ložná malta					
omítka ext					
omítka int					
část konstrukce podlahy					
pochozí část podlahy					
jiné					
charakteristika (makroskopický popis malty)					
odběr					
autor					
foto místa odběru před					
foto místa odběru po					
množství					
Předpokládaná stavební etapa vzorkované konstrukce					
románská	gotická	renesanční	barokní	klasicistní a pozdnější	pozn.