



národní
úložiště
šedé
literatury

Památkový postup vzhled neměnicí metody odběru vzorku z objektů vysoké hodnoty

Vilém Bartůněk; Petr Hrubý; Marek Martinec; Jarmila Bíšková; Markéta Havlíková;
David Hons; Matěj Kmošek; Karel Malý; Jan Zavřel
2023

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-542008>

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

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

Datum stažení: 27.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Památkový postup vzhled neměnicí metody odběru vzorku z objektů vysoké hodnoty

Tento památkový postup vzniknul v rámci projektu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI II, Ministerstvo kultury ČR) č. DG20P02OVV007 s názvem „Pokročilé archeometrické metody získávání kvalitních dat k velkým souborům artefaktů“

Vilém Bartůněk, Petr Hrubý, Marek Martinec, Jarmila Bišková, Markéta Havlíková, David Hons,
Matěj Kmošek, Karel Malý, Jan Zavřel

Brno
2022

Oponentní posudek k památkovému postupu zpracovali:

Ing. Ivana Kopecká, Národní technické muzeum

Mgr. Ivan Berger, Národní zemědělské muzeum

1. Cíl památkového postupu

Památkový postup řeší odběr mikrovzorků z povrchu předmětů vysoké kulturní hodnoty, kdy celý proces odběru musí být maximálně šetrný, bez makroskopicky zaznamenanatelného vlivu na jejich vzhled.

Hlavním cílem je získání vzorků nesoucích co nejkomplexnější část povrchových informací při zachování vzhledu zkoumaných předmětů, což je doloženo fotodokumentací zkoumaných předmětů. Dle zákona č. 71/1994 Sb. jsou předměty kulturní hodnoty přírodniny nebo lidské výtvořiny nebo jejich soubory, které jsou významné pro historii, literaturu, umění, vědu nebo techniku a splňují kritéria obsažená v příloze č. 1 tohoto zákona. Tento památkový postup se zaměřuje především na odběr mikrovzorků z archeologických nálezů, s nimiž má řešitelský tým největší zkušenosti. Památkový postup byl testován také na malbách. Památkový postup může být vhodný i pro další skupiny předmětů kulturní hodnoty. Seznam předmětů kulturní hodnoty Dle zákona č. 71/1994 Sb. Přílohy č. 1, na které je možné „Památkový postup vzhled neměnicí metody odběru vzorku z objektů vysoké hodnoty“ použít je uveden v příloze č. 2.

Zásadní je výzkumná otázka, kterou si klademe před započítím odběru vzorků a zvážení možného rizika způsobeného odběrem. V případě, že není možné nebo je vysoce nepravděpodobné získání užitečných informací z povrchu předmětu, není vhodné odběr mikrovzorku provádět. Památkový postup je určen pro odběr vzorků z předmětů, kde existuje relevance mezi povrchovou informací zkoumaného předmětu a předmětem samotným. Nejcennější je tento památkový postup při zkoumání koroze předmětu, povrchových úprav a také předchozích restaurátorských zásahů. Pro aplikaci památkového postupu je nutné vyloučit, že stejné informace lze získat nedestruktivním způsobem (viz kap. 2.2.).

Památkový postup zahrnuje odběr vzorků ze skupin archeologických nálezů (viz Tabulka 1), jichž se týká jedna nebo více níže uvedených charakteristik:

1. Předměty, u nichž je zásadní zachování intaktního vzhledu z hlediska jejich hodnoty.
2. Předměty, které nemohou být pro účely (třeba i opakovaných) laboratorních analýz fyzicky zapůjčeny a je třeba odebrat vzorky tzv. pro budoucnost.
3. Předměty, které po exkavaci podléhají rychlé degradaci.
4. Předměty, s nimiž není možné relevantně manipulovat např. kvůli jejich nemovitě povaze nebo velkým rozměrům.

Aplikace památkového postupu vzhled neměnicí metody odběru vzorku z objektů vysoké hodnoty přispívá k záchraně, zachování a zhodnocení předmětů kulturního dědictví, protože:

1. jeho odběrem nedochází ke změně vzhledu předmětu (ochrana a zachování předmětu);
2. mikrovzorky mohou být opakovaně analyzovány a není nutné odebírat další vzorky (zhodnocení informačního potenciálu předmětu);
3. na základě výsledků prvotní analýzy mikrovzorku je možné nastavit nejvhodnější konzervátorský zásah pro konkrétní předmět (ochrana předmětu);
4. odběrem mikrovzorku z předmětu před konzervátorským zásahem jsou zajištěny cenné informace o korozních produktech předmětu, které konzervování ničí, ale mohou obsahovat např. organická rezidua (zhodnocení informačního potenciálu předmětu);
5. mikrovzorky lze odebrat i z nemovitostí, velkých předmětů nebo předmětů, které nejsou dostupné k zápůjčkám (zhodnocení informačního potenciálu předmětu).

2. Popis památkového postupu

Popis památkového postupu je rozdělen na základní zhodnocení jeho přínosu, charakterizaci postupu odběru vzorku a zhodnocení rizik odběru mikrovzorku z hlediska uchování intaktního vzhledu daného objektu. Primárně je postup vyvinut pro odběr vzorků z povrchu archeologických nálezů z barevných kovů (nástroje, šperky, mince), železa a keramiky.

2. 1. Přínos postupu a jeho výhody

Klady tohoto památkového postupu jsou: stabilita vzorku v čase, možnosti jeho dlouhodobé archivace, nízké náklady na materiál, uchování a dostupnost. Vhodný je zvláště pro analýzy povrchových úprav předmětů.

Kromě přínosu a výhod je třeba zmínit i nevýhody a limity postupu: mikrovzorek odebraný z povrchu charakterizuje jen tenkou povrchovou vrstvou, která má svá specifika (např. povrchové selektivní obohacení/ochuzení určitých prvků). Mikrovzorek nadhodnocuje přítomnost jednodušší mechanicky oddělitelných částic (např. povrchové nečistoty/úpravy) oproti těm přilnavějším (souvislý podklad).

2. 2. Popis postupu odběru vzorku

Jednotlivé kroky památkového postupu jsou znázorněny na schématu (Obr. 1). Po zvážení možného rizika postupu je dalším krokem posouzení možnosti získání užitečných informací z povrchu předmětu. V případě, že není možné nebo je vysoce nepravděpodobné získání nějaké užitečné informace z povrchu, není vhodné proceduru dále provádět. Dále je také vhodné posoudit, jestli lze provést nedestruktivní způsob průzkumu povrchu předmětu než odebrání mikrovzorku, například vhodná dostupná instrumentální skenovací analýza, jako je přenosná Ramanova nebo infračervená spektroskopie nebo přenosná rentgenová fluorescence. Všechny tři předběžné kroky je nutné posuzovat ve vzájemné provázanosti. Pokud je například zvýšené riziko poškození vzhledu předmětu a zároveň není příliš velká pravděpodobnost získání kvalitní informace, tak není vhodné postup riskovat. Stejně tak, pokud je možné získat informaci o stejné kvalitě pomocí nedestruktivních přenosných nebo dalších metod bez odebrání mikrovzorku, pak také postup nemá smysl provádět, i když v tomto případě je možné postupovat v následných krocích, kdy se nejprve provede nedestruktivní průzkum předmětu a po negativním vyhodnocení výsledků a po vyhodnocení rizika se provede odběr mikrovzorku.

Samotný odběr mikrovzorku probíhá s respektem k typu a tvaru předmětu. Nejprve je nutné vybrat odběrovou destičku. V zásadě je možné použít destičku pro odběr mikrovzorku z objektu kulturní hodnoty podle PUV 2021-39000. Jedná se o destičku podlouhlého nebo jinak vhodného tvaru, která může mít různé rozměry, podle potřeby. Její tvar a velikost jsou dány velikostí a tvarem povrchu zkoumaného předmětu, ale také celkovou plochou odebíraného povrchu vzorku. Destička může být z různých typů materiálů, ale musí být dostatečně tuhá tak, aby udržela tvar. Výhodné je využít 3D sken předmětu, protože umožňuje vytvořit destičku dle konkrétní morfologie artefaktu. Na destičku je nanášena lepidlá vrstva, sloužící k odebrání malého množství materiálu z povrchu zkoumaného objektu, a to pomocí fyzikálního nebo chemického působení lepidla (rozpuštění, narušování povrchu nebo leptání). Lepidlem může být jakákoliv vhodná lepidlá látka. Zejména je vhodná lepidlá uhlíková páska používaná pro elektronovou mikroskopii, která je oboustranně lepidlá a je snadné ji přichytit a zformovat na povrch odběrové destičky. V případě, že je pro následné analýzy důležitá přítomnost či obsah uhlíku, tak je možné použít i podobné pásy bez uhlíku, například měděné. Materiál destičky může být tuhý, pružný nebo plastický podle potřeby odběru a podle typu povrchu.

Dalším krokem je výběr místa odběru na povrchu předmětu. Výběr místa je potřeba provádět podle potřeby analýzy, ale také z pohledu možného rizika. Z principu metody lze odebírat i vzorky z jinak těžko dostupných míst, například z prohlubní nebo děr, i když odebraný materiál ponese pouze danou povrchovou informaci. Lze také pořídit dvoudimenzionální otisk chemického složení daného povrchu, který je důležitý pro zachování topologické informace.

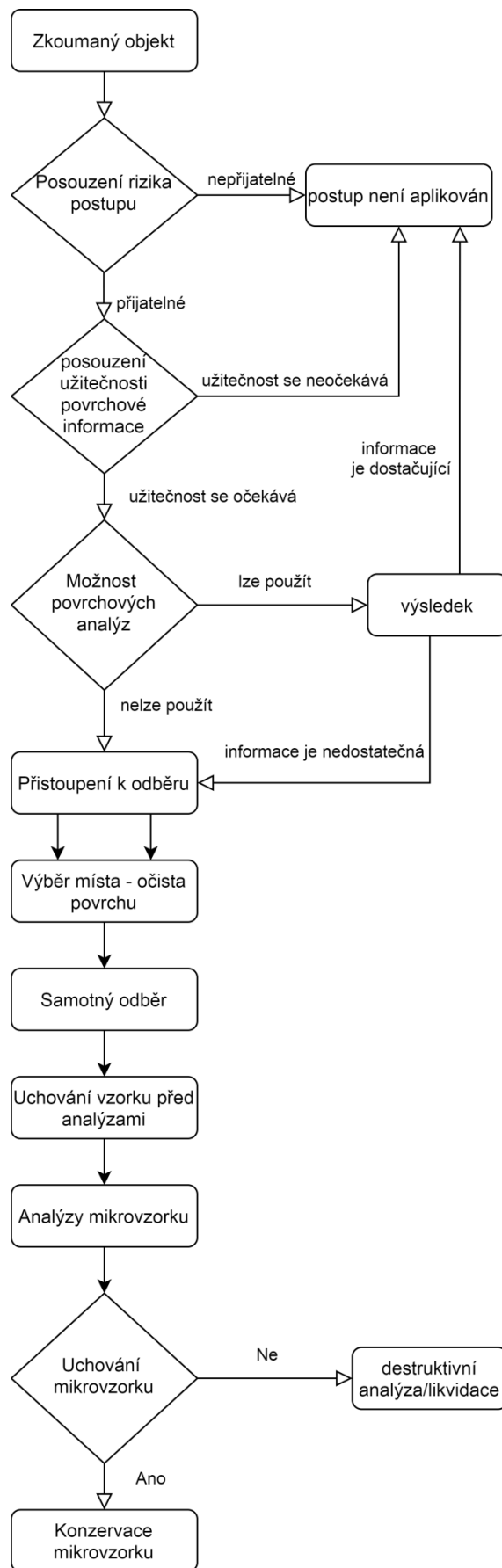
Před samotným odběrem je také vhodné posoudit čistotu a autenticitu povrchu předmětu a případně povrch očistit. Očistu provádíme způsobem, jaký je pro daný předmět vhodný, nejlépe přímo předepsaný konzervátorem. Po očištění povrchu lze odebrat vzorek tak, že na dané místo opatrně a lehce přitlačíme destičku s lepivým povrchem ve směru kolmém na povrch předmětu. Destičku poté odebereme tahem bez posunu po povrchu předmětu, aby zůstala zachována topologická informace otisknutá na destičku.

Po odběru je nutné mít na paměti, že odebraná informace ve formě látek ulpělých na povrchu destičky je převrácena vzhůru nohama a je také potenciálně citlivá na okolní prostředí a jeho korozní vlivy. Je tedy vhodné, podle typu analyzovaného materiálu, odebraný mikrovzorek v některých případech konzervovat. Navrhovaným postupem je uzavření mikrovzorku nalepeného druhou stranou na dno do nádoby, která je vyplněná inertním plynem, nejlépe argonem. Tato nádoba je buď neprůhledná, nebo je pak umístěna do temného prostoru a uchovávána o vhodné teplotě podle materiálu vzorku. Při volbě teploty je vhodné volit teploty nižší než pokojová ale nad bodem mrazu vody, protože nižší teplota umožní lepší konzervaci vzorků. Vždy je třeba zvažovat chemickou povahu vzorku, například vzorky zdiva obsahující hydráty není vhodné uchovávat v suché atmosféře.

Dalším logickým krokem je pak analýza odebraného mikrovzorku. Pro výběr analýz, zejména při větším množství vzorků lze použít předcházející „Metodiku předlaboratorní selekce vzorků pro analýzy z velkých souborů“ (Hrubý et al. 2021). Při volbě pořadí analýz je ale nutné mít na paměti, že každá analýza musí z principu, i když třeba zcela minimálně, ovlivnit informaci obsaženou ve vzorku, protože prostředek analýzy musí se vzorkem interagovat, aby byla informace ze vzorku extrahována. Míra ovlivnění informace závisí na použitých prostředcích. V praxi to znamená, že v první řadě použijeme nejméně interagující metody analýz, například pozorování vzorku ve viditelném spektru pod mikroskopem a poté postupně používáme metody využívající dalších prostředků, jako je infračervené záření způsobující ohřev, laserové záření, svazek elektronů nebo rentgenové záření. Volbu pořadí nelze přesně předepsat, protože bude záviset na povaze vzorku i na přesných parametrech použitých metod.

Přes ovlivnění informace ve vzorcích v předchozí fázi šlo do této doby o analýzy v podstatě nedestruktivní nebo o analýzy semidestruktivní. Po těchto analýzách lze vzorky zlikvidovat, konzervovat nebo analyzovat destruktivně. Konzervace mikrovzorků se nabízí pro jejich malou velikost, transportovatelnost a statut vzorků i možnosti dalších analýz později. Likvidace je možností při obrovském množství mikrovzorků nebo jejich zjevné bezcennosti. Destruktivní analýza může přinést cenné informace, například o přítomnosti stopového množství látek ve vzorku, které ale mohou být naprosto klíčové z hlediska určení například použití předmětu. Typickým příkladem je prokázání přítomnosti specifických barviv nebo látek obsažených v potravinách jako jsou mléko, med nebo pivo na keramických střepech nádob. Předpokladem je použití správného lepidla pásky - např. speciální pásku na SEM obsahující amorfni uhlík.

Uvedená metoda je také použitelná pro selektivní studium povrchu předmětu, které není třeba chránit, ale je zajímavé získat informaci omezenou na jejich povrch. Tato metoda pak umožní rychlý a relativně pohodlný přístup k získání této informace.



Obr. 1 Schéma památkového postupu.

Zhodnocení rizik postupu

V tabulce 1 uvádíme příklady použití památkového postupu na různých typech předmětů a povrchů, včetně relativního zhodnocení rizika poškození předmětu (malé-střední-velké). V tabulce nemůže být kompletní výčet a slouží pro orientační posouzení.

| Typ předmětu | Typ povrchu | Nebezpečí poškození |
|---|--|--|
| Předměty z drahých a barevných kovů | Drobný šperk a korozní produkty na jeho povrchu | Malé, metoda je přípustná |
| | Mince a korozní produkty na jejich povrchu | Malé, metoda je přípustná |
| Sklo | Sklo a jeho korozní produkty | Malé, metoda je přípustná |
| Keramika | Keramika s organickými rezidui | Malé, metoda je přípustná |
| | Keramika s polychromií nebo jinou malbou (grafitování, inkrustace) | Malé, metoda je přípustná |
| Stavební památka | Kámen | Malé, metoda je přípustná |
| | Zdivo, omítky, fresky, nástěnné malby | Malé, metoda je přípustná |
| Starožitný dřevěný nábytek a konstrukční dřeva | Email, další nátěr | Velké, metoda by neměla být aplikována nebo aplikována velmi opatrně |
| | Dřevo bez polychromie a jiné malby | Malé, metoda je přípustná, ale málo relevantní |
| | Dřevo s polychromií nebo jinou malbou | Velké, metoda musí být aplikována opatrně |

Tabulka 1 Příklady posouzení rizik.

3. Popis ověření Památkového postupu v praxi

Památkový postup vzhled neměnicí metody odběru vzorku z objektů vysoké hodnoty byl ověřen dvěma způsoby. První skupina vzorků byla podrobena odběru vzorku, byl kladen důraz na zdokumentování procesu odběru a doložení makroskopicky nezměněné podoby vzorku. Dále byl postup ověřen na středověkém mramorovém článku, kde je doložena nejen jeho nezměněná podoba, ale také výsledky analýz, které vzorek umožnil.

3.1. Dokumentace odběru vzorků

Tato podkapitola obsahuje fotodokumentaci k procesu odběru mikrovzorku a doložení makroskopicky nezměněné podoby vzorku.

Bronzová záušnice

Prvním testovaným předmětem na vzhled neměnicí podstatu tohoto památkového postupu byla bronzová záušnice.



Obr. 2 Povrch záušnice před odběrem mikrovzorku.

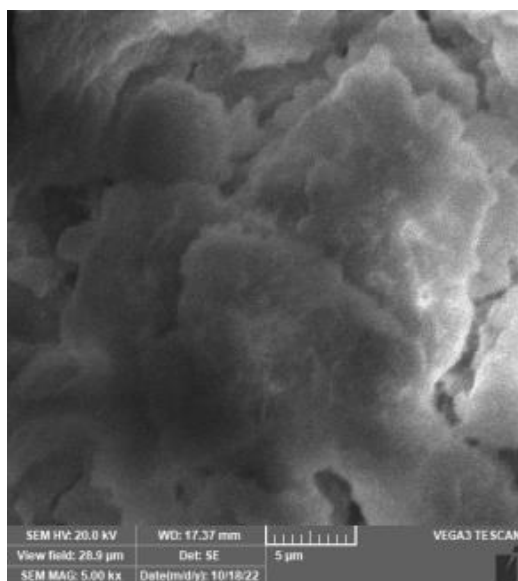


Obr. 3 Odběr mikrovzorku ze záušnice.

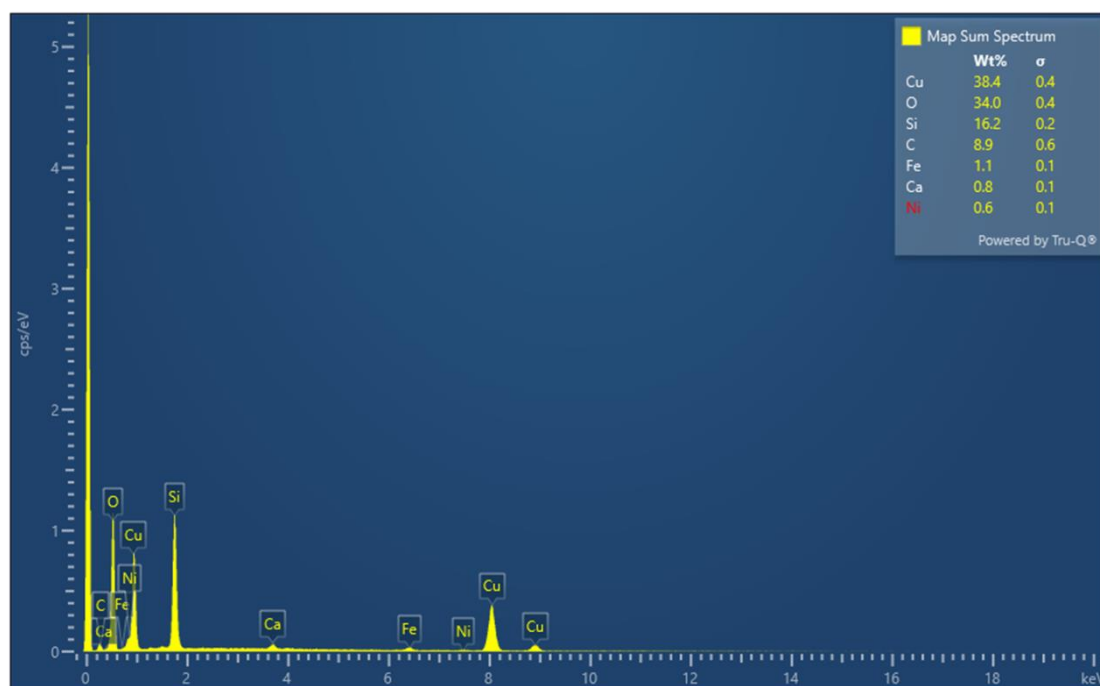


Obr. 4 Povrch záušnice po odběru mikrovzorku.

Bronzová záušnice nebyla odběrem poškozena. Odebraný mikrovzorek bylo možné analyzovat mikroskopickými metodami – zobrazeny jsou výsledky z pozorování pod elektronovým mikroskopem. Překvapivý byl malý obsah niklu, který záušnici předurčuje k dalšímu výzkumu, stajeně tak jako další předměty z nálezové situace. Také indikuje použití objemové metody (např. XRF) pro potvrzení pouze povrchové přítomnosti niklu.



Obr. 5 Mikromorfologie odebraného mikrovzorku záušnice, zobrazená pomocí SEM.



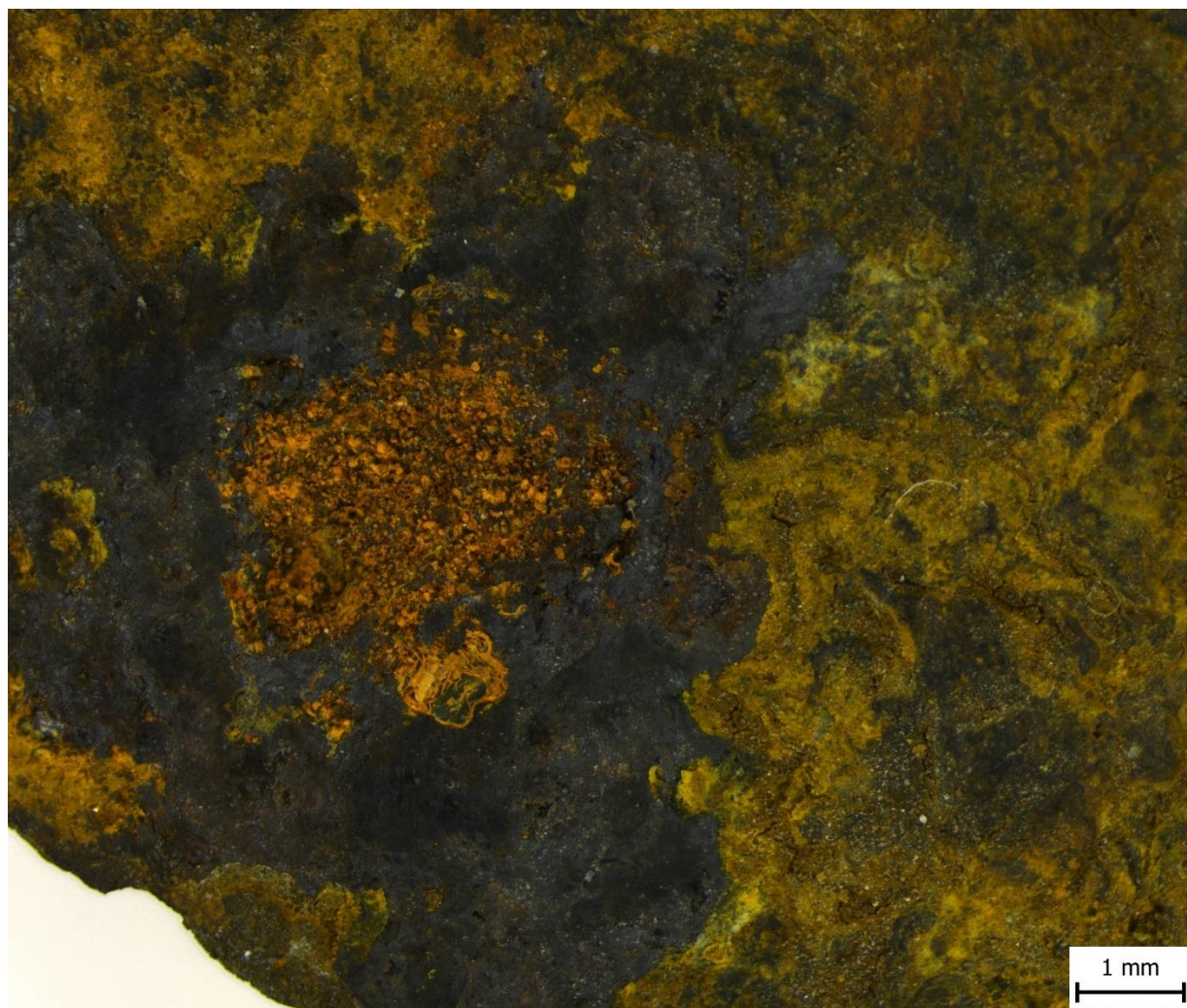
Obr. 6 Prvkové složení mikrovzorku záušnice změřeni pomocí EDS.

Kladívko

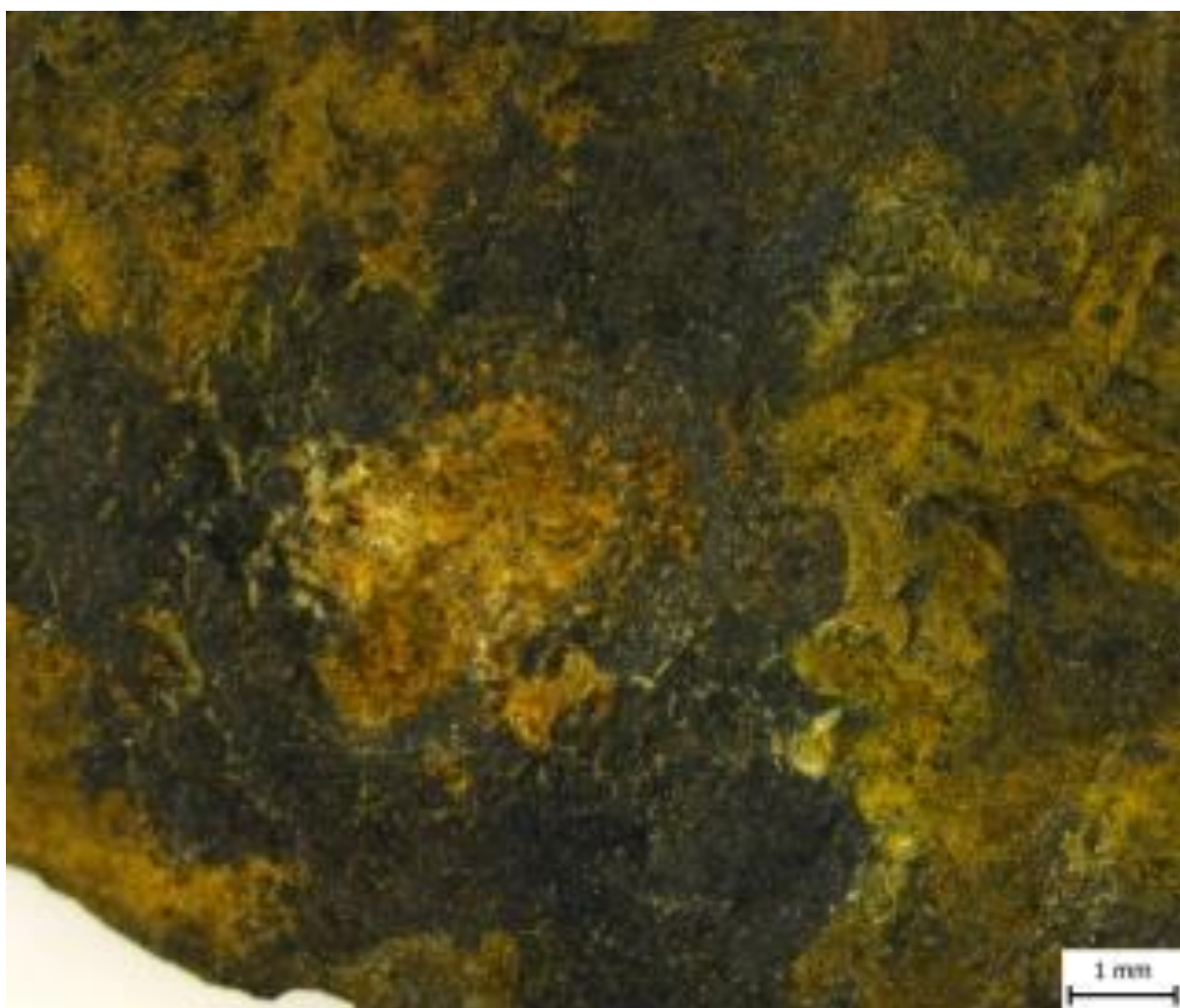
Druhým testovaným předmětem na vzhled neměnicí podstatu tohoto památkového postupu bylo středověké hornické kladívko z Kutné Hory. Kladívko bylo vyrobeno ze železa a bylo postiženo silnou korozí (oxohydroxidy Fe).



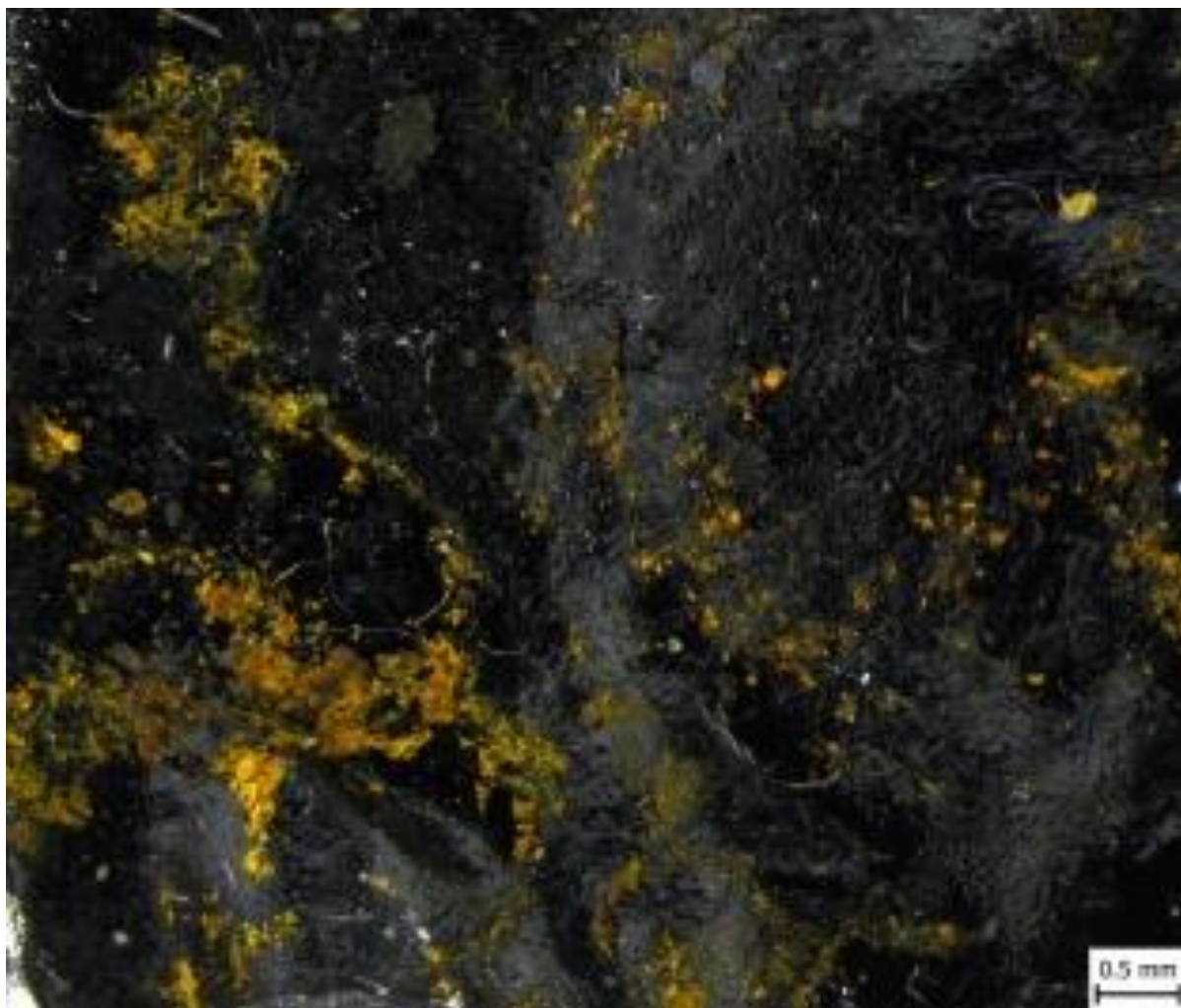
Obr. 7 Hornické kladívko.



Obr. 8 Místo odběru vzorku z kladívka před odběrem.



Obr. 9 Místo odběru vzorku z kladívka po odběru.



Obr. 10 Optická mikroskopie mikrovzorku kladívka.

Odběr vzorku páskou byl zcela bezproblémový: na pásce bylo značné množství oxidačních produktů Fe, vzhled kladívka není nijak viditelně po odběru změněn. Odebraný vzorek umožňuje zpracování formou elektronové mikroskopie s EDX analýzou, optickou mikroskopií, rentgenovou difrakční analýzou, Ramanovou spektroskopií ad. Tyto analýzy poskytnou informaci o složení povrchových korozních vrstev a obsahu nežádoucích (škodlivých) iontů v nich (typicky sírany, chloridy apod.) a tím umožní optimalizaci konzervátorského zásahu.

Mince

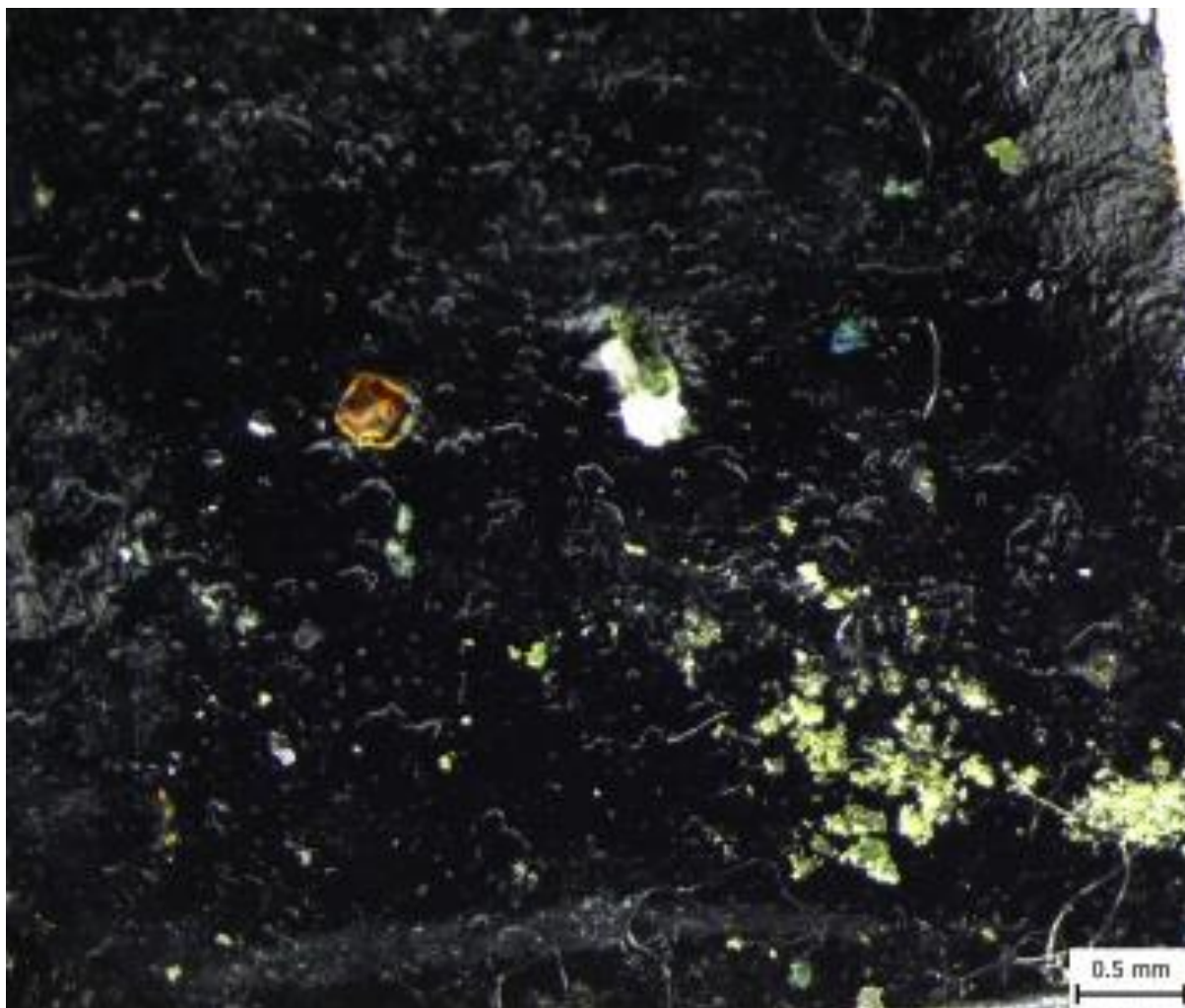
Třetím testovaným předmětem na vzhled neměnicí podstatu tohoto památkového postupu byla novověká československá mince z Cu slitiny, místy povrchová koroze (sekundární produkt s Cu) – vzorek byl použit jako modelový materiál pro předměty typu mincí (slitiny barevných kovů, příp. Ag).



Obr. 11 Místo odběru vzorku z mince před odběrem.



Obr. 12 Místo odběru vzorku z mince po odběru.



Obr. 13 Optická mikroskopie mikrovzorku mince.

Odběr páskou musel proběhnout opakovaně a s působením značné síly – jinak nebylo získáno dostatečné množství materiálu pro analýzu. Lze předpokládat, že při odběru z více korodované (tedy obvykle i starší) mince by odběr vzorku pomocí pásky byl snazší. Vzhled mince není odběrem makroskopicky a prakticky ani mikroskopicky změněn.

Odebraný vzorek umožňuje zpracování formou elektronové mikroskopie s EDX analýzou, optickou mikroskopií, Ramanovou spektroskopií, mikro FTIR spektroskopií apod. Tyto analýzy poskytnou informaci o složení korozních produktů a tím připraví podmínky pro optimální konzervátorské ošetření tohoto typu předmětů. Zároveň jsou získány orientační údaje o složení vlastní mince (kovu).

Žeton

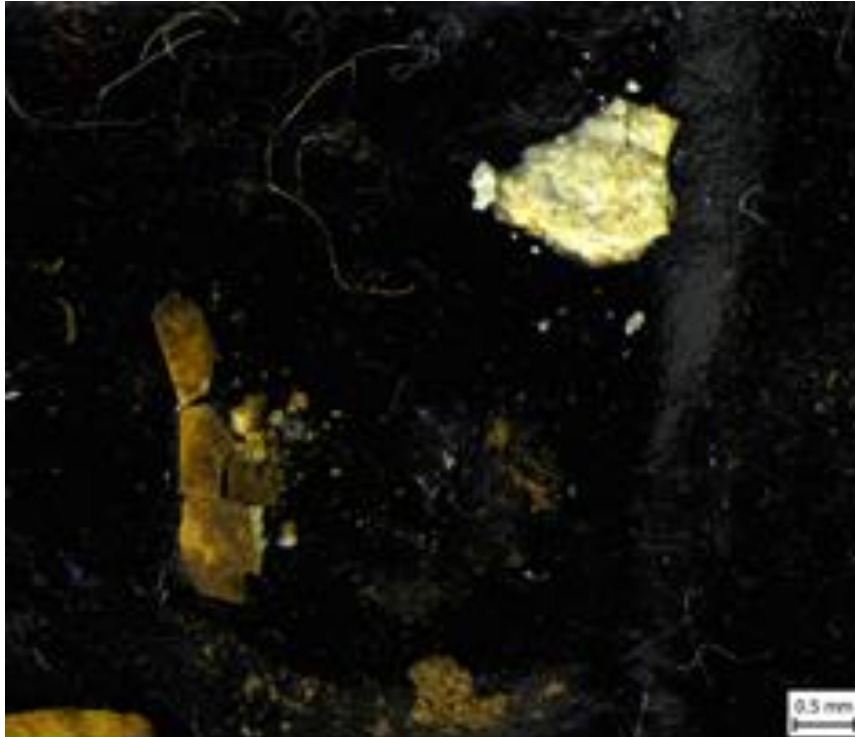
Čtvrtým testovaným předmětem na vzhled neměnicí podstatu tohoto památkového postupu (pravděpodobně) hrací středověký žeton ze Štěpánova nad Svratkou. Byl vyroben z olova a nesl vrstvu korozních produktů.



Obr. 14 Místo odběru vzorku z žetonu před odběrem.



Obr. 15 Místo odběru vzorku z žetonu po odběru.



Obr. 16 Optická mikroskopie mikrovzorku žetonu.

Odběr páskou byl do určité míry problematický – z plochých částí vzorku se nepovedlo ani po opakovaných pokusech a za použití značné síly získat přiměřené množství materiálu k analýze. Na pásku byl vzorek odebrán až při pokusech o odběr na hranách (okrajích) žetonu. V jednom případě došlo na hraně k odloupení vrstvy korozních produktů (pravděpodobně PbCO_3) až na kov a místo odběru je tedy i makroskopicky patrné, byť má minimální velikost (0,1 mm). Na jiných místech (hranách) bylo však získáno malé množství vzorku i bez toho, že by odběrové místo bylo následně makroskopicky patrné. Při odběru je tedy třeba dbát zvýšené pozornosti při výběru místa a upravovat intenzitu přítlaku odběrné pásky.

Odebraný vzorek umožňuje zpracování formou elektronové mikroskopie s EDX analýzou, optickou mikroskopií, Ramanovou spektroskopií, mikro FTIR spektroskopií apod. Informace o korozních produktech umožní optimální průběh následného konzervátorského zásahu a přinesou i předběžné informace o složení vlastního žetonu.

3.2. Popis postupu odběru vzorku na příkladu středověkého mramorového článku

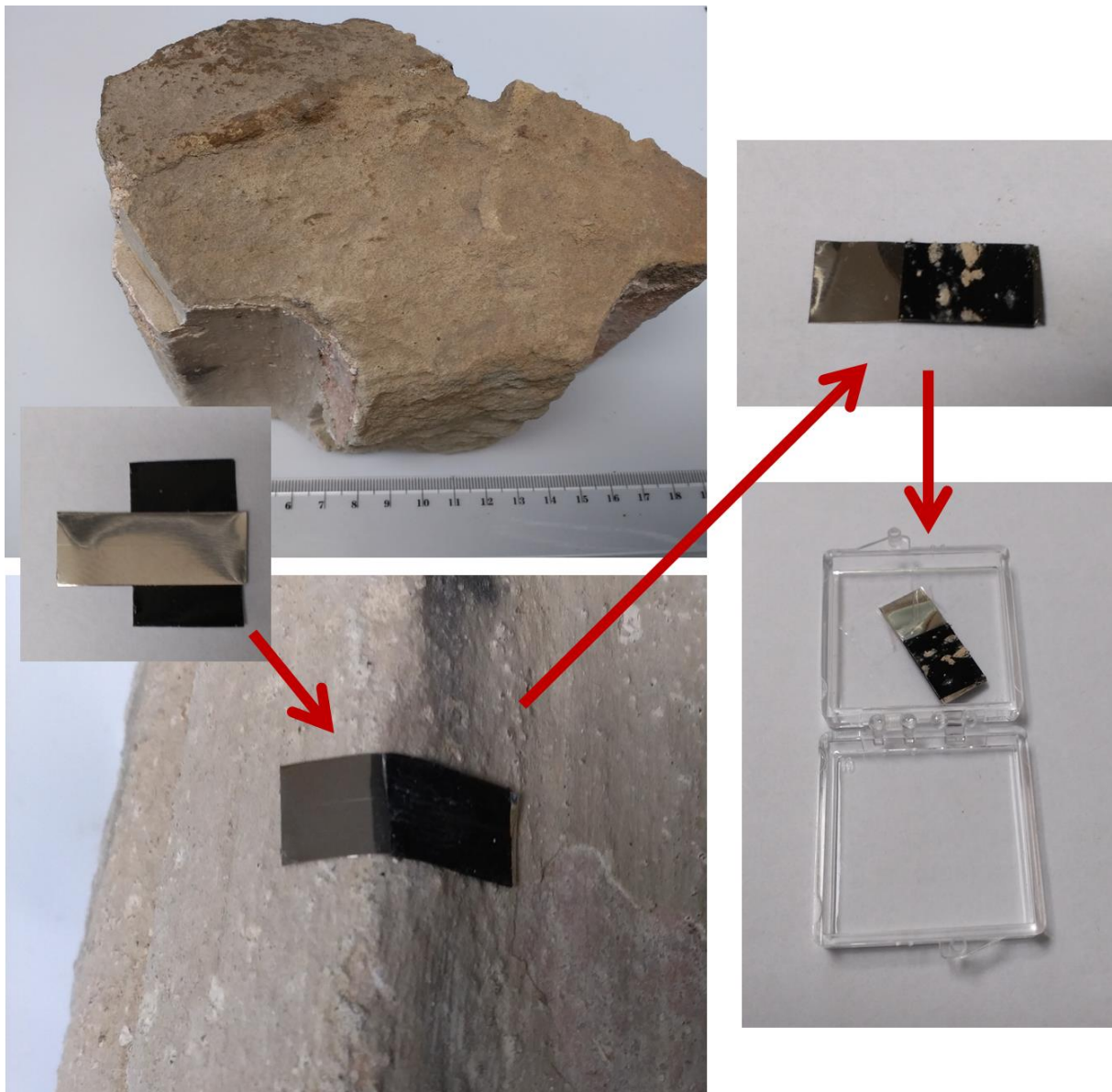
Studovaným předmětem je středověký mramorový stavební článek ze zámku Žďár nad Sázavou datovaný z poloviny 13. století, který byl umístěn v depozitáři Muzea Vysočiny, Jihlava bez popsané podrobnější nálezové situace. Pro demonstraci postupu byl vybrán, protože se jedná o relativně velký objekt, který není možné podrobit kvůli velikosti běžným instrumentálním analýzám, jako je prášková rentgenová difrakce, elektronová mikroskopie nebo Ramanova spektroskopie. Vzhledem k tomu, že jde o demonstraci metody, není nutné uvažovat možnosti jako je odebrání vzorku standardním způsobem nebo použití přenosných metod analýzy.



Obr 17. Studovaný objekt a místo původu (současný stav)

Odběr mikrovzorku ze zkoumaného objektu

Mikrovzorek byl odebrán následujícím způsobem. Nejprve byla připravena páska z ohebné niklové magnetické slitiny. Magnetické vlastnosti podkladu mohou být výhodné při manipulaci se vzorkem pomocí feromagnetické laboratorní kopisty. Na podklad byla oboustranně přilepena komerčně dostupná samolepící uhlíková páska, používaná pro elektronovou mikroskopii. Vzniklý objekt byl poté přiložen na zkoumané místo studovaného stavebního článku. Po odebrání obsahoval vzorek malé množství materiálu z povrchu. Poté byl vzorek umístěn do plastové nádobky a přilepen k její stěně stranou opačnou ke straně odběru. Vzhled studovaného objektu nebyl změněn. Celý proces je naznačen a dokumentován na Obr. 18.



Obr 18. Příklad odběru mikrovzorku pomocí uhlíkové pásky na ohebné niklové destičce. Místo odběru je plocha pod konvexním tvarem na objektu, jinak těžko dostupná pro přístrojovou analýzu

Metody studia mikrovzorku

Pro studium vzorku bylo vybráno několik laboratorních přístupů, mezi nimi i ty které by nebylo možné použít na samotném objektu kvůli jeho velikosti. Cílem analýz bylo zjistit složení povrchové vrstvy na objektu v místě odebrání. Je zřejmé, že pro více dat je vhodné odebrat více vzorků z míst vybraných podle jejich zajímavosti, odlišnosti nebo naopak reprezentativnosti a vzhledem k povaze postupu i z míst nedostupných pro jiné analýzy jako jsou prohlubně nebo záhyby.

Použité metody byly:

Rentgenová difrakční analýza - XRD

Skenovací elektronová mikroskopie - energiově disperzní spektroskopie - SEM-EDS

Vibrační spektroskopie - Infračervená spektroskopie - IR -ATR

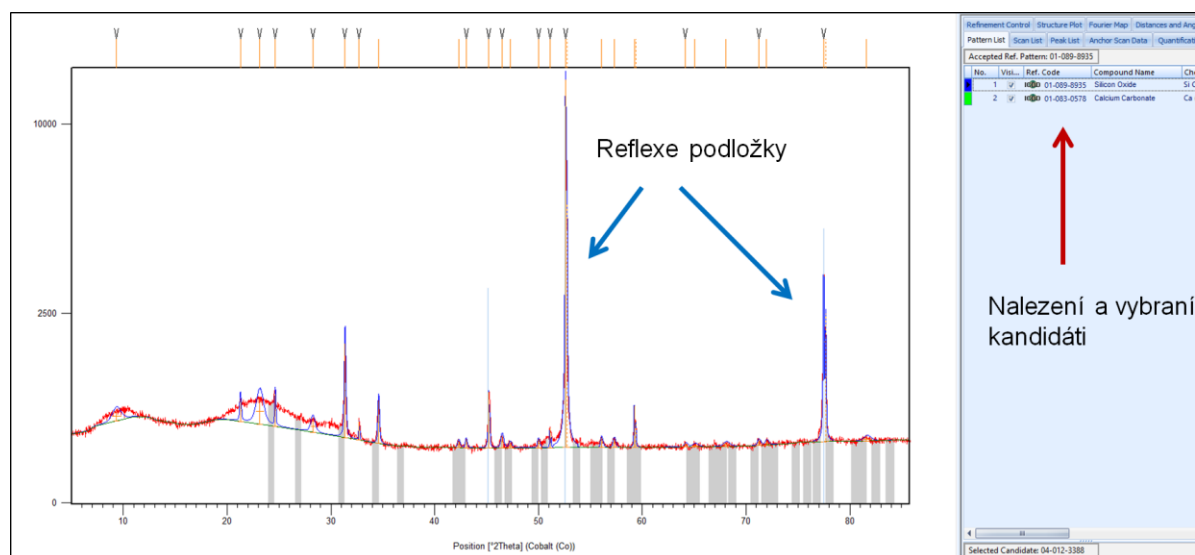
Optická mikroskopie - OM

Obecný postup při analýzách byl takový, že vzorek byl vyňat z plastové nádoby, kde byl uchovávan pomocí pinzety a umístěn do analytického prostoru. V případě XRD byl vzorek umístěn na křemenou podložku (orientovaný SiO₂), v případě SEM-EDS na hliníkový držák, v případě IR - ATR přitisknut bez poškození na diamantový krystal a v případě OM umístěn na podložku mikroskopu. Po měření byl vzorek opět umístěn do nádoby tak, aby se neovzorkovanou stranou přilepil na její stěnu a tím mohl být přenášen v jakékoliv poloze bez obav z kontaminace zkoumaného povrchu.

Výsledky analýz

Rentgenová difrakční analýza

Vzorek byl měřen bez další úpravy na přístroji 2D PHASER s Bragg–Brentano geometrií CuK α radiací v rozmezí úhlů 5-85 °2 θ a krokem 0,02° a dobou na krok 0,5 s. Čas měření byl asi půl hodiny. Výsledná data byla zpracována pomocí programu X'Pert High Score a pomocí databáze byly automaticky identifikovány hlavní přítomné fáze jako křemen a uhličitan vápenatý. Fázové složení vzorku tedy vcelku odpovídá očekávání od povrchu stavebního prvku. Difraktogram včetně nalezených fází je na Obr. 19.

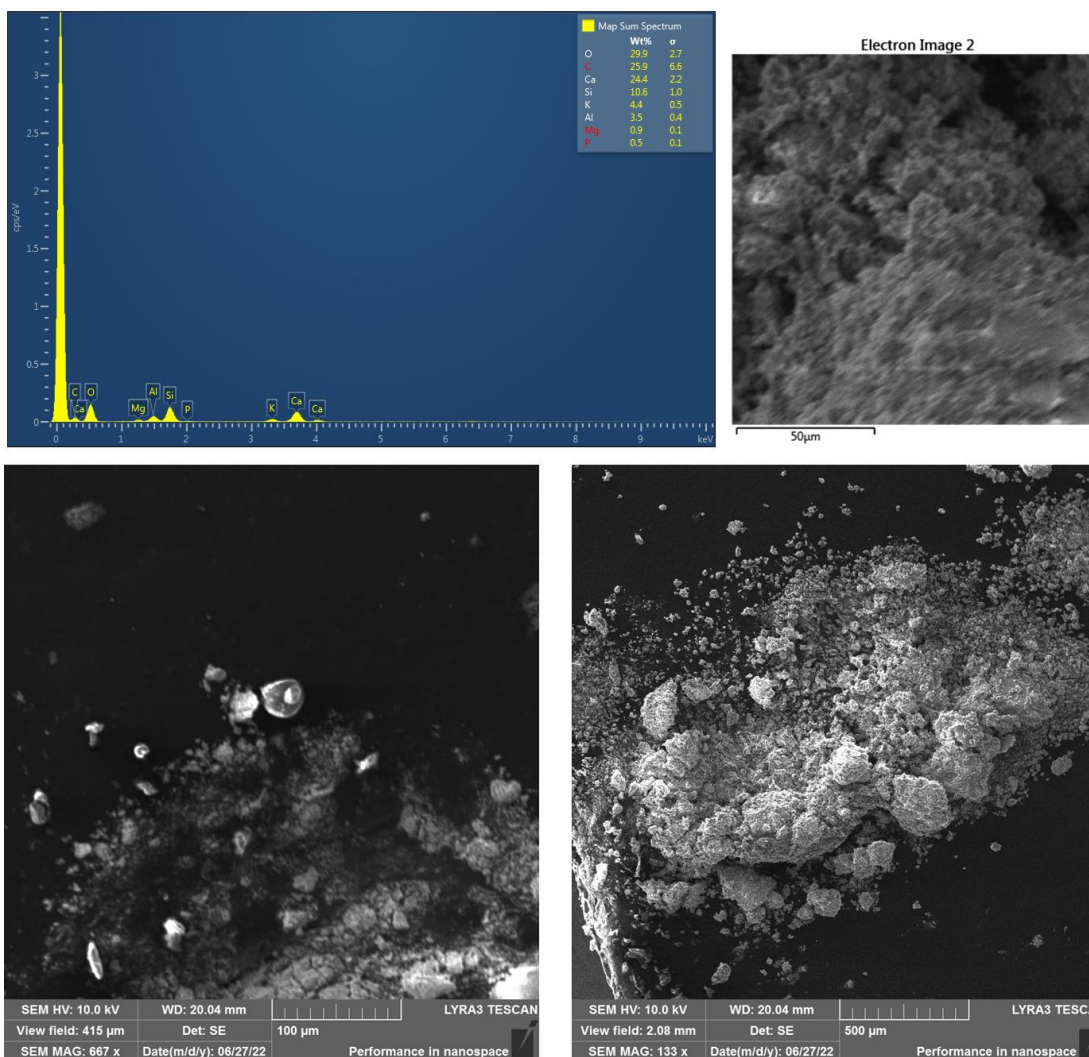


Obr. 19 Difraktogram včetně nalezených fází

Skenovací elektronová mikroskopie - energiově disperzní spektroskopie

SEM-EDS bylo použito pro potvrzení dat z XRD a pro získání dalších informací o objektu. SEM byla provedena na mikroskopu TESCAN VEGA 3 LMU. Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie EDS analýzy byly provedeny pomocí EDS analyzátoru INCA 350 OXFORD Instruments. Pro získání co nejlepších dat a hlavně vysoce kvalitních fotografií je vhodné elektricky nevodivé vzorky naprášit tenkou homogenní vrstvou vodivého povlaku ve speciálním zařízení. Obvykle se používá zlato nebo jiný vodivý ušlechtilý kov, je ale možné také použít uhlík. V tomto případě nebylo k přípravě povlaku přikročeno, protože je vzorek dostatečně malý a při měření malých mikroobjektů je náboj vzorku sveden do okolní uhlíkové pásky, případně lze měřit okraj nevodivého mikroobjektu na vzorku.

Nejužitečnější bylo získání informací o prvkovém složení z namapované malé oblasti vzorku. Je třeba si ale uvědomit, že jde o malý vzorek i v rámci odebraného mikrovzorku, proto je vhodné v praxi měření opakovat na více místech, což bylo v tomto případě provedeno s podobným výsledkem.

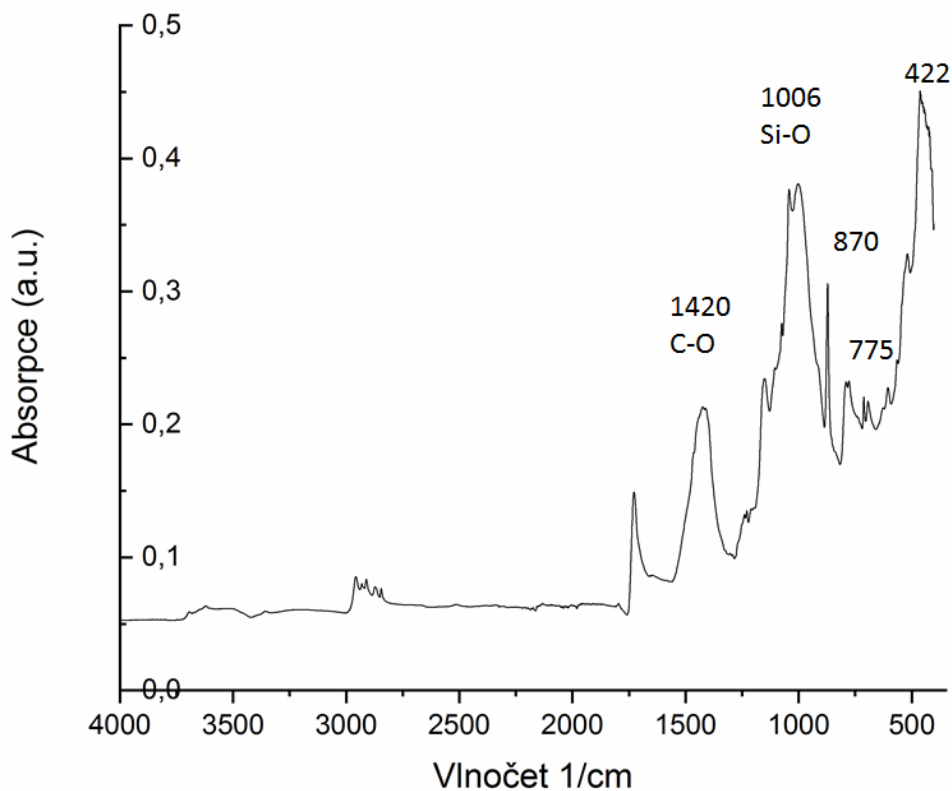


Obr. 20 Nahoře EDS spektrum vzorku získané skenováním povrchu namapovaného na obrázku vpravo od spektra, dole fotografie morfologie vzorku

EDS spektrum vzorku ukazuje Obr. 20. Vzorek obsahoval podle předpokladu značné množství kyslíku, vápníku, křemíku a také určité množství hliníku a draslíku, menší pak množství hořčíku a fosforu. Uhlík, kterého vzorek obsahoval asi 25 % je patrně složkou uhličitánů a ne součástí uhlíkové pásky, protože namapovaný mikroobjekt jí neobsahoval. Celkové složení vzorku odpovídá předpokládanému vápennému nátěru (hydroxid vápenatý přecházející v uhličitán vápenatý) s příměsí silikátů.

Vibrační spektroskopie - Infračervená spektroskopie

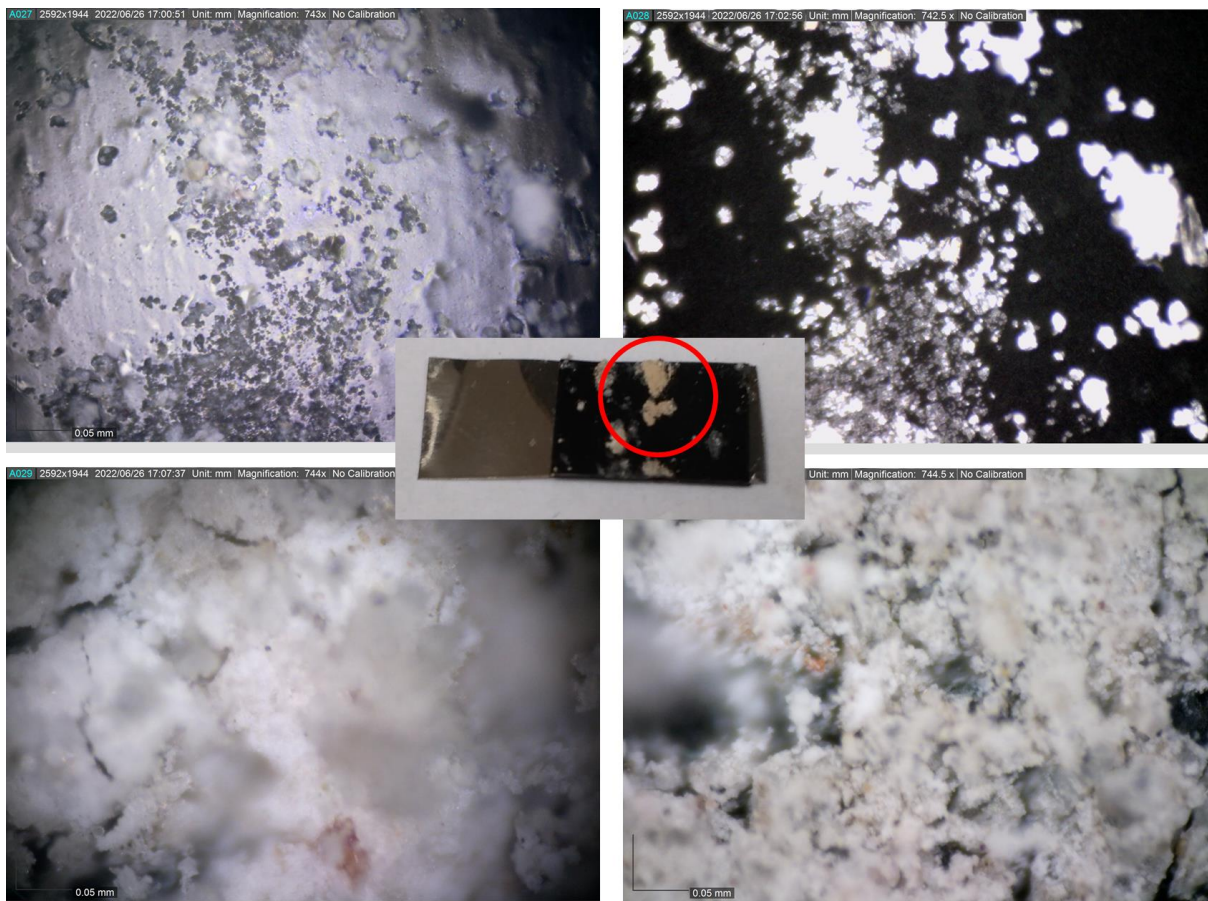
Měření infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FT-IR) bylo provedeno na spektrometru iS50R FTIR (Thermo Scientific, USA). Měření bylo provedeno diamantovým ATR krystalem, DLaTGS detektorem v rozsahu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ při rozlišení 4 cm^{-1} . Infračervené spektrum naměřené na vzorku je na Obr. 21. Většina pásů byla identifikována jako specifické vibrace patřící vazbám Si-O a C-O potvrzující zjištění z práškové rentgenové difrakce, že se jedná hlavně o směs křemene s karbonáty. Jedná se o typické spektrum stavebních materiálů založených na typických stavebních hmotách jako je vápno a písek (França et. al.)



Obr. 21 Infračervené spektrum vzorku měřené metodou ATR.

Optická mikroskopie

Význam optické mikroskopie je především v zobrazení reálné barevnosti, což ji odlišuje od elektronové mikroskopie, kde jsou získané fotografie ve stupních šedi. Na Obr 22. jsou vidět malá červená místa, která mohou značit přítomnost železitých sloučenin. Na tyto cíle je možné zaměřit například Ramanovu spektroskopii a zjistit jejich složení, což se v tomto konkrétním případě nepodařilo kvůli vysoké fluorescenci vzorku. Použitý optický mikroskop, kterým byly vytvořeny fotografie na Obr. 7 byl Dino Capture 2.0 a Pro Ramanovu spektroskopii byl použit Ramanův mikroskop inVia v geometrii zpětného rozptylu s CCD detektorem. K měření byl použit DPSS laser (532 nm, 50 mW) s aplikovaným výkonem 5 mW a objektivem s 20x zvětšením.



Obr. 22 Fotografie mikrovzorku pořízené pomocí optické mikroskopie s velkým zvětšením (744x).

4. Celkový přínos památkového postupu

Památkový postup má základní přednost v možnosti studovat povrch velmi cenných nebo jinak nedostupných míst na studovaném objektu kulturního dědictví. Lze takto studovat vnitřky záhybů nebo dutin kam by nebylo možné aplikovat přenosné nedestruktivní metody analýzy a dále také studovat odebraný mikrovzorek pomocí různých, pro větší objekt nepoužitelných, metod. Možnost konečné destruktivní analýzy odebraného mikrovzorku je další výhodou postupu. Přínosem je tedy jeho využitelnost pro širokou badatelskou, ochrannou ale i komerční sféru, mající zájem o informace o cenném objektu získané bez poškození jeho vzhledu. Postup lze uplatnit jako primární i sekundární, doplňující přístup ke studiu daného objektu podle cílů výzkumu a povaze objektu jako takového.

5. Návrh konkrétních uživatelů výsledku

Předkládaný památkový postup je určen pro oblast památkové péče, která využívá výsledků materiálových analýz hmotných objektů kulturního dědictví a archeologických nálezů k nim patřících. Tento památkový postup by měl přispět: (1) k získání informací o zkoumaném objektu vedoucích k poznání jeho původu a účelu nebo dalším informacím například o použitých materiálech, popřípadě postupech; (2) k získání mikrovzorku z cenného objektu, který je možné archivovat v neměnném stavu; (3) k získání mikrovzorku z cenného objektu, přičemž vzhled cenného objektu nebude užitým postupem pozměněn.

Uživateli tohoto památkového postupu mohou být pracovníci památkové péče, pracovníci muzeí a galerií, archeologové a pracovníci zabývající se archeometrií a příslušnými analýzami. Dalšími uživateli mohou být kunsthistorikové, lidé zabývající se potvrzováním pravosti předmětů kulturního dědictví a restaurátoři.

6. Seznam použité literatury

Hrubý, P., Malý, K., Bíšková, J., Gašpar, A., Havlíková, M., Hons, D., Kapusta, J., Kmošek, M., Bartůněk, V., Zavřel, J. (2021). Metodika předlaboratorní selekce vzorků pro analýzy z velkých souborů. Brno.

França, Sâmara & Magalhaes, Luciano & Carvalho, Maria & Bezerra, Augusto. (2019). Alkaline activation of high-calcium ash and iron ore tailings and their recycling potential in building materials. 10.1590/s1678-86212019000300327.

7. Seznam publikací – výstupů z originální práce

Bartůněk V., Lojka M., Hrubý P., Danielisová A., Jankovský O. Non-destructive Microsampling by Surface Exfoliation in Geology and Archaeology. (2021) International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 21 (1.1), pp. 73 - 82
DOI: 10.5593/sgem2021/1.1/s01.013

Bartůněk, V.; Varadzin, L.; Zavřel, J. Carbon tape microsampling for non-destructive analyses of artefacts. (2018) Archaeological and Anthropological Sciences, vol. 10, pp 2173-2177.

Hrubý, P., Malý, K., Bíšková, J., Gašpar, A., Havlíková, M., Hons, D., Kapusta, J., Kmošek, M., Bartůněk, V., Zavřel, J. (2021): Metodika předlaboratorní selekce vzorků pro analýzy z velkých souborů. Brno.

PUV 2021-39000, Destička pro odběr mikrovzorku z objektu kulturní hodnoty.